

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE
VERTEDERO DE RSU MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA POR:**



OSCAR PRIMO MARTÍNEZ

Directoras de tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. María José Rivero Martínez

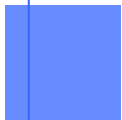
Septiembre 2008



1.



Introducción



CAPÍTULO 1.

Introducción

“Hasta el más largo viaje comienza con un pequeño paso”

Confucio

CONTENIDO

1.1. INGENIERÍA QUÍMICA SOSTENIBLE.....	5
1.1.1. Desarrollo sostenible	5
1.1.2. “Green chemistry”	7
1.2. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS.....	9
1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs).....	12
1.3.1. Revisión de los diferentes tipos de POAs	15
1.3.1.1. Fotólisis	
1.3.1.2. POAs basados en el empleo de ozono	
1.3.1.3. POAs basados en el empleo de peróxido de hidrógeno	
1.3.1.4. POAs en condiciones de operación severas	
1.3.1.5. Fotocatálisis heterogénea	
1.3.1.6. Oxidación electroquímica	
1.3.1.7. Oxidación mediante ultrasonidos	
1.3.1.8. Oxidación mediante radiaciones electromagnéticas de alta frecuencia	
1.3.2. Consideraciones sobre el rango de aplicación de los POAs	20
1.3.3. POAs como “green processes”	21
1.3.4. Combinación de POAs y tratamientos biológicos	22
1.4. PROCESO UV/H ₂ O ₂	24
1.4.1. Fundamentos	24
1.4.2. Parámetros que influyen en el proceso	24
1.4.3. Ventajas e inconvenientes	25
1.4.4. Aplicaciones. Estado del arte	26
1.5. PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON.....	28
1.5.1. Fundamentos	28
1.5.2. Parámetros que influyen en el proceso	29
1.5.3. Ventajas e inconvenientes	30
1.5.4. Aplicaciones. Estado del arte	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

1.1. INGENIERÍA QUÍMICA SOSTENIBLE

1.1.1. DESARROLLO SOSTENIBLE

La mayoría de los procesos y desarrollos tecnológicos actuales siguen siendo aún perjudiciales para el medioambiente, están marcadamente orientados al crecimiento económico, y además son vulnerables a las necesidades y los cambios sociales, especialmente a las regulaciones y normativas. En los últimos años ha aumentado la percepción de que la sociedad actual, y la industria química en particular, debe ser sostenible.

A principios de la década de los 60 comenzó a tomarse en consideración el efecto que la actividad humana tiene en el medioambiente, y que el rápido crecimiento económico de las sociedades más ricas podía impedir el desarrollo de las sociedades más pobres. Este contexto invitó a la discusión acerca de que tipo de desarrollo podría favorecer el crecimiento económico, a la vez que favorecer el desarrollo social manteniendo un balance equilibrado con la naturaleza [Aldaco, 2005]. Este concepto fue definido como desarrollo sostenible en el informe de la ONU “Nuestro futuro común”, también conocido como informe Brundtland [*World Comision on Environment and Development, 1987*]. Desde ese momento, la idea de sostenibilidad ha crecido y adquirido una importancia universal, convirtiéndose en referencia de las actuales y futuras políticas en materia ambiental y económica.

En este mismo informe, se define el desarrollo sostenible como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cumplir con sus propias necesidades. Este concepto se basa en tres pilares básicos interrelacionados: desarrollo económico, desarrollo social y protección del medioambiente (Figura 1.1).

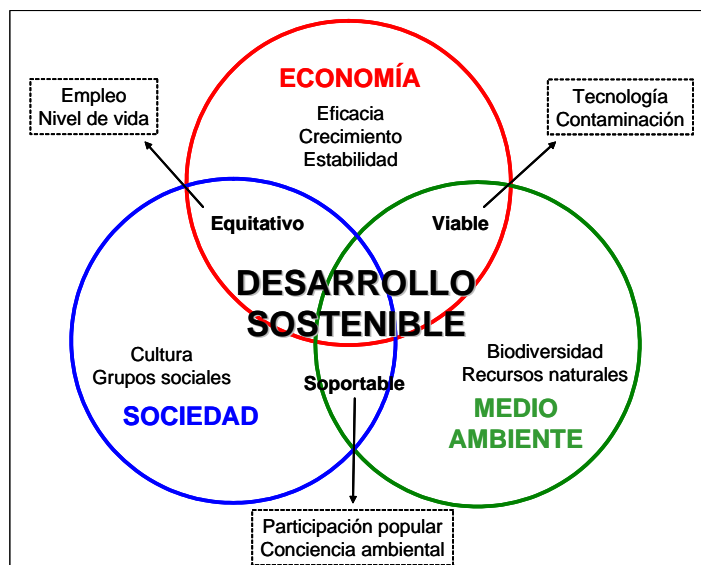


Figura 1.1. Esquema de inter-relaciones del desarrollo sostenible.

Para abordar los desafíos que presenta el desarrollo sostenible es necesario un nuevo enfoque, incluyendo nuevas tecnologías y nuevos modos de uso de las mismas. Se trata de un cambio para la sociedad en su conjunto, para la industria y para la ciencia y la ingeniería en particular [Vanselaar, 2003]. En este nuevo enfoque, la ingeniería química juega un papel fundamental debido a dos razones: (i) la industria química contribuye ampliamente al desarrollo económico y sus productos son absolutamente necesarios en la vida moderna, así, el desarrollo social está estrechamente relacionado con la industria de procesos químicos y viceversa y, (ii) la mayor parte de los problemas ambientales pueden relacionarse directamente con las operaciones llevadas a cabo en los procesos químicos, con el uso de productos químicos y la generación de corrientes residuales. El tratamiento de estas corrientes contaminantes y el análisis de cómo evitar su generación encaja también perfectamente en el campo de la ingeniería química [Aldaco, 2005].

Por tanto, los cambios en la industria química ante los retos planteados por el desarrollo sostenible se pueden resumir en tres puntos básicos: (i) desarrollar compuestos y materiales para nuevos productos y actividades sostenibles, (ii) favorecer el desarrollo pero de una manera sostenible, lo que implica una reducción drástica del uso de recursos en la producción y aplicación de productos y, (iii) desarrollar productos y procesos adecuados a los mercados y condiciones de los países en desarrollo, que contribuya a la generación de riqueza y bienestar [Vanselaar, 2003].

En este marco y con el objetivo de atender las demandas de la sociedad de generar cada día productos y tecnologías mejores y más sostenibles, el Consejo Europeo de la Industria Química impulsó la Plataforma Tecnológica Europea de Química Sostenible (SusChem), una iniciativa que tiene por objeto identificar las líneas de investigación química en Europa de cara a fortalecer su competitividad y atender las necesidades de los ciudadanos. En el caso de España, y como ha ocurrido en otros países, se ha creado una plataforma espejo de la europea, la cual integra al sector empresarial y a más de 230 organismos e instituciones dedicados a la investigación, con el objetivo de impulsar el crecimiento de la ciencia química y su industria a través de la innovación y en un marco de sostenibilidad [www.pte-quimicasostenible.org].

