

**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



# 3.



**Degradación de  
fenol mediante el  
proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**





# CAPÍTULO 3.

## Degradación de fenol mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

---

*“La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda”*

*Voltaire*

### CONTENIDO

3.1. INTRODUCCIÓN.....	53
3.1.1. Sistema caso de estudio: oxidación de fenol	54
3.1.2. Estado del arte de la degradación de fenol mediante POAs	56
3.1.3. Objeto y alcance del trabajo	59
3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	61
3.2.1. Reactivos	61
3.2.2. Sistema experimental	64
3.2.3. Procedimiento experimental	69
3.2.4. Métodos de análisis	70
3.2.4.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	
3.2.4.2. Cromatografía iónica (IC)	
3.2.4.3. Análisis de carbono orgánico total (COT)	
3.2.4.4. Ensayo de toxicidad Microtox	
3.2.4.5. Valoración iodométrica del peróxido de hidrógeno	
3.2.4.6. Medida de pH	
3.2.5. Simulación de procesos	83
3.2.5.1. Descripción del software gPROMS	
3.2.6. Condiciones de operación	88

3.3. RESULTADOS.....	89
3.3.1. Fotólisis directa (UV)	89
3.3.1.1. Degradación y mineralización del fenol	
3.3.1.2. Cálculo del rendimiento cuántico del fenol	
3.3.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	92
3.3.2.1. Degradación del fenol	92
3.3.2.2. Mineralización del fenol	96
3.3.2.3. Peróxido de hidrógeno residual	103
3.3.2.4. Estudio de la toxicidad	107
3.3.2.5. Modelado y simulación de la cinética del proceso	114
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 119

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

El capítulo 3 de esta memoria recoge los aspectos relativos al análisis del proceso de degradación de fenol mediante el sistema de oxidación avanzada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En primer lugar se presenta de forma breve el caso objeto de estudio y el actual estado de desarrollo de la aplicación. En el apartado 3.2, se describe el sistema experimental y las técnicas analíticas empleadas durante la experimentación. La presentación y discusión de los resultados obtenidos es realizada en el apartado 3.3 de este capítulo. Se determina la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la degradación y en la mineralización del fenol, se identifican los principales compuestos intermedios producidos durante la oxidación y se estudia su toxicidad, aspecto crucial desde el punto de vista medioambiental. Finalmente, se lleva a cabo el modelado de la cinética del proceso de mineralización y se comprueba su ajuste mediante un programa informático de simulación de procesos.

Los experimentos aquí presentados se realizaron en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, dentro del grupo de investigación PAS (Procesos Avanzados de Separación). En este grupo ya existían algunos trabajos previos sobre degradación de fenol mediante oxidación húmeda (proceso de oxidación en condiciones de presión y temperatura elevadas y empleando catalizadores metálicos). Sin embargo, esta tesis supone el inicio de una nueva línea de investigación dentro del grupo basada en la aplicación de POAs de tipo fotoquímico para la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

Los resultados derivados de este tercer capítulo han dado lugar a un artículo en la revista internacional del ámbito de la Ingeniería Química: *Chemical Engineering Journal*, que se adjunta como parte del capítulo 7 de esta tesis doctoral.

### 3.1.1. SISTEMA CASO DE ESTUDIO: OXIDACIÓN DE FENOL

La actual problemática medioambiental relacionada con la escasez y la contaminación del agua releva la especial importancia de que las aguas residuales industriales reciban un tratamiento adecuado y eficaz antes de su descarga con el fin de evitar una serie de daños muy diversos e irreversibles que pueden causar esta agua sobre el medio receptor desde un punto de vista medioambiental.

Este capítulo está enfocado a la degradación de un compuesto orgánico como el fenol, compuesto aromático empleado como modelo de referencia en numerosos estudios. El fenol y sus derivados son compuestos ampliamente utilizados en gran cantidad de procesos industriales y que habitualmente sirven como intermedios en la síntesis industrial de productos diversos. Por esta razón, su presencia en las aguas residuales industriales es muy frecuente. Altas concentraciones de fenol y sus derivados se han detectado en las aguas residuales de diferentes industrias químicas como, por ejemplo: petroquímica, papelera, textil, producción de pinturas o resinas y fabricación de pesticidas o coque [Bali *et al.*, 2003; Kavitha y Palanivelu, 2004; Kusic *et al.*, 2006a].

En el año 2003, la producción mundial de fenol fue de 7,3 millones de toneladas. Sobre esta cantidad total, aproximadamente un 37 % se utilizó para la producción de bisfenol A, compuesto usado especialmente en la producción de policarbonatos y resinas epoxy. El segundo consumidor fue la producción de resinas fenólicas, y en tercer lugar, la producción de caprolactano [Ullmann, 2007].

Los compuestos de tipo fenólico han sido considerados por la EPA como persistentes, bio-acumulables y tóxicos [Gimeno *et al.*, 2005]. Debido a estas características, el fenol resulta un compuesto problemático en los tratamientos biológicos convencionales [De *et al.*, 1999; Pouloupoulos *et al.*, 2006] y, por esta razón, se emplea comúnmente como compuesto modelo en este tipo de estudios.

La Tabla 3.1 muestra las principales propiedades físicas del fenol [Ullmann, 2007]. La descarga en el medioambiente de aguas residuales contaminadas con fenol puede provocar un serio peligro para los seres humanos y las diferentes formas de vida acuática debido a su naturaleza tóxica. La presencia de compuestos fenólicos se considera tóxica para algunas formas de vida acuática a partir de 0,05 mg/L (ya que se trata de compuestos con una elevada demanda de oxígeno) y la ingestión de un gramo de fenol puede causar consecuencias fatales en los humanos, afectando especialmente al sistema nervioso. Otra característica especialmente peligrosa es la capacidad del fenol para combinarse con el cloro contenido en las aguas, dando lugar a la formación de clorofenoles, compuestos altamente tóxicos, cancerígenos y muy difíciles de eliminar [Rodríguez, 2003].

**Tabla 3.1.** Propiedades físicas del fenol.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular (g/mol)	94,11
Temperatura de fusión (°C)	40,9
Temperatura de ebullición (°C)	181,75
Densidad relativa a 20 °C	1,071
Densidad de vapor (aire = 1)	3,24
Presión de vapor a 20 °C (kPa)	0,02
Solubilidad a 25 °C (%)	8,7

Por todas estas razones, se ha seleccionado el fenol como contaminante tipo debido a que es un compuesto orgánico resistente a la oxidación biológica, que se encuentra muy extendido en las aguas residuales industriales; y además, se emplea frecuentemente como contaminante modelo en los trabajos de la literatura que estudian la oxidación avanzada de contaminantes orgánicos refractarios en las aguas.



### 3.1.2. ESTADO DEL ARTE DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE POAs.

La eliminación de fenol y sus compuestos derivados, especialmente clorofenoles y nitrofenoles, mediante procesos de oxidación avanzada ha sido recogida en la bibliografía. En la Tabla 3.2 se recogen los trabajos más destacados publicados en este campo durante los últimos cinco años. También caben destacar las revisiones sobre la degradación de fenol y de clorofenoles mediante POAs realizadas por *Esplugas et al. (2002)* y *Pera-Titus et al. (2003)* respectivamente. *Czaplicka (2006)* publica una revisión relativa a la fotodegradación de clorofenoles.

Como se ha comentado en el capítulo 1, apartado 1.4, el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un POA ampliamente conocido y empleado en la degradación de numerosos contaminantes orgánicos (Tabla 1.3). Se seleccionó este sistema para llevar a cabo el estudio de la degradación de un compuesto tipo en la industria química como es el fenol, por tratarse de un proceso fotoquímico en fase homogénea con la capacidad para alcanzar la completa mineralización del compuesto tratado a dióxido de carbono y agua. Este tipo de proceso se puede incluir dentro de las llamadas tecnologías limpias de tratamiento de aguas residuales, ya que su aplicación posibilita el doble objetivo de depurar el efluente, abriendo la posibilidad de reutilizar el agua tratada, y de minimizar la generación de residuos. Por otro lado, el interés por potenciar el empleo de este tipo de procesos se enmarca dentro del contexto de desarrollo sostenible al existir la opción de utilizar una fuente de radiación natural como es la radiación solar.

En la Tabla 3.3 se resumen, en mayor grado de detalle, algunos de los trabajos más significativos que estudian, concretamente, la degradación de fenol en fase acuosa mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabla 3.2.** Trabajos de degradación de fenol y sus derivados mediante POAs.

Compuesto	POAs	Referencia
Fenol	Fenton	Zazo et al. (2005)
		Mijangos et al. (2006)
	FotoFenton	Bali et al. (2003)
		Rodríguez et al. (2005)
	Fenton y fotoFenton	Kavitha y Palanivelu (2004)
		Kusic et al. (2006a)
	Fotocatálisis	Azevedo et al. (2004)
		Tryba et al. (2006)
	Ozonización	Canton et al. (2003)
		Kusic et al. (2006b)
	Oxidación húmeda catalítica	Masende et al. (2003)
Wu et al. (2003)		
Clorofenoles	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y fotocátalisis	Essam et al. (2007)
	Oxidación húmeda	García-Molina et al. (2005)
2,4-clorofenol	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton y fotoFenton	Al Momani et al. (2004)
Pentaclorofenol	Fotocatálisis y fotoFenton	Hincapié et al. (2005)
2-clorofenol	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y fotocátalisis	Bertelli y Selli (2006)
	Fenton y fotoFenton	Pérez-Moya et al. (2007)
Fenol y clorofenoles	Fotocatálisis	Barakat et al. (2005)
	Fenton	De et al. (2006)
Nitrofenoles	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	García Einschlag et al. (2003)
4-nitrofenol	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zhang et al. (2003)
		Daneshvar et al. (2007)
Fenol, clorofenoles y nitrofenoles	Ozonización y fotocátalisis	Gimeno et al. (2005)
	Fenton	Du et al. (2006)

**Tabla 3.3.** Trabajos de la degradación de fenol mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Referencia	Condiciones de operación			Resultados destacados
	Fenol (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	Otras	
Huang y Shu (1995)	50	0,0026 – 0,0070	t = 50 minutos LPUV 5000 W	Intermedios oxidación Modelo cinético
De et al. (1999)	100 - 1000	0,018 – 0,18	t = 60 minutos T = 27 °C	Influencia de variables Modelo cinético
Alnaizy y Akgerman (2000)	40 - 500	0 – 0,5	pH <sub>0</sub> = 6 – 7 LPUV 15 W	Influencia de variables Mecanismo de reacción Modelo cinético
Esplugas et al. (2002)	93 - 114	0 – 0,013	t = 30 minutos T = 25 °C MPUV 125 W	Constante cinética Comparación POAs
Bali et al. (2003)	100	0,018 – 0,059	t = 360 minutos T = 25 °C LPUV 16 W	Influencia de variables Constante cinética Comparación POAs
Klan y Vaurik (2006)	100	0,005 – 1,0	T = 20 °C HPUV 400 W	Constante cinética Efecto microondas
Kusic et al. (2006a)	100	0,002 – 0,11	t = 60 minutos T = 25 °C MPUV 125 W	Influencia de variables Constante cinética Intermedios oxidación Comparación POAs
Poulopoulos et al. (2006)	50 - 600	0,005 – 0,073	t = 120 minutos pH <sub>0</sub> = 4 – 5 LPUV 18 W	Influencia de variables Modelo cinético

### 3.1.3. OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO

El objeto de este capítulo del trabajo es el estudio de la degradación de fenol mediante el proceso de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para su completa eliminación y/o transformación en compuestos más biodegradables, estableciendo las mejores condiciones de operación.