1.1.2. “GREEN CHEMISTRY”

Como respuesta de la industria química a la relación, a menudo percibida por la sociedad, entre química y contaminación por un lado, y a la irrupción del concepto de desarrollo sostenible en el panorama internacional por otro, un fuerte desarrollo en el área conocida como “*green chemistry*” (o procesos más limpios) ha tenido lugar a partir de la década de los 90. La “*química verde*” consiste en la reducción y eliminación del uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, producción y aplicación de productos o procesos químicos, reduciendo de esta forma la contaminación y el riesgo para seres humanos y medioambiente [*Anastas y Warner, 1998*]. Se trata en definitiva de cómo lograr un desarrollo sostenible en el marco de la ingeniería química a través de la ciencia y la tecnología.

En este contexto, *Anastas y Warner (1998)* postularon los doce principios de la química sostenible, conocidos como “*The twelve Green Chemistry Principles*” cuya aplicación pretende ser la base para la consecución de una industria química sostenible:

1. *Prevention* - Es mejor prevenir la generación de residuos que tratarlos o limpiar tras su formación.
2. *Atom economy* - Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.

3. *Less hazardous chemical syntheses* - En la medida en que sea posible, se deben diseñar metodologías para el uso y la generación de sustancias con escasa o nula toxicidad para seres humanos y medioambiente.
4. *Designing safer chemicals* - Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una reducida toxicidad.
5. *Safer solvents and auxiliaries* - El empleo de sustancias auxiliares debe tratar de ser el mínimo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.
6. *Design for energy efficiency* - Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos, además de tratar de ser minimizadas. Los procesos deben ser llevados a cabo a temperatura y presión ambiente.
7. *Use of renewable feedstocks* - Las materias primas empleadas deben ser renovables y no extingüibles, siempre que esto resulte posible técnica y económicamente hablando.
8. *Reduce derivatives* - La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en la medida de lo posible.
9. *Catalysis* - Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. *Design for degradation* - Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su vida útil, no persistan en el medioambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.
11. *Real-time analysis for pollution prevention* - Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el seguimiento en tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. *Inherently safer chemistry for accident prevention* - Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo emisiones, explosiones e incendios.

Estos principios deben ser considerados de una forma conjunta y aceptados de manera global en el diseño de procesos, ya que suponen las bases de la prevención de la contaminación a través del desarrollo de procesos más eficaces y más limpios [Muñoz, 2006].

1.2. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS

Según datos de la Organización Mundial de la Salud, 1,1 billones de personas no tienen acceso al agua para usos domésticos. Además, dos millones de personas mueren al año a causa de la falta de agua potable o por deficiencias sanitarias y de higiene, a parte de otras muchas que sufren enfermedades relacionadas con el inapropiado suministro de agua [WHO, 2007].

Hoy en día, existe una enorme discusión sobre si realmente existe escasez de agua, en el sentido físico, o por el contrario, se trata de un problema relacionado con su mal uso y gestión [Rijsberman, 2006]. El incremento de la población, el alto nivel de vida y la industrialización a nivel mundial han dado paso a una mayor generación de residuos y un mayor nivel de contaminación de los recursos acuáticos. Se entiende por contaminación la introducción en el medioambiente por parte de la actividad humana de sustancias o formas de energía que afectan a la salud humana, dañan las diversas formas de vida y ecosistemas e interfieren con el adecuado uso de los recursos ambientales [Holdgate, 1979]. La Tabla 1.1 presenta los principales tipos de contaminantes y sus impactos sobre el medio acuático [Falcao, 2007].

La sociedad se muestra cada día más concienciada con este tipo de problemas ambientales y los gobiernos impulsan leyes más restrictivas con el fin de reducir los riesgos, mejorar la calidad de las aguas y proteger el medioambiente. En Europa, la legislación medioambiental y la política de gestión del agua son promovidas por el parlamento europeo. La Directiva 2000/60/EC del agua establece el marco europeo de actuación en este campo. Esta directiva identifica diferentes calidades del agua en función de su uso. Basándose en los principios marcados por la mencionada directiva, se han publicado otras regulaciones en el ámbito de la política de aguas: la Decisión 2455/2001/EC establece la lista de sustancias prioritarias, la Directiva 2006/11/EC controla la contaminación causada por ciertas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático mientras la Directiva 2006/118/EC tiene por objeto la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

Tabla 1.1. Principales tipos de contaminantes y sus impactos en el medio acuoso.

Contaminante	Fuentes	Impactos
Consumidores de oxígeno	Efluentes de plantas depuradoras y algunas industrias; agricultura	Muerte de flora y fauna por falta de oxígeno, producción de gases tóxicos
Nutrientes	Efluentes de plantas depuradoras; agricultura	Eutrofización
Hidrocarburos	Actividades petroquímicas; vertidos accidentales	Impacto biológico por ingestión o inhalación
Otros compuestos orgánicos	Efluentes de plantas depuradoras, efluentes industriales, agricultura, incineración de residuos	Cancerígenos, mutagénicos, bioacumulables
Ácidos	Lluvia ácida, minería	Acidificación
Metales pesados	Minería, procesos tecnológicos	Toxicidad, bioacumulación
Compuestos radiactivos	Pruebas con armas nucleares, escapes y residuos de centrales nucleares	Daños genéticos, mutagénicos, cancerígenos
Calor	Agua de refrigeración de industrias	Cambios en las especies (ejemplo, ciclos reproductivos)

En ocasiones, existen áreas con aguas contaminadas que son consideradas como zonas con escasez de agua sin considerar la oportunidad de reutilizar dicho agua tras su adecuado tratamiento con diferentes fines. Siendo un hecho notorio la falta de agua que afecta a muchos países y la necesidad de un crecimiento más sostenible, la oportunidad de tratar y reutilizar el agua ha de presentarse como una prioridad. Las tecnologías para el tratamiento de agua son de vital importancia para proteger el medioambiente ante la polución originada por las actividades humanas y para preservar los recursos naturales de agua existentes.

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.

Por otra parte, la presencia de compuestos tóxicos y/o biorefractarios supone un importante problema para los tratamientos biológicos. Consecuentemente, para alcanzar un grado satisfactorio de eliminación de estas sustancias, se requiere el empleo de un tratamiento preliminar. Las tecnologías de separación mencionadas anteriormente tampoco son capaces de eliminar este problema ya que transfieren la contaminación de una fase a otra o generan un efluente más concentrado. Además, en los últimos años, la aparición de los denominados “contaminantes emergentes” (pesticidas, farmacéuticos, ...) genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medioambiente o sus interferencias en los procesos biológicos. Gracias a su capacidad para transformar estos contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables en cortos periodos de tiempo, los procesos de oxidación avanzada (POAs) resultan una opción atractiva para llevar a cabo este tipo de tratamiento [Andreozzi et al., 1999; Suty et al., 2004; Cominellis et al., 2008].

Los POAs, la combinación de POAs 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 [Bacardit, 2007]. El creciente interés en este tipo de procesos para el tratamiento de aguas residuales se refleja en la Figura 1.2, donde se muestra el constante incremento en el número de publicaciones relativas a la aplicación de POAs en las dos últimas décadas (1975 – 2000) [Suty et al., 2004].

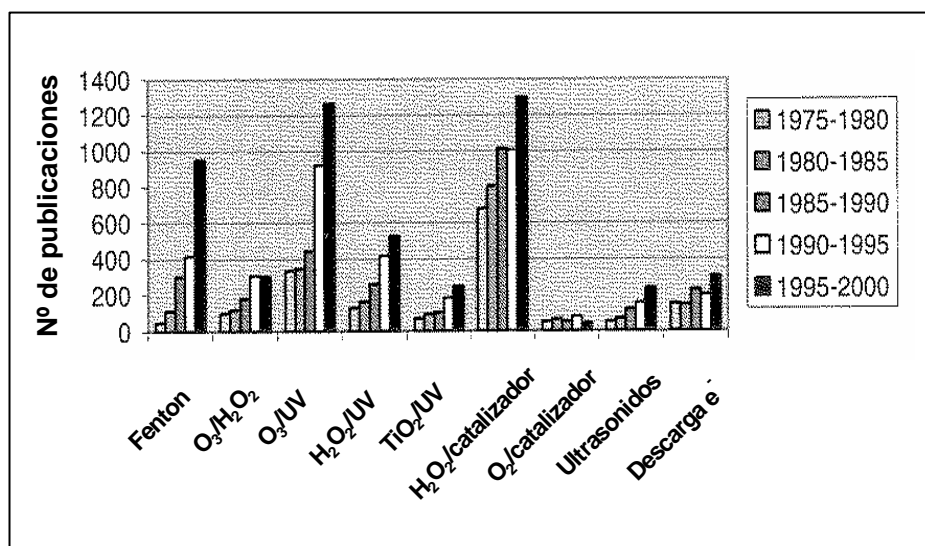


Figura 1.2. Número de publicaciones relativas a POAs en el periodo 1975 - 2000.

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 (OH·), oxidante químico de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos (constantes cinéticas del orden de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [Glaze et al., 1987; Legrini et al., 1993; Andreozzi et al., 1999].

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 1.2 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 [Bacardit, 2007].

Tabla 1.2. 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

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 hidroxilo. Esta clasificación se muestra en el esquema de la Figura 1.3, 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. Existen publicadas revisiones sobre los fundamentos de cada tipo de POAs como los trabajos de Gogate y Pandit (2004a, 2004b) o el libro editado por Parsons (2004) “*Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*”.

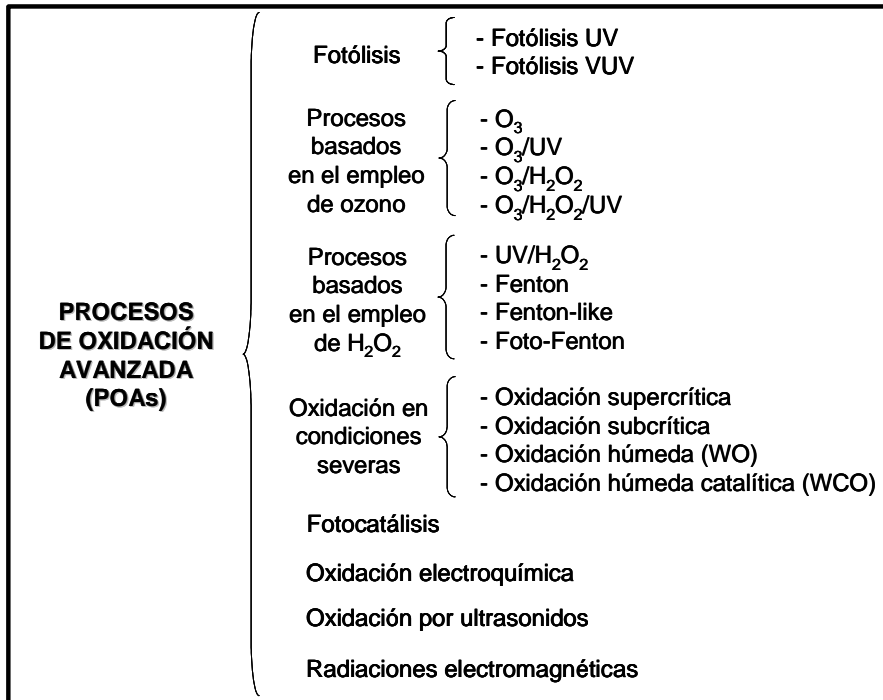


Figura 1.3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

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 de que su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identificamos como el color violeta. La Figura 1.4 muestra el espectro de la radiación ultravioleta y los diferentes subtipos en que se divide.

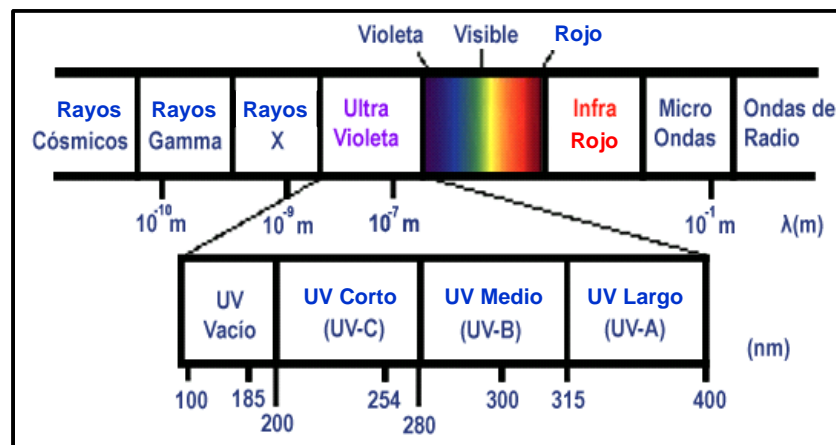


Figura 1.4. Espectro de la radiación ultravioleta.

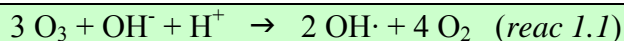
La fotólisis directa supone la interacción de la luz con las moléculas para provocar su disociación en fragmentos más simples. Por esta razón, en todo proceso en el que se emplee la radiación UV, la fotólisis podría tener lugar. La intensidad y la longitud de onda de la radiación o el rendimiento cuántico 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 [Oppenlander, 2003].