El interés de un proceso de oxidación avanzada fotoquímico, como el planteado en este trabajo, no solo es hacer desaparecer el contaminante original, sino también conseguir disminuir de forma importante la toxicidad del efluente tratado. En general, muchos de los estudios se centran en la degradación del compuesto orgánico de partida. Sin embargo, en muchas ocasiones, este fenómeno no se corresponde con una completa mineralización, permaneciendo en el medio los intermedios de oxidación del compuesto inicial. Además, y en el caso concreto del fenol, se conoce que estos compuestos intermedios presentan una elevada toxicidad, incluso mayor que la del propio fenol [Bali et al., 2003; Santos et al., 2004]. Por lo tanto, es de una alta importancia desde un punto de vista medioambiental, el control de la aparición de estos intermedios de oxidación y el seguimiento de la toxicidad asociada a los mismos durante el proceso con el fin de asegurar un tratamiento totalmente eficaz.

Por ello, en esta memoria se estudiarán aquellas variables de operación que puedan modificar el rendimiento y la velocidad del proceso, así como afectar a la toxicidad del efluente, aspecto este último que está directamente relacionado con la ruta de oxidación del fenol, es decir, con los intermedios formados y su distribución. Entre las citadas variables hay que destacar la concentración de peróxido de hidrógeno. Durante el trabajo, se van a utilizar disoluciones sintéticas de fenol.

Para llevar a cabo los experimentos requeridos, se pondrán en funcionamiento las instalaciones experimentales necesarias, en principio un reactor fotoquímico, y será necesario desarrollar también las técnicas de análisis para la determinación de fenol y de los compuestos intermedios de su oxidación, la concentración de carbono orgánico total y de peróxido de hidrógeno, así como la toxicidad de las aguas tratadas.

Finalmente, se llevará a cabo el desarrollo de un modelo cinético generalizado para describir la evolución de las principales variables del proceso. Se realizará la estimación matemática de los parámetros característicos de dicho modelo, mediante el empleo de la herramienta informática adecuada, para poder prever el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación, dentro del rango de estudio dado a las variables en este trabajo.

## **3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este apartado se presenta el método experimental para la realización de los experimentos de degradación de fenol con el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se recogen las características de los reactivos químicos usados (sección 3.2.1) y la descripción de los elementos que forman el sistema experimental utilizado (sección 3.2.2), así como los procedimientos usados para llevar a cabo los experimentos (sección 3.2.3). Los métodos analíticos empleados en este trabajo se describen en la sección 3.2.4, mientras la sección 3.2.5 describe el simulador de procesos utilizado en la parte correspondiente al modelado del proceso y la estimación de parámetros. Finalmente, se muestran las condiciones de operación en las cuales se llevaron a cabo los diferentes experimentos en la sección 3.2.6.

### **3.2.1. REACTIVOS**

La Tabla 3.4 recoge todos los reactivos y sustancias químicas usadas en la realización de los experimentos. Las correspondientes fichas de seguridad pueden ser consultadas a través de las páginas web de los suministradores. Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada ultrapura obtenida en un equipo *Milli-Q Plus* de la marca *Millipore*.

Tabla 3.4. Lista de reactivos químicos.

Compuesto	Fórmula	Suministrador	Estado	Pureza	Empieo
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	Merck	L	100 %	Patrón IC
Ácido fórmico	H COOH	Panreac	L	98 %	Patrón IC
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Panreac	L	85 %	Medida COT
Ácido maleico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Merck	S	Análítico	Patrón IC
Ácido malónico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Merck	S	Análítico	Patrón IC
Ácido oxálico	(COOH) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Análítico	Patrón IC
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	L	95 – 98 %	Medida COT Valoración iodométrica
Almidón	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Panreac	L	1 %	Valoración iodométrica
Carbonato sódico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	S	Análítico	Fase móvil IC
Catecol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Merck	S	Análítico	Patrón HPLC
Etilenglicol	CH <sub>2</sub> OH CH <sub>2</sub> OH	Merck	L	99 %	Equipo de refrigeración

( L = líquido, S = sólido)

Tabla 3.4. (continuación) Lista de reactivos químicos.

Compuesto	Fórmula	Suministrador	Estado	Pureza	Empleo
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Merck	S	Analítico	Disolución de alimentación Patrones HPLC y COT
Hydrogenofalato potásico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH)	Nacalai Tesque	S	Analítico	Patrón COT
Hydroquinona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Panreac	S	Analítico	Patrón HPLC
Ioduro potásico	KI	Panreac	S	Analítico	Valoración iodométrica
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	L	99,8 %	Fase móvil HPLC
Molibdato amónico	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Analítico	Valoración iodométrica
Patrones pH		Crison	L	pH = 4,0 y 7,0	Medida pH
p-Benzoquinona	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Merck	S	Analítico	Patrón HPLC
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Solvay Interox, S.A.	L	35 % p/p	Agente oxidante
Tiosulfato sódico	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Panreac	L	0,1 N	Valoración iodométrica

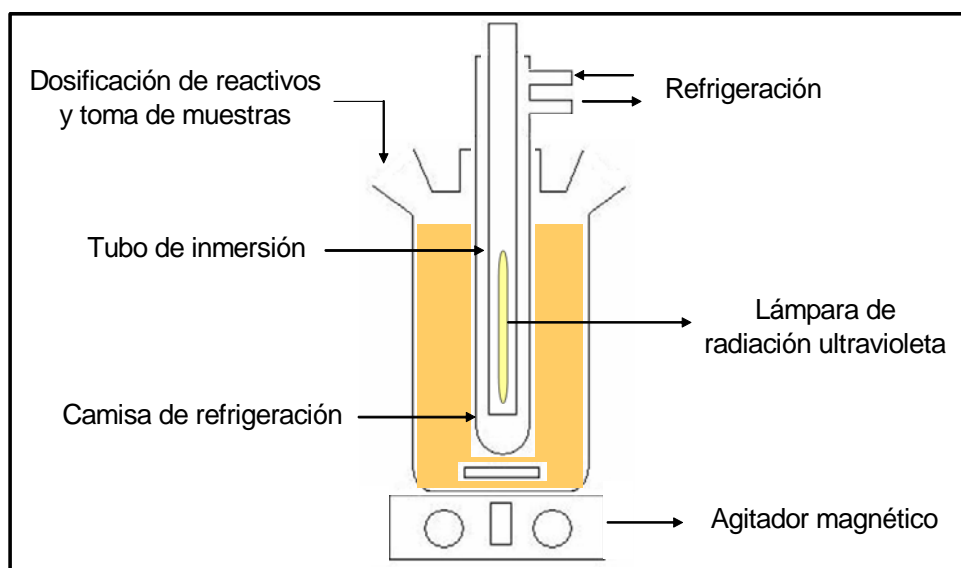
( L = líquido, S = sólido)



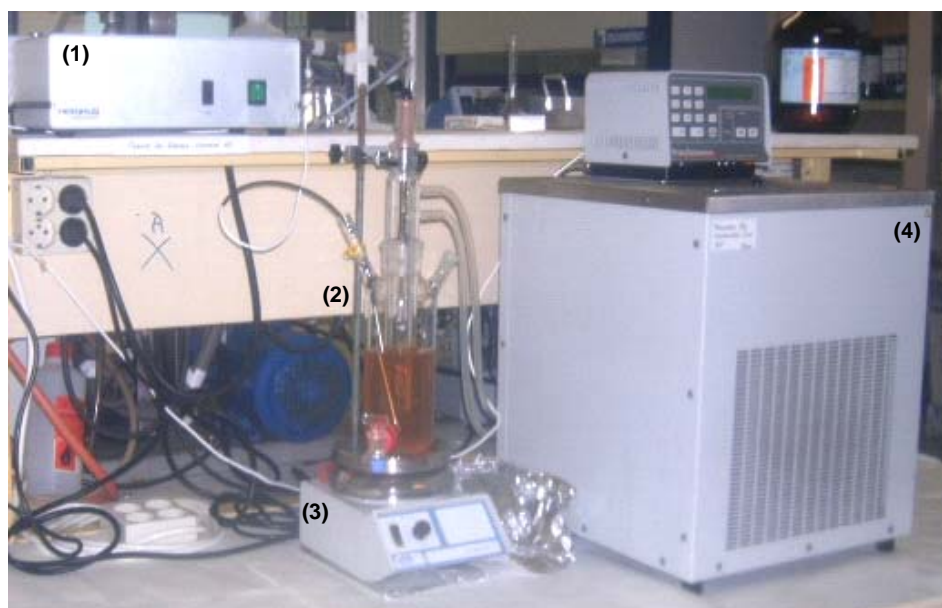
### 3.2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el sistema experimental que se ha empleado para el estudio de la degradación de disoluciones acuosas de fenol mediante el proceso de oxidación avanzada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El sistema experimental empleado para llevar a cabo estos experimentos en el laboratorio se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2. El sistema estaba formado por un reactor de vidrio en cuyo interior se situaba, en el centro y en posición vertical, la lámpara de radiación ultravioleta dentro un tubo de inmersión de cuarzo y rodeado por una camisa para su refrigeración. Un agitador magnético, un equipo de refrigeración y la fuente eléctrica de la lámpara completaban el sistema experimental.



**Figura 3.1.** Esquema del equipo experimental.



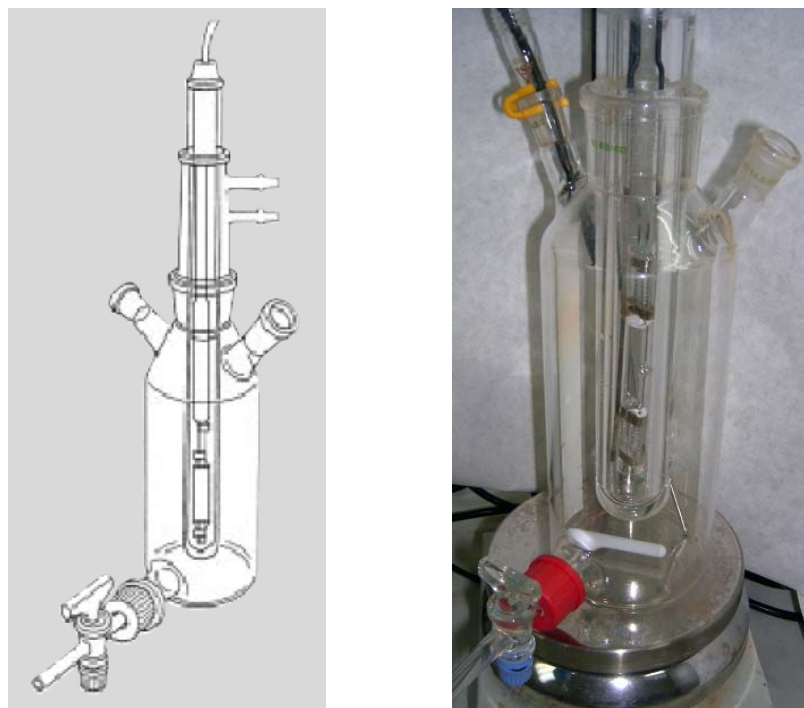
(1) Fuente de alimentación, (2) Reactor, (3) Agitador magnético, (4) Equipo de refrigeración

**Figura 3.2.** Fotografía del sistema experimental de laboratorio.

A continuación se describen las características de cada uno de los elementos que configuran el sistema experimental:

➤ Reactor

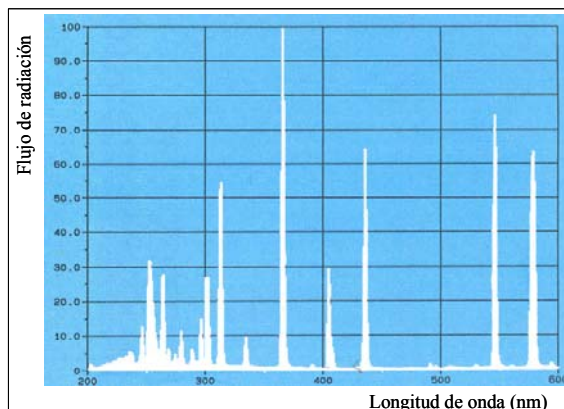
El reactor consistía en un vaso de vidrio de 1 L de capacidad con una válvula de descarga en la parte inferior y tres bocas en la parte superior, una central donde se colocaban la camisa de refrigeración y el tubo de inmersión para la lámpara (ambos elementos son de cuarzo para evitar interferir con la radiación) y dos laterales empleadas para la dosificación de reactivos, toma de muestras o introducción de la sonda de temperatura (Figura 3.3). La Tabla 3.5 recoge las características de cada elemento del reactor.



**Figura 3.3.** Reactor.

➤ Lámpara de radiación ultravioleta

Se empleó una lámpara de vapor de mercurio de media presión de la marca *Heraeus* modelo *TQ150*. La potencia eléctrica de la lámpara era de 150 w. Su espectro de emisión abarcaba el rango comprendido entre los 200 y 600 nm, es decir, el rango de la radiación ultravioleta al completo y parte del visible (Figura 3.4). La determinación el flujo total de radiación generado por la lámpara en el interior del reactor se llevó a cabo mediante experimentos basados en la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno (actinometrías), que se repitieron periódicamente para controlar la evolución de la radiación emitida por la lámpara con el tiempo de funcionamiento. Los datos correspondientes a estas actinometrías se recogen en el Anexo A.I. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía de la lámpara utilizada.



**Figura 3.4.** Espectro de emisión de la lámpara *Heraeus TQ150*.



**Figura 3.5.** Lámpara de radiación ultravioleta.

➤ Fuente de alimentación de la lámpara

La lámpara se conectaba a una fuente de suministro de electricidad para su funcionamiento. La Tabla 3.5 recoge las características de este elemento del sistema.

➤ Equipo de refrigeración

Con el fin de mantener constante la temperatura del medio de reacción y evitar su calentamiento debido al funcionamiento de la lámpara, se utilizó un equipo de refrigeración externo de la marca *Polyscience* con controlador digital. Este equipo hacía circular continuamente una mezcla de agua/etilenglicol al 30 % a través de la camisa de refrigeración del reactor a una temperatura tal que se aseguraba mantener la temperatura deseada en el medio de reacción. Se empleó una sonda RTD de platino (4 mm diámetro × 154 mm longitud) para comprobar en continuo la temperatura del medio de reacción.

➤ Agitador magnético

El reactor se colocó sobre un agitador magnético para asegurar una mezcla homogénea en el medio de reacción. Se empleó un agitador de la marca *Selecta* modelo *Agimatic-S* con un intervalo de agitación comprendido entre 60 y 1600 rpm.

**Tabla 3.5.** Especificaciones técnicas de los elementos del reactor ultravioleta.

<b>VASO DEL REACTOR</b>	
Volumen (mL)	1000
Material	Vidrio
<b>TUBO DE INMERSIÓN</b>	
Longitud (mm)	380
Diámetro (mm)	25
Material	Cuarzo
<b>CAMISA DE REFRIGERACIÓN</b>	
Longitud (mm)	340
Diámetro (mm)	39
Material	Cuarzo
<b>LÁMPARA</b>	
Marca y modelo	<i>Heraeus TQ 150</i>
Potencia (w)	150
<b>FUENTE DE ALIMENTACIÓN</b>	
Dimensiones (mm)	230 × 200 × 145
Peso (kg)	6,6
Conexión eléctrica	230 V / 50 Hz

### 3.2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describe la metodología de trabajo empleada en la realización de los experimentos de degradación de fenol mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En primer lugar, se preparó la disolución de fenol con la concentración deseada y se llenó el reactor con 750 mL de esta disolución, tomando una muestra inicial. A continuación, se conectó la agitación a 250 rpm y la refrigeración del reactor y se deja alcanzar la temperatura deseada. En este punto, el sistema estaba preparado para iniciar el experimento. Se dosificó la cantidad de peróxido de hidrógeno planificada según las condiciones de operación y se conectó la lámpara de radiación ultravioleta. En este momento se comenzó a contar el tiempo de reacción. A diferentes intervalos de tiempo, se tomaron muestras (10 mL) que se almacenaron en nevera a 4 °C y en oscuridad para realizar los posteriores análisis. Las muestras recogidas se prepararon para los respectivos análisis, diluyendo en caso necesario con agua desionizada ultrapura.

Al finalizar el tiempo de reacción, se apagó la lámpara y se desconectaron la agitación y la refrigeración. A continuación, se vació el reactor y se procedió al lavado y limpieza de todos sus elementos.

El trabajo con fuentes de radiación ultravioleta requiere de unas medidas básicas de seguridad, ya que la exposición a este tipo de radiación puede causar daños en la vista y quemaduras en la piel. La lámpara nunca debe de conectarse estando fuera del reactor. El usuario deberá de estar protegido de la radiación en todo momento mediante el uso de bata de algodón, guantes y gafas de protección específica contra la radiación ultravioleta. Como medida de prevención, el reactor se envolvió completamente con papel opaco cuando la lámpara estuvo en funcionamiento para evitar la salida de radiación al exterior. Se indicó el encendido de la lámpara mediante su correspondiente señal de advertencia en la entrada al laboratorio.

### 3.2.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se describen el conjunto de técnicas analíticas empleadas en este capítulo del trabajo. 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 fenol.

Las técnicas analíticas empleadas incluyen cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía iónica (IC) para el análisis de compuestos orgánicos, la medida de parámetros ambientales globales como el pH, el carbono orgánico total (COT) y la ecotoxicidad, y la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

#### 3.2.4.1. Método de análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La determinación cuantitativa de la concentración de fenol (Ph) y de los intermedios aromáticos de oxidación: hidroquinona (Hq), catecol (Ctl) y p-benzoquinona (Bq), se realizó mediante HPLC.

Se empleó un cromatógrafo *Waters 2690* con detector de Diode Array (*996 PDA*), que se muestra en la Figura 3.6. Se utilizó una columna de fase reversa *Supelcosil LC-8* de 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro, con un diámetro de partícula del relleno de 5  $\mu\text{m}$ . La columna estaba en el interior de un horno a 30 °C. Como fase móvil se empleó una mezcla de metanol y agua, con un 1 % de ácido acético. El eluyente circulaba con un caudal constante de 1 mL/min y, con el tiempo de análisis, la mezcla se hacía menos polar. La mejor separación se alcanzó cuando el gradiente programado para la fase móvil comenzaba con un 99/1 % de agua/metanol, transcurridos cinco minutos la relación agua/metanol era 95/5 % y a los veinte minutos de análisis se alcanzaba el 100 % de metanol. Entonces, se regresaba a los porcentajes iniciales en un tiempo de cinco minutos. El volumen de inyección de muestra fue de 20  $\mu\text{L}$ . Se seleccionaron las longitudes de onda de 245, 270, 275 y 285 nm en el detector para la medida de los distintos compuestos, coincidiendo con los respectivos máximos de los espectros de absorción.



**Figura 3.6.** Cromatógrafo HPLC *Waters 2690*.

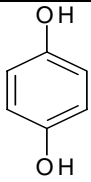
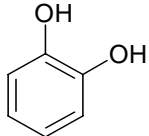
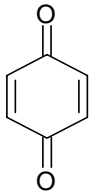
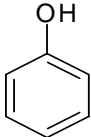
El software (*Millennium 3.05.01*), mediante las ecuaciones de las rectas de calibrado de los distintos compuestos obtenidas a través de muestras patrón, realizaba la integración automática de las áreas de los picos detectados, proporcionando directamente la concentración de cada sustancia en la muestra analizada. En la Tabla 3.6 se muestran las condiciones de operación del método analítico y en la Tabla 3.7 se recogen las condiciones de identificación y cuantificación para cada compuesto por HPLC. En la Figura 3.7 se muestra un cromatograma típico que incluye los compuestos citados.