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 [González *et al.*, 2004].

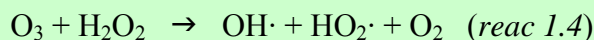
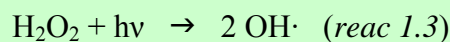
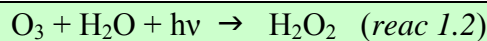
1.3.1.2. POAs basados en el empleo de ozono

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 1.2) 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 (O₃) o la oxidación indirecta a través de la formación de radicales (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 (pH < 4) prevalece la ozonización directa (reacción 1.1) mientras que a pH > 9, la vía indirecta es la más importante [Falcao, 2007].



El tratamiento por ozonización puede mejorar al añadir peróxido de hidrógeno y/o radiación UV al sistema (O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV). De este modo se consiguen reducir los tiempos de operación y los costes del proceso (reacciones 1.2 – 1.4).



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 [www.h2o2.com]. Sin embargo, por si 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-like, foto-Fenton, electro-Fenton) y el proceso UV/H₂O₂.

Este trabajo está enfocado en el estudio de POAs basados en el uso de H₂O₂ como la combinación UV/H₂O₂, el proceso Fenton y el proceso foto-Fenton. Por esta razón, los fundamentos de todos estos procesos serán explicados más detalladamente en los siguientes apartados de este capítulo (*apartados 1.4 y 1.5*).

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.

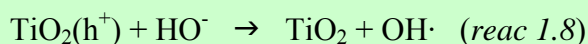
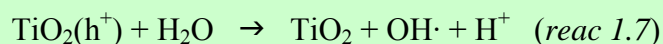
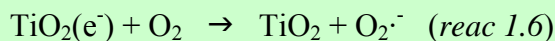
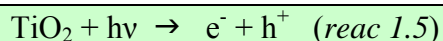
La oxidación supercrítica tiene lugar por encima del punto crítico correspondiente al agua ($T > 375 \text{ °C}$ y $P > 22,1 \text{ MPa}$), mientras la oxidación subcrítica opera en un rango de temperatura entre 125 y 300 °C y presiones de 0,5 a 20 MPa [*Bacardit, 2007*].

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) [García-Molina, 2006].

1.3.1.5. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis 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 (TiO₂) debido a su elevada estabilidad química, su bajo coste y los excelentes resultados que ha demostrado proporcionar [Gogate y Pandit, 2004a].

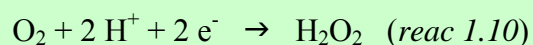
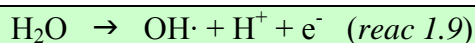
La primera reacción del proceso de fotocatalisis es la absorción de la radiación UV por el catalizador, con la formación de pares hueco-electrón según la reacción 1.5. Estos electrones, debido a su alto poder reductor, reducen el oxígeno adsorbido formando el ion radical superóxido (O₂^{·-}), como recoge la reacción 1.6; mientras que los huecos son capaces de provocar la oxidación de las especies adsorbidas H₂O y/o OH⁻ a radicales OH[·] de acuerdo a las reacciones 1.7 y 1.8 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 [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002].



Las mayores ventajas de este POA son que trabaja a presión y temperatura ambiente, 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 $\text{OH}\cdot$ y la producción de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Los radicales $\text{OH}\cdot$, que son los que oxidan la materia orgánica, se forman debido a la oxidación de las moléculas de agua en el ánodo (reacción 1.9), mientras que el peróxido de hidrógeno se genera por la reducción del oxígeno en el cátodo (reacción 1.10) [Brillas *et al.*, 2007]:

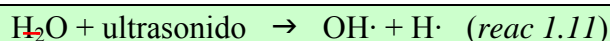


El uso de la oxidación electroquímica está limitado debido a los elevados costes de operación. La eficacia del sistema se puede mejorar agregando Fe(II) , en el proceso que se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de hierro, que provee de cantidades estequiométricas para la reacción 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 [Gogate y Pandit, 2004a]. 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 OH· (reacción 1.11):



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) [Hao et al., 2004].

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 [Martin et al., 2005].

1.3.2. CONSIDERACIONES SOBRE EL RANGO DE APLICACIÓN DE LOS POAs

Una recomendación del rango de aplicación de los diferentes tipos de POAs se recoge en la Figura 1.5 [Bacardit, 2007]. Dicha figura indica un posible rango de aplicación de cada proceso en función de la carga de materia orgánica 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.

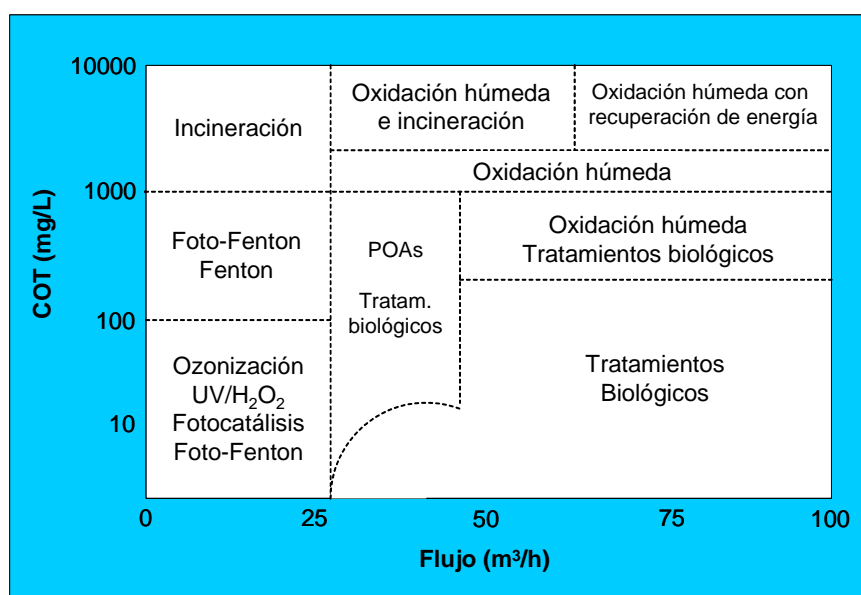


Figura 1.5. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación.

1.3.3. POAs COMO “GREEN PROCESSES”

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han sido considerados como procesos de tratamiento afines a los principios de la química sostenible, es decir, respetuosos con el medioambiente [Muñoz, 2006]. Algunas de las razones para sostener esta afirmación son:

- Muchos POAs no generan subproductos (son procesos destructivos capaces de alcanzar la mineralización completa) ni residuos.
- Emplean reactivos químicos inocuos.
- Son procesos catalizados.
- Permiten el empleo de fuentes de energía renovables como la radiación solar.
- Pueden llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente.
- Poseen una alta versatilidad.