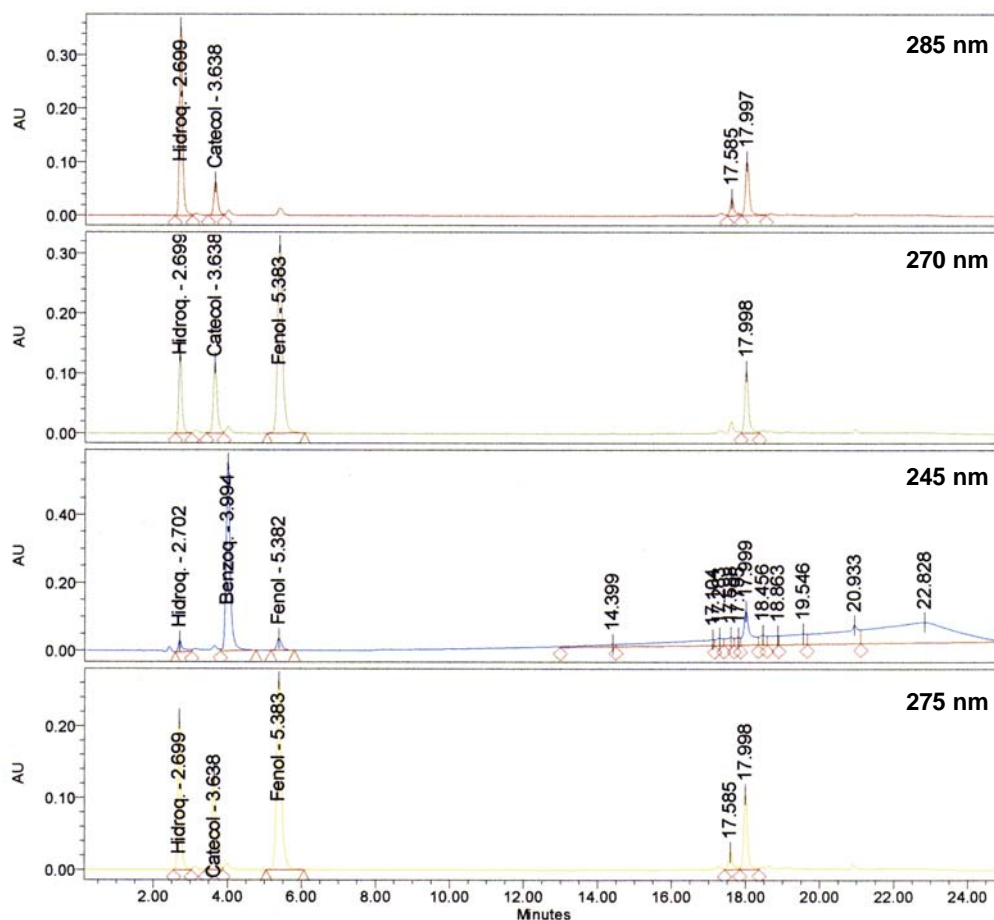
**Tabla 3.6.** Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante HPLC.

<b>Fase móvil</b>	Agua/Metanol (1 % ácido acético)
<b>Caudal de fase móvil</b>	1 mL/min
<b>Gradiente (t / % agua / % metanol)</b>	0 min – 99/1 % 5 min – 95/5 % 20 min – 0/100 % 25 min – 99/1 %
<b>Volumen de inyección</b>	20 µL
<b>Temperatura</b>	30 °C



**Tabla 3.7.** Condiciones de identificación y cuantificación de cada compuesto mediante HPLC.

Compuesto	$t_{\text{retención}}$ (min)	$\lambda_{\text{detección}}$ (nm)	Rango detección (mg/L)	Peso molecular (g/mol)	$C_{\text{coti}}/C_i$
 Hidroquinona	2,57	285	0 – 100	110	0,65
 Catecol	3,29	275	0 – 200	110	0,65
 p-Benzoquinona	3,67	245	0 – 100	118	0,67
 Fenol	4,67	270	0 – 200	94	0,77



**Figura 3.7.** Cromatograma típico del fenol y de los intermedios de oxidación obtenido por HPLC.

### 3.2.4.2. Método de análisis por cromatografía iónica (IC) de supresión aniónica

La identificación cuantitativa de los aniones de los compuestos intermedios de oxidación de carácter ácido: ácidos acético, fórmico, maléico, malónico y oxálico, se llevó a cabo mediante IC.

Se empleó un cromatógrafo *Dionex 120 IC*, mostrado en la Figura 3.8, con una célula de conductividad como detector (modelo ASR - ULTRA). Como fase estacionaria se utilizó una columna *IonPac AS9-HC* de 4 mm y como fase móvil, una

disolución 9,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que fluía continuamente a un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección de muestra fue de 25 µL. El sistema de supresión SRS (*Self Regenerating Supresor*), dispuesto antes del detector, utilizaba una columna modelo P/N 53946 para eliminar la conductividad de fondo debida a los iones producidos en la disociación de carbonatos de la fase móvil y, por tanto, permitió bajar la línea de base mejorando la sensibilidad del análisis. El equipo disponía de un muestreador automático modelo *AS 40* de la marca *Dionex*.



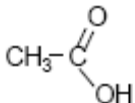
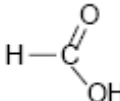
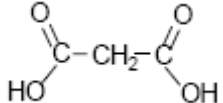
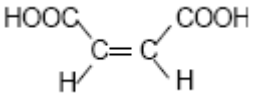
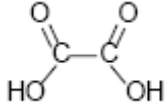
**Figura 3.8.** Cromatógrafo iónico modelo *Dionex 120 IC*.

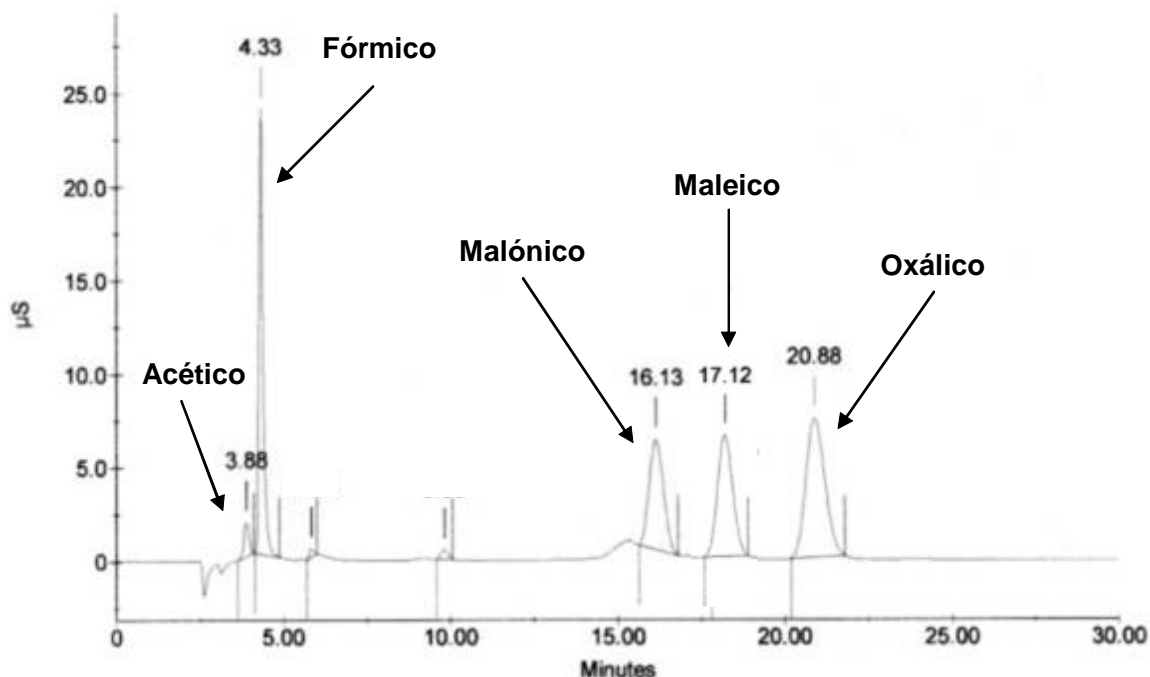
Tras la medición, la señal registrada en el detector se recogía en la estación de trabajo (software *Peaknet*) donde se traducía a unidades de concentración mediante la calibración previa de los distintos compuestos identificados. En la Tabla 3.8 y Tabla 3.9 se muestran las condiciones de identificación y cuantificación para cada compuesto por IC. En la Figura 3.9 se muestra un cromatograma típico de los citados ácidos.

**Tabla 3.8.** Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante IC.

<b>Fase móvil</b>	9 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Caudal de fase móvil</b>	1 mL/min
<b>Volumen de inyección</b>	25 µL
<b>Presión</b>	3000 psi
<b>Conductividad línea base</b>	27 µS

**Tabla 3.9.** Condiciones de identificación y cuantificación para cada compuesto por IC.

Compuesto	t <sub>retención</sub> (min)	Rango detección (mg/L)	Peso molecular (g/mol)	C <sub>CO<sub>2</sub>i</sub> /C <sub>i</sub>
 Ácido acético	4,01	0 – 200	60	0,40
 Ácido fórmico	4,40	0 – 200	46	0,26
 Ácido malónico	15,99	0 – 100	104	0,35
 Ácido maleico	16,98	0 – 100	116	0,48
 Ácido oxálico	20,19	0 – 400	90	0,27



**Figura 3.9.** Cromatograma típico de los intermedios ácidos de la oxidación de fenol obtenidos por IC.

### 3.2.4.3. Análisis del carbono orgánico total (COT)

El contenido en carbono orgánico total se determinó mediante un equipo *Euroglas TOC 1200 Analyzer* (Figura 3.10), que permite efectuar el análisis mediante la combustión a alta temperatura de la muestra y posterior análisis del CO<sub>2</sub> generado por infrarrojo no dispersivo (NDIR), de acuerdo a la norma internacional UNE-EN 1484:1997.

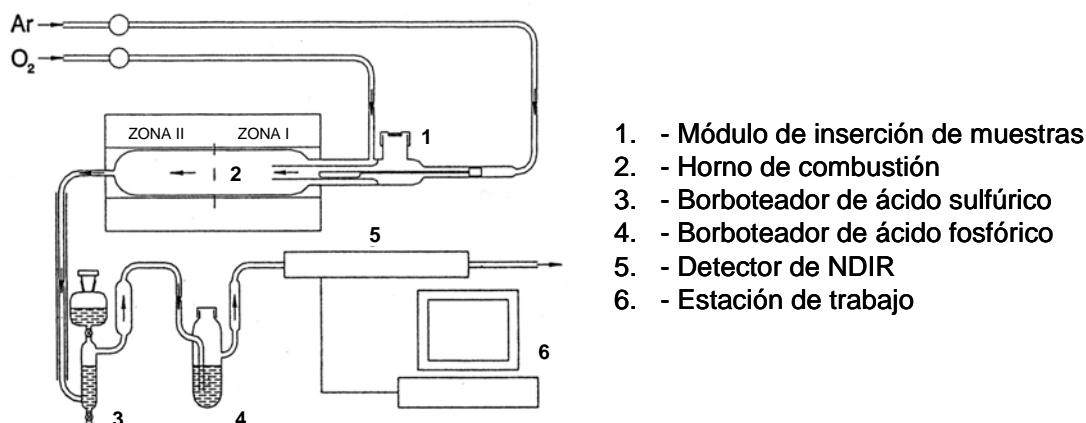


**Figura 3.10.** Analizador de COT Euroglas TOC 1200.

La muestra acuosa se inyectó en un módulo de inserción que se introducía en un horno. El volumen de inyección fue de 100  $\mu\text{L}$  de muestra. El horno estaba dividido en dos zonas que se encontraban a diferente temperatura. La temperatura de cada una de estas zonas así como el tiempo de incineración se programaron en el equipo. El  $\text{CO}_2$  generado en la combustión fue arrastrado por una corriente de oxígeno y argón hasta el detector, previo paso por dos borboteadores de ácido sulfúrico y ácido fosfórico al 10 % respectivamente. El lavador de ácido sulfúrico se empleó para eliminar el agua y los componentes no deseados de la corriente de gases de combustión (dióxido de azufre, hidruros, ...). El detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) midió la cantidad de  $\text{CO}_2$  en el flujo de gases. La integral de la medida obtenida a lo largo del tiempo de análisis era la cantidad de carbono total (CT) en la muestra. Haciendo pasar la corriente de gases por el lavador de ácido fosfórico se obtuvo el valor del carbono inorgánico (CI). La cantidad de carbono orgánico total (COT) se obtiene de la resta de estos dos valores (ecuación 3.1):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (\text{ec } 3.1)$$

La Figura 3.11 muestra un esquema de los elementos del equipo para la determinación del COT.



**Figura 3.11.** Esquema del equipo analizador de COT.

Para realizar medidas de COT en el equipo, es necesario realizar un calibrado previo. El calibrado de COT se realizó con varias muestras patrón de hidrogenoftalato potásico con diferentes concentraciones. En la Tabla 3.10 se recogen las condiciones del análisis de la concentración de COT.

**Tabla 3.10.** Condiciones del análisis de COT.

<b>Tiempo de análisis</b>	480 s
<b>Volumen de inyección</b>	100 µL
<b>Temperaturas de hornos</b>	800 y 1000 °C
<b>Posición de la muestra</b>	30 s – 90 mm
	180 s – 110 mm 120 s – 180 mm
<b>Ventilador</b>	100 %
<b>Rango de detección</b>	0 – 100 mg/L

#### 3.2.4.4. Ensayo de ecotoxicidad Microtox

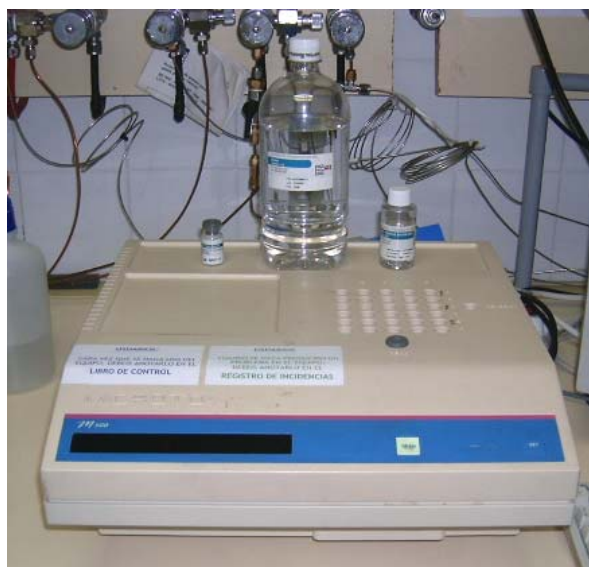
Este ensayo de toxicidad se realizó utilizando la bacteria *Vibrio fischeri*, también conocida como *Photobacterium phosphoreum*, mediante un procedimiento normalizado, que ha sido adoptado oficialmente en España [UNE-EN 11348-3-1998]. Esta bacteria se

caracteriza por presentar en su metabolismo fenómenos de bioluminiscencia, la cual decrece rápidamente con la presencia de sustancias tóxicas en el medio. Esta reducción en la luminiscencia es un parámetro que se emplea para determinar el efecto tóxico de una sustancia o una mezcla ya que ésta incide directamente en el metabolismo bacteriano.

La reducción en la luminiscencia depende de la naturaleza y de la concentración del tóxico. La sensibilidad de la respuesta bacteriana depende de la temperatura y de la salinidad del medio en el que se realiza el ensayo.

La luminiscencia de las bacterias empleadas en el ensayo se midió en un fotomultiplicador *Microtox 500 Analyzer* (Figura 3.12), antes y después de estar en contacto durante 15 minutos con la muestra. El ensayo se realizó a 15 °C, con una salinidad correspondiente al 2 % en NaCl y a un pH entre 6 y 8; un pH diferente al intervalo indicado tiene un efecto multiplicador en la toxicidad. Los reactivos utilizados son:

- un cultivo liofilizado de bacteria *Vibrio fischeri*, almacenado en congelador (- 20 °C),
- una solución de reconstitución, consistente en agua destilada libre de tóxicos,
- una solución acuosa de ajuste osmótico de NaCl al 22 % y,
- una solución acuosa diluyente de NaCl al 2 %



**Figura 3.12.** Analizador *Microtox M500* para ensayo de ecotoxicidad.



Un parámetro tabulado en la literatura para expresar la toxicidad de distintos contaminantes es la  $EC_{50}$  [Hoeben, 2000; Guerra, 2001; Santos et al., 2004]. Se define como la concentración nominal efectiva de contaminante que reduce la intensidad de la emisión de luz de las bacterias un 50 % tras 15 minutos en contacto con el contaminante. Esta variable se calcula a partir de la  $IC_{50}$  mediante la ecuación 3.2:

$$EC_{50} = C \cdot \frac{IC_{50}}{100} \quad (ec\ 3.2)$$

donde C es la concentración de contaminante en la muestra y la  $IC_{50}$  es el porcentaje de volumen de muestra en el volumen final para lograr una inhibición del 50 % en el ensayo de ecotoxicidad. Según la regulación española [BOE, Orden de 13 de octubre de 1989], un residuo se caracteriza como ecotóxico, y por tanto peligroso, cuando el valor del parámetro  $EC_{50} \leq 3000$  mg/L.

Los resultados del ensayo de inhibición de la bioluminiscencia se pueden también expresar como unidades de toxicidad (UT), también llamadas *equitox*. Dicho valor se calcula como se indica en la ecuación 3.3 [Al Momani, 2005; Lapertot et al., 2006; González et al., 2007]:

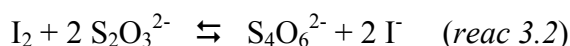
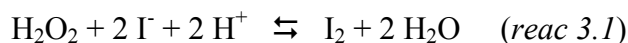
$$UT = \frac{100}{IC_{50}} \quad (ec\ 3.3)$$

La expresión de la ecotoxicidad en forma de UT evita la confusión que se crea por la relación inversa existente entre un valor de  $EC_{50}$  bajo y su significado de elevada toxicidad, ya que las UT expresan de forma directa la toxicidad. El límite legal establecido para vertidos en depuradoras es de 25 UT en muchas provincias españolas [BOCM, decreto 57/2005].

La utilidad del ensayo de ecotoxicidad consiste en que permite tener una idea de la toxicidad de un agua sin conocer su composición. Las UT de un agua residual que contenga distintos contaminantes se calcula como la suma de las UT aportadas por cada uno de ellos, en función de la concentración en la que esté presente en el agua y de su toxicidad individual (ecuación 3.4) [Guerra, 2001; Santos et al., 2004]:

$$UT_{mezcla} = \sum_{i=1}^n UT_i = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{EC_{50i}} \quad (ec\ 3.4)$$





Como la reacción 3.1 es lenta, normalmente es catalizada mediante iones molibdato. Se emplea almidón como indicador para identificar el punto final de la valoración.

El procedimiento a seguir para el análisis es el siguiente:

1. Se añaden a un vaso de precipitados 10 mL de una disolución ácida, compuesta al 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y al 20 % agua que contiene 180 mg/L  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 10 mL de una solución de KI al 1 % peso/volumen.
2. Se añade un volumen conocido de muestra ( $V_{\text{muestra}}$ ). La solución toma un color amarillo.
3. Se comienza a valorar con 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Cuando la solución tome un color amarillo brillante o dorado, añadir unas gotas de solución de almidón al 1 % como indicador. El color de la solución pasará a azul oscuro.
4. Se continúa valorando hasta la desaparición de color de la solución.

La concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra valorada se calcula mediante la ecuación 3.5:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{mg/L}) = \left( \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{muestra}}} \right) \cdot \frac{\text{PM}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \left( \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{muestra}}} \right) \cdot 1700 \quad (\text{ec 3.5})$$

#### 3.2.4.6. Medida de pH

La medida de pH se realizó con un pH-metro *Crison Basic 20* equipado con electrodo específico, calibrado con dos disoluciones patrón de pH 4 y 7 respectivamente, y sonda de temperatura.

### 3.2.5. SIMULACIÓN DE PROCESOS

En esta sección se aborda la descripción de los programas informáticos empleados en la simulación del proceso de degradación del fenol.