Estas propiedades de los POAs están reflejadas en los 12 principios básicos de los “procesos verdes”, enumerados anteriormente en el apartado 1.1.2.

1.3.4. 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 biodegradable y/o tóxico o contiene bajas concentraciones de materia orgánica, su 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 – eficacia [*Comninellis et al., 2008*].

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 [*Bacardit, 2007; García-Montaño, 2007*]. 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 [*Oppenlander, 2003*]:

- DBO/DQO > 0,59 – contenido orgánico fácilmente biodegradable
- DBO/DQO ≈ 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 1.6 muestra un esquema de la estrategia de tratamiento de un agua residual considerando su biodegradabilidad [Sarria et al., 2002]. Si el agua muestra toxicidad y/o baja biodegradabilidad, se necesita utilizar un pretratamiento, por ejemplo mediante POAs, antes del tratamiento biológico.

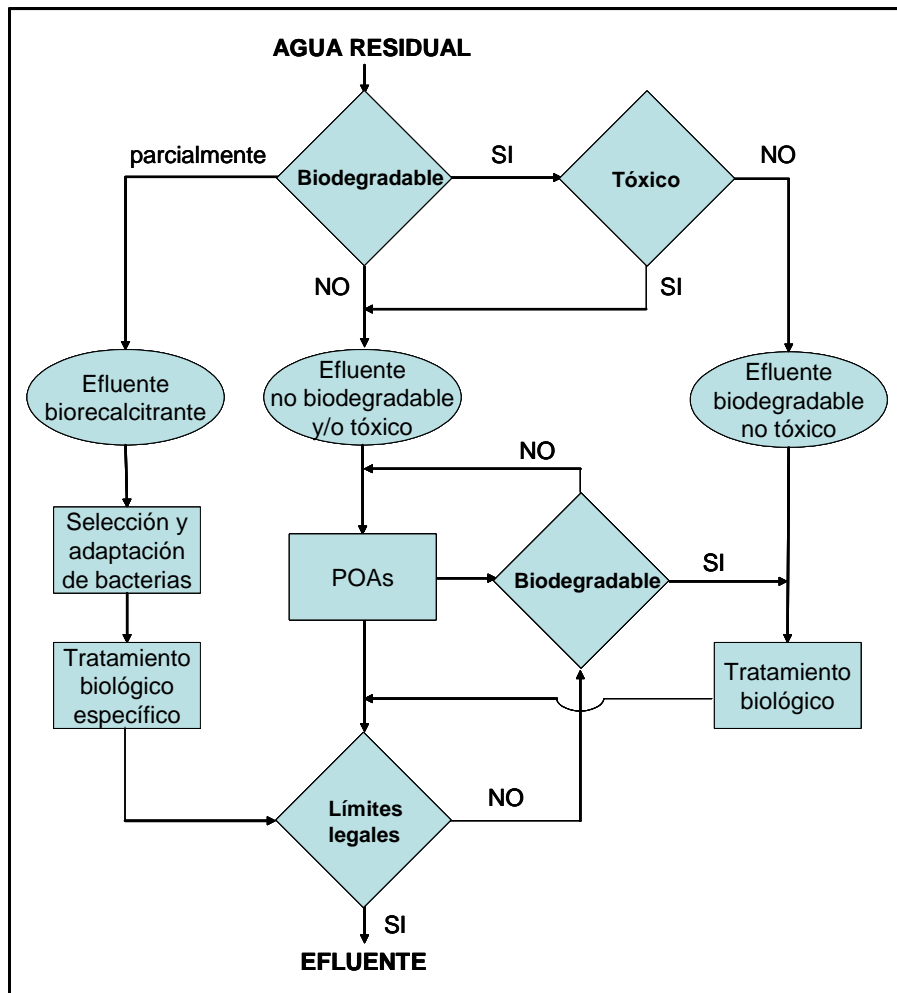


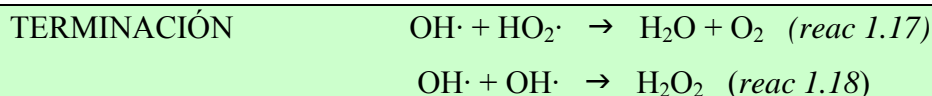
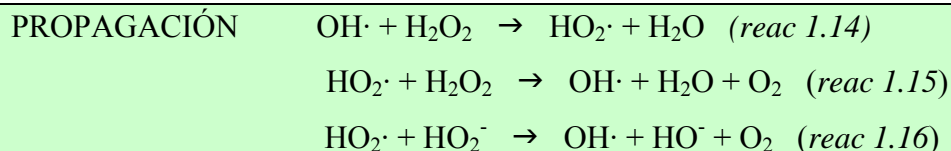
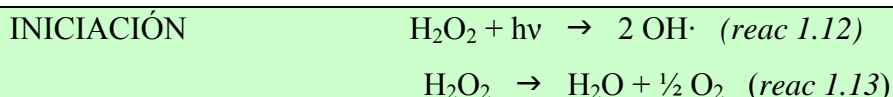
Figura 1.6. Estrategia de tratamiento de aguas residuales teniendo en cuenta la combinación de POAs y tratamientos biológicos.

Otra posibilidad consiste en la utilización de un POA como post-tratamiento después de un proceso biológico donde se ha eliminado la mayor parte de la materia orgánica reduciendo los costes asociados al POA al ser su carga inicial sensiblemente menor. Adicionalmente, un tratamiento físico-químico como la adsorción con carbón activo puede emplearse para completar el tratamiento del efluente del POA, ya que normalmente contiene una alta fracción de compuestos orgánicos de bajo peso molecular [Deng y Englehardt, 2007].

1.4. PROCESO UV/H₂O₂

1.4.1. FUNDAMENTOS

Este POA se basa en la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno (reacción 1.12) y las reacciones de propagación asociadas a este fenómeno. Las principales reacciones de este mecanismo son las siguientes:



El valor de la absorptividad del peróxido de hidrógeno a 253,7 nm es aproximadamente igual a $20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la formación de los radicales tiene lugar a causa de los fotones incidentes absorbidos [García-Molina, 2006]. Se pueden utilizar dos tipos diferentes de lámparas UV: policromáticas, con un rango de emisión comprendido entre 180 y 400 nm, o monocromáticas (254 nm), más específicas para obtener un mayor rendimiento en la fotólisis del peróxido.

1.4.2. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

- La concentración de peróxido de hidrógeno:
Es de suma importancia determinar la dosis adecuada de peróxido de hidrógeno tanto para alcanzar la máxima eficacia del proceso como desde un punto de vista económico. La eficacia tiende a aumentar con la concentración de H₂O₂. Sin embargo, existe una concentración, a partir de la cual un

incremento de la dosis no se corresponde con un aumento de la eficacia. Esto se debe a la aparición de reacciones secundarias donde el peróxido actúa como inhibidor de los radicales hidroxilo (reacción 1.14) formando radicales $\text{HO}_2\cdot$ mucho menos reactivos [Tuhkanen, 2004].