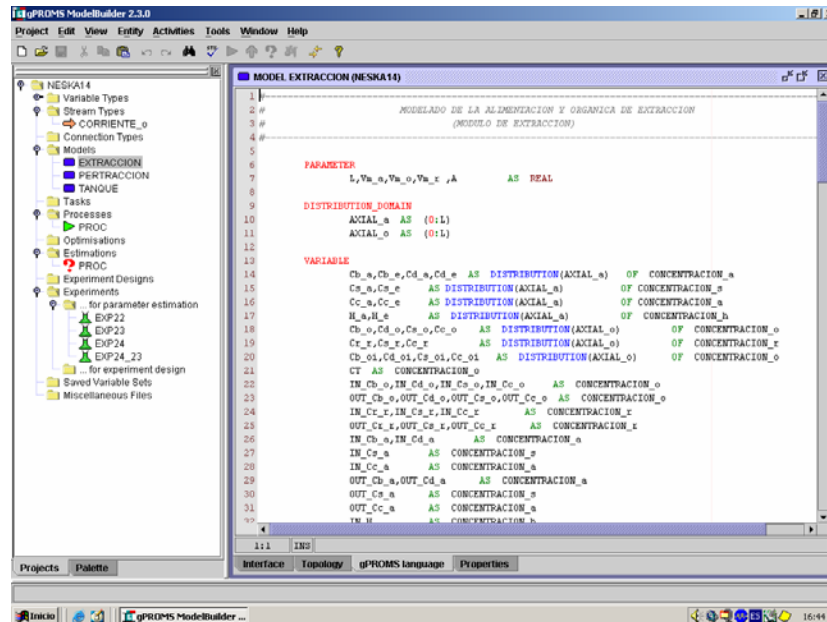
La simulación de procesos esta vinculada a la resolución de los balances y ecuaciones que constituyen el modelo matemático que describe el comportamiento del sistema. Mediante el uso de un programa informático de simulación de procesos es posible resolver el modelo, obteniendo información del sistema sin necesidad de operar físicamente sobre él. La simulación permite también la comprobación y validación de los modelos matemáticos de los sistemas, así como la estimación de parámetros, al poder comparar los datos simulados con los datos experimentales obtenidos. Además, permite obtener información para llevar a cabo el escalado del sistema, analizar la influencia de variables de operación, predecir la respuesta ante una determinada perturbación, etc.

Para llevar a cabo la simulación de un proceso químico es necesario disponer de una adecuada herramienta informática. En la actualidad, existen varios y eficientes simuladores comerciales como por ejemplo, ASPEN o gPROMS entre otros.

En este trabajo la simulación es una herramienta que sirve para la resolución del modelado cinético del proceso y para obtener mediante estimación, los parámetros característicos de dicho modelo. El programa empleado para llevar a cabo la simulación del proceso y la estimación de los parámetros del modelo fue el gPROMS 2.3.0 (*general Process Modelling System*). El empleo de esta herramienta está documentado bibliográficamente y ha sido de uso habitual en el seno del grupo de investigación en que se ha realizado esta tesis doctoral.

### 3.2.5.1. Descripción del software gPROMS

gPROMS es un paquete comercializado por la empresa *Process System Enterprise Ltd.* con capacidad para la simulación, estimación de parámetros y optimización de variables de procesos en el ámbito de la Ingeniería Química. En la Figura 3.14 se muestra la pantalla de visualización del software.



**Figura 3.14.** Pantalla principal del software gPROMS.

Las principales ventajas de este software radican en que emplea un lenguaje sencillo y claro, y además permite la simulación y estimación de parámetros en sistemas tanto en estado estacionario como en condiciones dinámicas. La estructura de este simulador permite seleccionar el modelo matemático bien de una librería o bien que sea el propio usuario el que lo introduzca. Además fue el primer simulador que permitió la resolución de modelos matemáticos en los que las propiedades variaban en una o más dimensiones espaciales. Los modelos matemáticos a resolver pueden incluir sistemas de ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias, así como ecuaciones algebraicas.

El lenguaje gPROMS permite una estructura jerarquizada de modo que el modelo de un proceso complejo se puede descomponer en sub-modelos conectados entre si. No existe límite en el número de niveles que se puede establecer.

En cualquier programa o archivo de gPROMS se definen el siguiente grupo de entidades principales, que se pueden apreciar en la parte izquierda de la Figura 3.14:

- *Variable types*
- *Stream types*
- *Models*
- *Processes*
- *Optimisations*
- *Estimation*
- *Experiments*

En la entidad *VARIABLE TYPES*, se definen los tipos generales de las variables que se emplean en todos los modelos. En general en gPROMS las variables se han de definir rellenando los siguientes campos:

- *Name*, que la define de forma global y será el código con que se identificarán posteriormente las variables de esta categoría en la sección *MODEL*.
- *Default value*, es el valor inicial que se emplea para cualquier tipo de cálculo iterativo.
- *Upper and lower bounds*, se trata de las cotas superiores e inferiores de las variables establecidas para que el valor obtenido durante el cálculo de un determinado tipo de variable esté comprendido entre estos dos valores.

La entidad *STREAM TYPES* permite definir diferentes corrientes a las que se asocian determinadas variables (caudal, concentración, temperatura, etc.), las cuáles permiten establecer conexiones entre los diferentes sub-modelos de los que consta el modelo matemático.

La entidad *MODEL* contiene el modelo o sub-modelos matemáticos que permiten describir el comportamiento del sistema. En este campo es necesario definir las siguientes secciones:

- *Variable*, donde se definen las variables que varían con el tiempo de acuerdo a las categorías de variables definidas en la entidad *VARIABLE TYPES*.
- *Parameter*, donde se definen los parámetros cuyos valores son constantes y por tanto no se han de calcular.

- *Equation*, permite la definición del conjunto de ecuaciones en las que están involucradas las variables y parámetros antes definidos y constituyen el modelo matemático. El lenguaje gPROMS es declarativo, de manera que el orden en que se escriben las ecuaciones es indiferente.

El programa puede estar constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, con respecto del tiempo o una coordenada espacial, y algebraicas acopladas. Para resolver matemáticamente este tipo de problemas, en los que aparecen variables distribuidas, se recurre a métodos numéricos de discretización. Estos métodos son seleccionados por el usuario y en ellos se debe especificar el orden de aproximación y el número de intervalos. Los métodos numéricos disponibles para este software se recogen en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Métodos numéricos disponibles en gPROMS (versión 2.3.0).

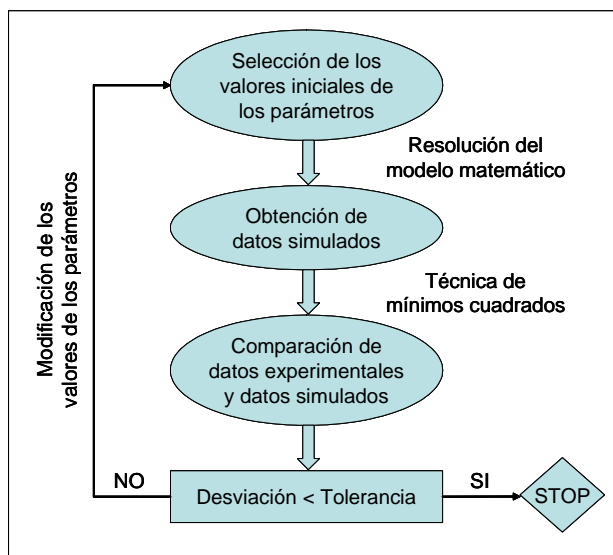
Métodos numéricos	Orden
Diferencias finitas centradas	2, 4, 6
Diferencias finitas hacia atrás	1, 2
Diferencias finitas hacia adelante	1, 2
Elementos finitos en colocación ortogonal	2, 3, 4
Cuadratura gaussiana	6

La entidad *PROCESS* es la sección donde se atribuyen valores a los parámetros y variables descritas anteriormente y se establecen las condiciones de simulación. La estructura de esta entidad es la siguiente:

- *Unit*, en esta sección se determina que un equipo o unidad se va a comportar según un determinado modelo previamente declarado.
- *Set*, donde se introducen los valores de los parámetros definidos en *MODEL*.
- *Assign*, es donde se asignan los grados de libertad mediante la asignación de valores a las variables de entrada definidas en *MODEL*.
- *Initial*, en este bloque se asignan valores iniciales consistentes a aquellas variables que en el modelo son diferenciadas con el tiempo.

- *Solution Parameters*, esta sección permite la manipulación de las opciones de salida de los resultados, así como la selección de los *solvers* o métodos numéricos de resolución más adecuados en cada caso.
- *Schedule*, en esta sección se introducen las especificaciones de operación, por ejemplo la duración de las simulaciones.

Otra de las herramientas importantes que ofrece este paquete de simulación es la parte correspondiente a la estimación de parámetros, denominado gEST (*general Estimation*). Esta herramienta realiza una estimación del valor de los parámetros mediante un proceso iterativo que se basa en la comparación, mediante mínimos cuadrados, de los datos experimentales y los datos simulados obtenidos por resolución del modelo hasta que se cumple el valor de tolerancia especificado (Figura 3.15).



**Figura 3.15.** Técnica de estimación paramétrica.

Para la estimación de parámetros se emplean, junto al programa principal empleado en la simulación, las entidades *ESTIMATION* y *EXPERIMENTS*. La primera de ellas permite especificar que parámetros son los que se desea estimar y qué experimentos se van a emplear para ello. La entidad *EXPERIMENTS* contiene los datos experimentales que se emplean en la estimación.

En el Anexo A.II se recoge el programa desarrollado en lenguaje gPROMS empleado para la simulación y estimación de parámetros realizada en esta tesis.



### 3.2.6. CONDICIONES DE OPERACIÓN

La Tabla 3.12 resume las condiciones de operación en las cuales se realizaron los diferentes experimentos de degradación de fenol mediante procesos de oxidación avanzada fotoquímicos. En la fotólisis de fenol, se examinó la influencia de la concentración inicial del contaminante. Para la oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se estudió la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, para lo cual, se utilizaron cuatro valores distintos de concentración comprendidos ente 0,5 y 1,5 M. En todos los experimentos el pH inicial de la disolución se deja libre.