- pH del medio de reacción, donde normalmente se trabaja en rangos bajos (2,5 – 3,5) para obtener mejores eficacias [Gogate y Pandit, 2004b].
- Presencia de aniones “secuestradores” de radicales hidroxilo (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos y otros aniones inorgánicos).
- Intensidad de radiación UV, dependiente del tipo de lámpara empleada y la geometría del reactor.
- Transmitancia de la radiación a través de la solución, marcada por la turbidez y el color así como por la presencia de sólidos en suspensión que provocan un efecto de apantallamiento impidiendo la correcta incidencia de la luz sobre la solución. También la presencia de compuestos en la solución con una alta absorbancia pueden competir con el peróxido de hidrógeno por la radiación UV incidente.

1.4.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES

El peróxido de hidrógeno es un reactivo seguro, abundante y de sencillo manejo en comparación por ejemplo con los problemas asociados a los procesos de ozonización. Además, existe la posibilidad de obtener la radiación de una fuente de energía renovable como la radiación solar, fomentando el empleo de procesos más sostenible.

En comparación con la fotólisis directa o el uso de H_2O_2 como oxidante, la combinación UV/ H_2O_2 presenta una mayor eficacia debido a la formación de radicales $\text{OH}\cdot$.

Comparado con el ozono, la velocidad de fotólisis del peróxido de hidrógeno es más lenta. Por esta razón, el proceso UV/ H_2O_2 requiere dosis de reactivo relativamente altas y/o mayores tiempos de radiación que por ejemplo el proceso UV/ O_3 .

Cuando existen en la disolución otros compuestos capaces de absorber radiación UV y/o una alta turbidez, el efecto es similar al que ocurre al disminuir el flujo de radiación incidente, es decir, hay menos radiación disponible para la fotólisis del H_2O_2 o la cantidad de radiación transformada en radicales $\text{OH}\cdot$ es menor.

1.4.4. APLICACIONES. ESTADO DEL ARTE.

La combinación UV/H₂O₂ se ha aplicado en el tratamiento de diversos tipos de contaminantes, así como en el tratamiento de diferentes corrientes residuales industriales. La Tabla 1.3 muestra algunos de los trabajos más destacados en los últimos años que consideran esta opción de tratamiento.

Los sistemas UV/H₂O₂ disponibles a escala comercial para el tratamiento de aguas contaminadas incluyen los sistemas Peroxpure and Rayox de Calgon Carbon Corporation, el sistema CAV-OX y las tecnologías de Magnum Water y Wedeco [Tuhkanen, 2004].

Tabla 1.3. Trabajos más destacados sobre la aplicación del proceso UV/H₂O₂ al tratamiento de contaminantes orgánicos y aguas residuales industriales.

Contaminante	Referencia	Comentarios
Fenol y sus derivados	Daneshvar et al. (2007)	4-nitrofenol
	Essam et al. (2007)	Clorofenoles Comparación POAs
	Poulopoulos et al. (2006)	Fenol
	Poulopoulos et al. (2008)	2-clorofenol
	Saritha et al. (2007)	4-cloro-2-nitrofenol Comparación POAs
	Zhang et al. (2003)	4 - nitrofenol
Pesticidas y herbicidas	Benitez et al. (2006)	4 herbicidas
	Real et al. (2007)	Diazinon Comparación POAs
	Shemer y Linden (2006a)	Diazinon
Textiles	Arslan et al. (2007)	Combinación con biológico
	Behnajady et al. (2006)	AR27
	Bali et al. (2004)	Varios tintes Comparación POAs
Farmacéuticas	Shemer et al. (2006b)	Metrodinazol Comparación POAs
	Lopez et al. (2003)	Antibióticos
Compuestos orgánicos	Xu et al. (2005)	Diclorobenceno
	Zang y Farnood (2005)	MTBE
	Lee et al. (2004)	DMSO
	Mazellier et al. (2004)	Benzosulfonatos
Papeleras	Catalkaya et al. (2007)	Comparación POAs
Refinería petróleo	Coelho et al. (2006)	Comparación POAs
Municipales	Yonar et al. (2006)	Operación en continuo
Curtidos	Schrank et al. (2005)	Comparación POAs

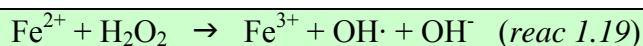
1.5. PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON

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 está siendo cada vez más usado en el tratamiento de aguas y suelos contaminados [Wadley y Waile, 2004].

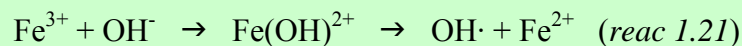
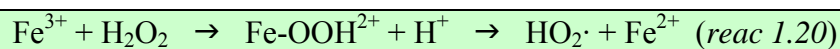
1.5.1. FUNDAMENTOS

Estos dos sistemas se diferencian en que el proceso Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) tiene lugar en ausencia de luz ultravioleta (*dark conditions*) mientras que el llamado proceso foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) se basa en la adición de radiación al reactivo Fenton.

La reacción entre el hierro (II) y el peróxido de hidrógeno en medio ácido da paso a la oxidación del hierro (II) a hierro (III) y a la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ de acuerdo a la reacción 1.19 [Muñoz, 2006; García-Montaño, 2007]. Esta reacción tiene lugar de forma espontánea y en ausencia de luz.



Sin embargo, el comportamiento del sistema no puede ser explicado únicamente en base a la reacción 1.19. De hecho, estudios posteriores han mostrado que, a un valor de pH adecuado, la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} es posible, según las reacciones 1.20 y 1.21:



Estas reacciones permiten la regeneración del Fe^{2+} , que puede volver a tomar parte en la reacción 1.19 para generar nuevos radicales hidroxilo. Sin embargo, estas últimas reacciones ocurren a una velocidad bastante más lenta, disminuyendo progresivamente la cantidad de Fe^{2+} disponible en el medio. Además, el Fe^{3+} puede formar complejos con muchos ligandos orgánicos e inorgánicos, secuestrando al hierro de la cadena de reacciones. Es de especial importancia, mencionar los complejos del Fe^{3+} con los ácidos carboxílicos dado que estos compuestos aparecen frecuentemente como intermedios

durante el proceso de oxidación. Finalmente, cabe destacar que tras mucho tiempo bajo investigación, el complejo mecanismo de oxidación Fenton sigue estando en discusión, especialmente en cuanto a las formas intermedias de los reactivos. Un mecanismo de reacción basado en tres etapas diferenciadas de iniciación, propagación y terminación es el que ha sido propuesto más comúnmente. *Pignatello et al. (2006)* publicaron una amplia discusión sobre este mecanismo de reacciones.