**Tabla 3.12.** Experimentos de degradación de fenol  
(pH<sub>t=0</sub> = 3,5 – 4,5, V = 700 mL, T = 20 °C, 300 rpm).

Experimento	Fenol (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /fenol (molar)	Tiempo (min)
<i>UV-1</i>	250	0	600
<i>UV-2</i>	1000	0	600
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-1</i>	1000	50	240
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-1b</i>		50	600
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-2</i>		75	240
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-2b</i>		75	600
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3</i>		100	240
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3b</i>		100	600
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-4</i>		150	240
<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-4b</i>		150	600

### **3.3. RESULTADOS**

Este apartado recoge los resultados y la discusión de los experimentos realizados para el estudio de la degradación de fenol mediante sistemas de oxidación avanzada de tipo fotoquímico: fotólisis y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se estudió la influencia de diferentes variables de operación en el proceso y sus efectos sobre la degradación y mineralización del fenol, así como sobre la toxicidad se recogen en este apartado. Cabe destacar el hecho de que muchos de los experimentos aquí presentados se llevaron a cabo por duplicado o triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

#### **3.3.1. FOTÓLISIS DIRECTA (UV)**

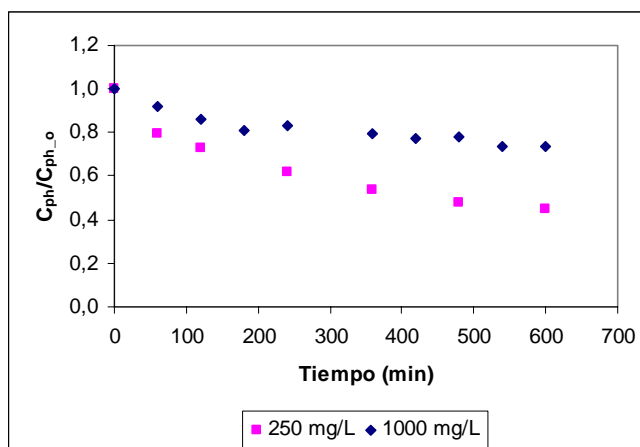
##### **3.3.1.1. Degradación y mineralización del fenol**

En primer lugar, se realizaron una serie de experimentos utilizando únicamente radiación para la degradación del fenol. Estos experimentos servirán para conocer la influencia de la radiación en la degradación y mineralización del fenol en ausencia de peróxido de hidrógeno. Se realizaron experimentos con dos concentraciones iniciales de fenol diferentes: 250 y 1000 mg/L. El tiempo total de exposición de la disolución a la radiación fue de 600 minutos.

Los porcentajes finales de degradación y mineralización se recogen en la Tabla 3.13. En estas condiciones de operación, se obtuvo una degradación lenta del fenol. La disminución de la concentración inicial de contaminante, mejoraba la eficacia de eliminación (Figura 3.16). La degradación fotolítica seguía una cinética de primer orden con una constante igual a  $0,0004 \text{ min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,96$ ). Este valor es próximo al publicado por *Bali et al. (2003)*. Además, se observó una muy baja velocidad de mineralización, siendo los porcentajes de reducción de COT muy similares para ambos casos.

**Tabla 3.13.** Degradación y mineralización de fenol mediante fotólisis tras 600 minutos de exposición a la radiación.

Experimento	Fenol (mg/L)	Degradación (% fenol)	Mineralización (% COT)
UV-1	250	55	12
UV-2	1000	26,5	11



**Figura 3.16.** Degradación de fenol mediante fotólisis para diferentes concentraciones iniciales.

*Bali et al. (2003)* obtuvieron similares resultados. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron inferiores al 20 % tras 300 minutos cuando la concentración de partida de fenol era de 250 mg/L empleando una lámpara UV de 16 W. Para este mismo trabajo, la mineralización del fenol, en ese mismo tiempo, alcanzó tan solo de un 2 %. Estos autores observaron una disminución de la eficacia con el incremento de la concentración inicial de fenol. Este mismo resultado fue mencionado por *De et al. (1999)*. *Mokrini et al. (1997)*, partiendo de 100 mg/L de fenol y en un reactor de 4,5 L equipado con cuatro lámparas UV de 15 W, obtuvo un 23,6 % de degradación de fenol en 60 minutos de fotólisis. *Esplugas et al. (2002)* obtuvieron como resultado de la fotólisis durante 30 minutos de una disolución de 100 mg/L de fenol utilizando una lámpara de 125 W, un 24,2 % de eliminación. Un 45 % de degradación de fenol en 240 minutos fue el resultado que obtuvieron *Alnaizy y Akgerman (2000)* para concentraciones iniciales de 210 mg/L de fenol.

Se confirmó la aparición de compuestos orgánicos intermedios en el proceso de oxidación del fenol, ya que los porcentajes de reducción de COT son sensiblemente menores que los porcentajes de eliminación de fenol, es decir, el carbono orgánico pasa de estar presente inicialmente en forma de fenol a estar presente en forma de fenol y de otro tipo de compuestos orgánicos al finalizar el proceso. Tan solo un 11 y 12 % del COT, respectivamente, se transformó en CO<sub>2</sub>.

Estos resultados muestran que la fotólisis de disoluciones de fenol, en las condiciones de operación estudiadas, no resulta un método de tratamiento eficaz, siendo tanto el rendimiento de la degradación como de la mineralización bajos y los tiempos necesarios de tratamiento prolongados.

### 3.3.1.2. Cálculo del rendimiento cuántico del fenol

El rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) es una medida de la eficacia de los fotones en una reacción fotoquímica. Aunque, generalmente, el rendimiento cuántico de un determinado compuesto químico se define para una radiación monocromática, cuando la fuente de radiación empleada es policromática, el rendimiento cuántico se define como la suma de las relaciones entre el número de moléculas de producto formado o de reactivo eliminado y el número de fotones absorbido para cada longitud de onda [Bolton, 2001].

La velocidad de fotólisis de un compuesto  $i$  es normalmente descrita mediante la ecuación 3.6 que es una combinación de las leyes de Stark-Einstein y de Lambert-Beer [Miller y Olejnik, 2001; López et al., 2003]:

$$-\frac{dC_i}{dt} = I_0 \Phi_i f_i \left[ 1 - \exp \left( -2,3 L \sum_{j=1}^N \varepsilon_j C_j \right) \right] \quad (\text{ec } 3.6)$$

donde  $\Phi_i$  es el rendimiento cuántico del compuesto  $i$ ,  $I_0$  es el flujo de radiación,  $f_i$  es la relación entre la radiación absorbida por el componente  $i$  y la radiación absorbida por todos los componentes de la disolución,  $L$  es la longitud efectiva del reactor y  $\varepsilon_i$  es el coeficiente de extinción molar de la especie  $i$ .

Si solo es considerado el inicio del proceso de fotólisis, se puede asumir que la totalidad de la radiación es absorbida por el compuesto  $i$  y que los intermedios generados no compiten por la absorción de fotones. En ese caso  $f_i = 1$ , y la ecuación 3.6 puede ser integrada, obteniendo una expresión de primer orden como la mostrada en la ecuación 3.7 [Gimeno et al., 2005; Kusic et al., 2006a]:

$$C_{i_o} - C_i - \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{1 - \exp(-\alpha C_{i_o})}{1 - \exp(-\alpha C_i)} \right] = \Phi_i I_o t \quad (\text{ec 3.7})$$

donde el parámetro  $\alpha = 2,3\epsilon_i L$ .

Esta ecuación se empleó para determinar el rendimiento cuántico del fenol en los experimentos de fotólisis. El valor de  $I_o$  se obtuvo mediante las actinometrías, como se describe en el Anexo A.I, y es igual a  $9,3 \times 10^{-5}$  einstein/s.  $\epsilon_{fenol}$  es igual a  $516 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  a 254 nm según los valores publicados en la bibliografía [Alnaizy y Argerman, 2000; Gimeno et al., 2005] y la longitud efectiva del reactor empleado ( $L$ ) era de 2 cm. El  $\Phi_{fenol}$  se obtuvo a partir de la pendiente de la gráfica que representa el término izquierdo de la ecuación 3.7 frente al tiempo al inicio del proceso. El valor obtenido fue 2,5 mmol/einstein ( $r^2=0,97$ ). Este valor es inferior al publicado por otros autores como Gimeno et al. (2005) ( $\Phi_{fenol} = 18$  mmol/einstein), Kusic et al. (2006a) ( $\Phi_{fenol} = 17$  mmol/einstein) o Rodríguez et al. (2002) ( $\Phi_{fenol} = 11$  mmol/einstein). La diferencia puede ser debida a que en estos estudios se empleó en el cálculo el valor del flujo de radiación a 254 nm ( $I_{254 \text{ nm}}$ ) y no el valor de flujo total en todo el rango de emisión de la lámpara ( $I_o$ ).

### 3.3.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 3.3.2.1. Degradación del fenol

Los experimentos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la degradación de disoluciones sintéticas de fenol se realizaron trabajando con una concentración inicial del compuesto constante e igual a 1000 mg/L en todos los casos.

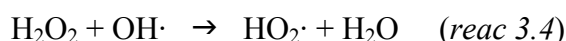
Se estudió la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, principal variable del proceso. El rango seleccionado fue de 0,5 a 1,5 M, lo que supone una relación molar inicial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol entre 50 y 150. Esto supone un exceso de peróxido de hidrógeno, entre 3 y 10 veces, con respecto a la cantidad necesaria de acuerdo a la relación estequiométrica. Sin embargo, dicha relación tan solo tiene en cuenta la cantidad necesaria para la oxidación del fenol y no la formación de compuestos intermedios antes de dar paso a su completa mineralización. Esta es la razón por la cual se seleccionaron concentraciones superiores a la indicada por la estequiometría de la reacción [Stefan *et al.*, 1996].

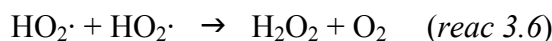
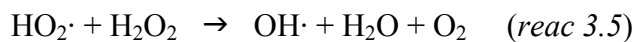
Los resultados obtenidos muestran que la adición de peróxido de hidrógeno al sistema mejora la degradación de fenol comparados con la fotólisis directa incluso para la menor concentración empleada (Figura 3.17). Esto es debido a la generación de radicales hidroxilo debido a la fotólisis del peróxido de hidrógeno (reacción 3.3) [Tuhkanen, 2004]:



Se chequeó la eficacia de la oxidación directa de fenol mediante peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol = 100), sin presencia de radiación ultravioleta, resultando un porcentaje de degradación de fenol inferior al 6 % tras 600 minutos de reacción.