En presencia de radiación ultravioleta, se observa un aumento de la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos mediante el proceso Fenton. Bajo estas condiciones, la fotólisis de los complejos de Fe^{3+} permite una mayor regeneración del Fe^{2+} . Además, se genera otra vía para la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno. Estas reacciones tienen lugar desde longitudes de onda correspondientes a la región UV-A del espectro hasta la región visible (300 – 580 nm). Por lo tanto, este proceso podría ser llevado a cabo bajo radiación solar permitiendo una reducción del coste. Otra ventaja, es que la concentración de hierro (II) puede ser menor que la empleada en el proceso Fenton, con la consecuente reducción del coste asociado al tratamiento.

1.5.2. 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:

- pH

El sistema Fenton depende del pH del medio de reacción. 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 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 $\text{OH}\cdot$. Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro.

- Relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La dosis de H_2O_2 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.

- Temperatura

El aumento de la temperatura supone por lo general un incremento en la velocidad de las reacciones de oxidación.

- Concentración de aniones inorgánicos

Ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales $\text{OH}\cdot$ 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 [García-Montaña, 2007].

1.5.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES

La aplicación de los procesos Fenton y foto-Fenton al tratamiento de aguas residuales cuenta con las siguientes ventajas:

- El proceso se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente.
- Todas las reacciones tienen lugar en fase homogénea con lo cual no existen limitaciones relacionadas con la transferencia de materia.
- El hierro es un elemento abundante y no tóxico.
- El peróxido de hidrógeno es sencillo de transportar y manejar. Además, en forma diluida, no causa impacto en el medio receptor.
- El equipamiento y mantenimiento de una planta de tratamiento Fenton es sencillo en comparación con otros POAs.

- El proceso foto-Fenton puede emplear radiación en un amplio margen del espectro, en comparación con otros POAs como la fotocatalisis.
- El proceso foto-Fenton puede realizarse bajo radiación solar, una fuente renovable y barata de energía.

Por otra parte, las siguientes desventajas deben ser tenidas en cuenta:

- El proceso requiere un estricto control del pH.
- Cuando el proceso finaliza, se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo que se ha de gestionar adecuadamente.
- El proceso Fenton no es capaz de lograr una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero si un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: ácidos orgánicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico, maleico, fumárico), algunos aldehidos, cloroformo y acetona [Bigda, 1995].
- El proceso foto-Fenton, cuando se emplean lámparas UV como fuente de radiación, implica un aumento en los costes.

1.5.4. APLICACIONES. ESTADO DEL ARTE.

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 1.4 muestra las referencias de algunos de los trabajos más destacados de los últimos años sobre la aplicación de estos dos procesos de oxidación avanzada. Recientemente, *Bautista et al. (2008)* han publicado una revisión sobre la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de las aguas residuales de diferentes tipos de industrias.

A escala industrial, existen diferentes sistemas patentados. El sistema Calgon Rayox es un ejemplo de un sistema foto-Fenton a escala comercial para el tratamiento de aguas contaminadas. Wadley y Waite (2004) revisaron varios sistemas comerciales basados en el proceso Fenton. Cabe destacar el hecho de que la primera planta comercial para la aplicación del tratamiento foto-Fenton con radiación solar se encuentra instalada en España en la Plataforma Solar de Almería (PSA) [Malato et al., 2002].

Tabla 1.4. 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 COT
Farmacéuticas	F	Tekin et al. (2006)	Biodegradabilidad
	F, PF	Shemer et al. (2006b)	Metronidazol
	PF	Pérez-Estrada et al. (2005)	Diclofenaco Ruta 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)	Coagulación
	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>

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aldaco R. (2005). **Control de fluoruros con recuperación de producto**. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria (España).
- Anastas P.T. y Warner J.C. (1998). **Green chemistry: theory and practice**. *Oxford University Press*, Oxford, UK.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. *Catalysis Today* 53, 51 – 59.
- Arslan I. y Teksoy S. (2005). **Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity**. *Dyes and Pigments* 73, 31 – 39.
- Arslan I., Cokgor E.U., Koban B. (2007). **Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: process optimization, process kinetics and COD fractionation**. *Journal of Hazardous Materials* 146, 453 – 458.
- Bacardit J. (2007). **Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters**. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España).
- Bali U., Catalkaya E., Sengul F. (2004). **Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study**. *Journal of Hazardous Materials* 114, 159 – 166.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2007). **Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewater treatment**. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128 – 134.
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodriguez J.J. (2008). **An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, in press.
- Behnajady M.A., Modirshala N., Fathi H. (2006). **Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes**. *Journal of Hazardous Materials* 136, 816 – 821.

- Beltrán de Hederia J., Domínguez J.R., López R. (2004). **Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 407 – 412.
- Benitez F.J., Real F.J., Acero J.L., García C. (2006). **Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in water.** *Journal of Hazardous Materials* 138, 278 – 287.
- Benitez F.J., Real F.J., Acero J.L., García C., Llanos E.M. (2007). **Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 65 – 73.
- Bigda R.J. (1995). **Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment.** *Chemical Engineering Progress* 91, 62 – 66.
- Brillas E., Baños M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M. (2007). **Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes.** *Chemosphere* 68, 199 – 209.
- Catalkaya E.C. y Kargi F. (2007). **Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study.** *Journal of Hazardous Materials* 139, 244 – 253.
- Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant' Anna G.L. (2006). **Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes.** *Journal of Hazardous Materials* 137, 178 – 184.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S., Poullos I., Mantzavinos D. (2008). **Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 769 – 776.
- Daneshvar N., Behnajady M.A., Asghar Y.Z. (2007). **Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism.** *Journal of Hazardous Materials* 139, 275 – 279.

- Deng Y. y Englehardt J.D. (2007). **Treatment of landfill leachate by the Fenton process.** *Water Research* 146, 334 – 340.
- Essam T., Amin M.A., El Tayeb O., Mattiasson B., Guieysse B. (2007). **Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols.** *Chemosphere* 66, 2201 – 2209.
- EU – European Parliament (2000). **Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.** Official Journal L 327/1, 22.12.2000.
- EU – European Parliament (2001). **Decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending.** Official Journal L 331/1, 15.12.2001.
- EU – European Parliament (2006a). **Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on the pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community.** Official Journal L 64/52, 4.3.2006.
- EU – European Parliament (2006b). **Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.** Official Journal L 327/19, 27.12.2006.
- Falcao R. (2007). **Ozonation of emergent contaminants.** Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España).
- Farré M.J., Doménech X., Peral J. (2006). **Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water.** *Water Research* 45, 2533 – 2540.
- Fenton H.J.H. (1894). **Oxidation of tartaric acid in the presence of iron.** *Journal of the Chemical Society* 65, 899 – 910.
- García-Molina V. (2006). **Wet oxidation processes for water pollution remediation.** Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España).

- García-Montaña J. (2007). **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal.** Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona (España).
- Glaze W.H., Kang J.W., Chaplin D.H. (1987). **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** *Ozone: Science & Engineering* 9, 335 – 352.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004a). **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research* 8, 501 – 551.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004b). **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research* 8, 553 – 597.
- González M.G., Oliveros E., Worner M., Braun A.M. (2004). **Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems.** *Journal of Photochemical and Photobiology C* 5, 225 – 246.
- Guedes A., Madeira L., Boaventura R., Costa C. (2003). **Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis.** *Water Research* 37, 3061 – 3069.
- Gulkaya I., Suruce G.A., Dilek F.B. (2006). **Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater.** *Journal of Hazardous Materials* 136, 763 – 769.
- Hao H., Chen Y., Wu M., Wang H., Yin Y., Lü Z. (2004). **Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound.** *Ultrasonic Sonochemistry* 11, 43 – 46.
- Holdgate M.W. (1979). **A perspective of environmental pollution.** *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.
- Kajitvichyanukul P. y Suntronvipart N. (2006). **Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method.** *Journal of Hazardous Materials* 138, 384 – 391.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2007). **Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of**

- pesticides.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186, 34 – 40.
- Lee H. y Shoda M. (2008). **Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method.** *Journal of Hazardous Materials* 153, 1314 - 1319.
- Lee Y., Lee C., Yoon J. (2004). **Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process.** *Water Research* 38, 2579 – 2588.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). **Photochemical processes for water treatment.** *Chemical Reviews* 93, 671 – 698.
- Lodha B. y Chaudhari S. (2007). **Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions.** *Journal of Hazardous Materials* 148, 459 – 466.
- Lopez A., Bozzi A., Mascolo G., Kiwi J. (2003). **Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradation of pharmaceutical intermediates in aqueous solution.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 156, 121 – 126.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. (2002). **Photocatalysis with solar energy at pilot plant scale: an overview.** *Applied Catalysis B* 37, 1 – 15.
- Martin D.I., Margaritescu I., Cirstea E., Togoe I., Ighigeanu D., Nemtanu M.R., Oproiu C., Iacob N. (2005). **Application of accelerated electron beam and microwave irradiation to biological waste treatment.** *Vacuum* 77, 501 – 506.
- Mazellier P., Rachel A., Mambo V. (2004). **Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂.** *Journal of Photochemical and Photobiology A* 163, 389 – 393.
- Muñoz I. (2006). **Life cycle assessment as a tool for green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment.** Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona (España).
- Oppenlander T. (2003). **Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts.** Wiley-VCH, Weinheim, Alemania.

- Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L. (2006). **Multivariable approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters.** *Applied Catalysis B* 66, 59 – 64.
- Papadopoulos A.E., Fatta D., Loizidou M. (2007). **Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load.** *Journal of Hazardous Materials* 146, 558 – 563.
- Park J.H., Cho I.H, Chang S.W. (2006). **Comparison of Fenton and photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment.** *Journal of Environmental Science and Health part B* 41, 109 – 120.
- Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Agüera A., Thurman E.M., Ferrer I., Fernández-Alba A.R. (2005). **Photo-Fenton degradation of Diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway.** *Environmental Science & Technology* 39, 8300 – 8306.
- Pignatello J.J., O'Liveros E., MacKay A. (2006). **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1 – 84.
- Pirkanniemi K., Sillanpää M. (2002). **Heterogeneous water phase catalysis and environmental application: a review.** *Chemosphere* 48, 1047 – 1060.
- Pouloupoulos S.G., Arvanitakis F., Philippopoulos C.J. (2006). **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.** *Journal of Hazardous Materials* 129, 64 - 68.
- Pouloupoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J. (2008). **Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction.** *Journal of Hazardous Materials* 153, 582 - 587.
- Real F.J., Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez M. (2007). **Removal of diazinon by various advanced oxidation processes.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 566 – 574.

- Rijsberman F.R. (2006). **Water scarcity: fact or fiction?** *Agricultural Water Management* 80, 5 – 22.
- Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y. (2007). **Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol.** *Journal of Hazardous Materials* 149, 609 – 614.
- Sarria V., Parra S., Adler N., Peringer P., Benites N., Pulgarin C. (2002). **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds.** *Catalysis Today* 76, 301 – 315.
- Schrank S.G., José H.J., Moreira R.F.P.M., Schröder H.Fr. (2005). **Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters.** *Chemosphere* 60, 644 – 655.
- Shemer H. y Linden K.G. (2006a). **Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment.** *Journal of Hazardous Materials* 136, 553 – 559.
- Shemer H., Kunukcu Y.K., Linden K.G. (2006b). **Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes.** *Chemosphere* 63, 269 – 276.
- Suty H., De Traversay C., Cost M. (2004). **Applications of advanced oxidation processes: present and future.** *Water Science and Technology* 49, 227 – 233.
- Tambosi J.L., Di Domenico M., Schirmer W.N., José H.J., Moreira R. (2006). **Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot plant scale.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1426 – 1432.
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U. (2006). **Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater.** *Journal of Hazardous Materials* 136, 258 – 265.
- Tuhkanen T.A. (2004). **UV/H₂O₂ processes**, en Parsons S. (Ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Londres, UK. Capítulo 4, 86 – 110.

- Vanselaar J. (2003). **Sustainable growth and chemical engineering.** *Chemical Engineering and Technology* 26, 868 – 874.
- Wadley S. y Waite T.D. (2004). **Fenton processes**, en Parsons S. (Ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.* IWA Publishing, Londres, UK. Capítulo 5, 111 – 136.
- WHO (2007). **Water sanitation and health.** http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/en/ (visitada en noviembre de 2007).
- World Commission on Environment and Development (1987) **Our common future.** General Assembly, 96 th plenary meeting 11 December 1987 (A/RES/42/187).
- www.h2o2.com (visitada en noviembre de 2007)
- www.pte-quimicasostenible.org (visitada en junio de 2008)
- Xu M., Wang Q., Hao Y. (2007). **Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process.** *Journal of Hazardous Materials* 148, 103 – 109.
- Xu T., Xiao X.M., Liu H.Y. (2005). **Advanced oxidation degradation of dichlorobenzene in water by the UV/H₂O₂ process.** *Journal of Environmental Science and Health* 40, 751 – 765.
- Yonar T., Kestioglu K., Azbar N. (2006). **Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process.** *Applied Catalysis B* 67, 223 – 228.
- Zang Y. y Farnood R. (2005). **Effects of hydrogen peroxide concentration and ultraviolet Light intensity on methyl-butyl ether degradation kinetics.** *Chemical Engineering Sciences* 60, 1641 – 1648.
- Zhang W., Xiao X., An T., Song Z., Fu J., Sheng G., Cui M. (2003). **Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by a UV/H₂O₂ process.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 788 – 794.
- Zheng H., Pan Y., Xiang X. (2007). **Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes.** *Journal of Hazardous Materials* 141, 457 – 464.