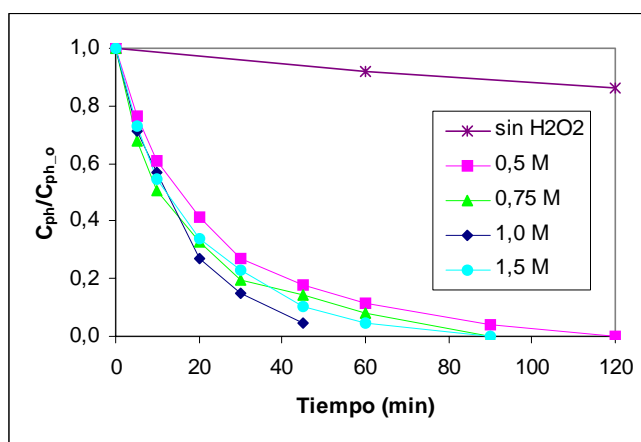
El estudio de la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno tiene su fundamento en la existencia de una concentración óptima para alcanzar la máxima eficacia en este tipo de procesos de oxidación. El aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno favorece a la eficacia de la degradación al generar una mayor concentración de radicales hidroxilo, pero a partir de una cierta concentración, el peróxido de hidrógeno comienza a reaccionar con los propios radicales hidroxilo produciendo un efecto negativo. Una parte del peróxido es consumida en reacciones laterales no deseadas y a su vez, “secuestra” a los radicales hidroxilo disponibles transformándolos en radicales perhidroxilo (HO<sub>2</sub>·) de carácter mucho menos reactivos. Las reacciones que ilustran este fenómeno son las reacciones 3.4 - 3.6 [Tuhkanen, 2004]:





Esta concentración óptima, que permite conseguir la máxima eficacia en la reacción con el menor consumo de reactivo, debe ser investigada para cada caso concreto pues depende del compuesto que se pretenda degradar y las características de la fuente de radiación empleada.

La Figura 3.17 muestra la degradación de fenol alcanzada para las diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno estudiadas. En todas las condiciones estudiadas, se logro más de un 88 % de degradación de fenol después de 60 minutos de tratamiento. Se observa que la degradación completa tiene lugar entre los 60 y los 120 minutos de reacción en todos los casos. La concentración inicial de peróxido de hidrógeno igual a 1,0 M se muestra como la más eficaz (relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol = 100). El error experimental medio entre replicas de un mismo experimento fue del 4,2 %.



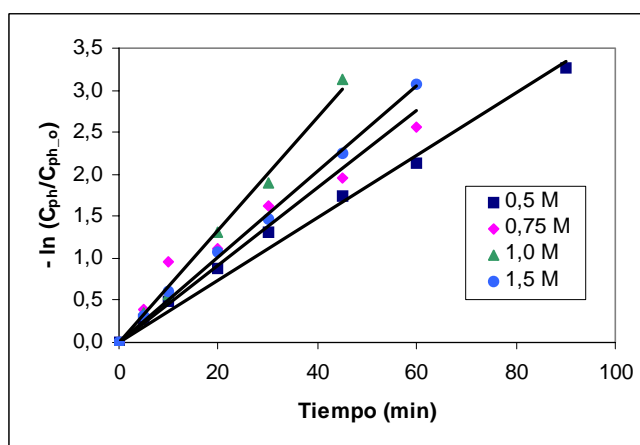
**Figura 3.17.** Degradación de fenol ( $C_{\text{ph}_o} = 1000 \text{ mg/L}$ ).

*Kusic et al. (2006b)* encontraron una relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol óptima igual a 90, consiguiendo un 99 % de degradación de fenol en 60 minutos de tratamiento ( $C_{\text{ph}_o} = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}_o = 6$ ,  $I = 7,36 \times 10^{-6} \text{ einstein/s}$ ). *Alnaizy y Akgerman (2000)* publicaron que esta misma relación óptima se encontraba entre 100 y 250. En el caso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol = 125, más del 95 % de fenol era oxidado en 40 minutos ( $C_{\text{ph}_o} = 210 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}_o = 6 - 7$ ,  $I = 1,52 \times 10^{-6} \text{ einstein/L s}$ ).

El modelo de pseudo-primer orden es a menudo empleado para representar los datos obtenidos en los procesos de foto-oxidación [Esplugas *et al.*, 2002; Bali *et al.*, 2003]. La evolución de la concentración del fenol durante la oxidación con el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ajustó a una expresión cinética de este tipo (ecuación 3.8), como se observa en la Figura 3.18.

$$-\frac{dC_{ph}}{dt} = k_{ph} C_{ph} \quad (\text{ec 3.8})$$

Los valores de la constante cinética para los distintos experimentos se listan en la Tabla 3.14. El valor de la constante cinética aumentó con el incremento de la concentración inicial de peróxido hasta un valor de 1,0 M. Concentraciones mayores no producían una mejora en la cinética del proceso. Estos resultados permiten establecer la concentración óptima de peróxido de hidrógeno para el proceso de oxidación del fenol en 1,0 M, siendo necesarios 69 minutos ( $t_{99\%}$ ) para conseguir la completa degradación del contaminante.



**Figura 3.18.** Degradación de fenol. Ajuste cinético de primer orden.

La Tabla 3.15 recoge los valores de la constante cinética de degradación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del fenol recogidas en diferentes estudios de la bibliografía. La disparidad de resultados puede ser causada por las diferentes condiciones de operación y fuentes de radiación empleadas. *Ksibi et al.* (2003) publican también una constante de primer orden para la degradación fotocatalítica del fenol igual a 0,022 min<sup>-1</sup>.



**Tabla 3.14.** Constantes cinéticas experimentales.

$C_{H_2O_2_o}$ (M)	$k_{ph}$		$k_{COT}$		$k_{H_2O_2}$	
	( $\text{min}^{-1}$ )	$r^2$	( $\text{min}^{-1}$ )	$r^2$	( $\text{M min}^{-1}$ )	$r^2$
0,5	0,037	0,99	0,0032	0,96	0,0011	0,98
0,75	0,046	0,91	0,0041	0,98	0,0017	0,98
1,0	0,067	0,99	0,0048	0,97	0,0021	0,99
1,5	0,051	0,99	0,0034	0,99	0,0021	0,99

**Tabla 3.15.** Constantes cinéticas de primer orden para la degradación UV/ $H_2O_2$  de fenol recogidas en la bibliografía.

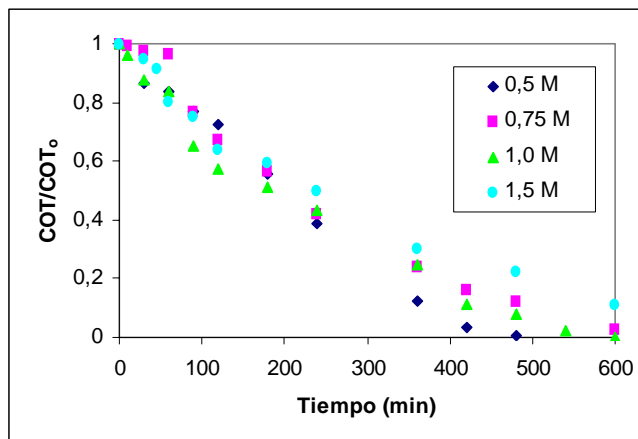
Referencia	$k_{ph}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$H_2O_2$ /fenol (molar)
<i>Bali et al. (2003)</i>	0,010	13,8
<i>Esplugas et al. (2002)</i>	0,104	3,2
<i>Kusic et al. (2006b)</i>	0,081	90
<i>Tryba et al. (2006)</i>	0,0038	143

### 3.3.2.2. Mineralización del fenol

El estudio de la mineralización del fenol se realizó mediante el seguimiento de un parámetro global para indicar el contenido en materia orgánica como es el carbono orgánico total (COT).

La influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la mineralización se muestra en la Figura 3.19. Durante la primera mitad del proceso de oxidación, la concentración de peróxido de hidrógeno apenas tuvo influencia sobre la reducción de COT. Las diferencias fueron ligeramente más significativas en la segunda parte del proceso. La aparente insensibilidad de la reducción de COT con la variación del peróxido de hidrógeno demostró la dificultad de oxidación de los productos

intermedios [Poulopoulos *et al.*, 2006]. La completa mineralización del fenol tuvo lugar a largos tiempos de tratamiento, comprendidos entre los 480 y los 600 minutos dependiendo de la concentración de peróxido de hidrógeno empleada. Los resultados obtenidos fueron similares a los publicados por *Alnaizy y Akgerman (2000)* quienes alcanzaban un 70 % de mineralización de fenol a los 240 minutos de oxidación.



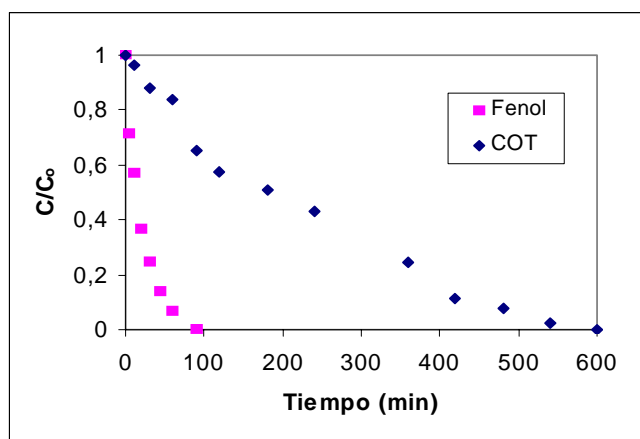
**Figura 3.19.** Mineralización de fenol ( $C_{ph_o} = 1000$  mg/L).

La disminución del COT se ajustó también a una cinética de orden uno, cuyas constantes se muestran en la Tabla 3.14 en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Nuevamente, el máximo valor de la constante cinética se obtuvo para una concentración 1,0 M, lo cual confirma la existencia de un valor óptimo de concentración para la relación molar inicial  $H_2O_2$ /fenol = 100.

En la bibliografía se pueden encontrar más casos en los que la disminución del contenido de COT sigue una cinética de primer orden. *Bali et al. (2003)* y *Rodríguez et al. (2005)* utilizaron una ley de primer orden para el ajuste del COT en un proceso de oxidación foto-Fenton de fenol. *Zhang et al. (2003)* emplearon igualmente una ecuación cinética de orden uno para describir la mineralización del 4-nitrofenol por medio del proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y *Al Momani et al. (2004)*, para la mineralización del 2,4-diclorofenol. *Arslan y Teksoy (2005)* encontraron un valor de la constante de primer orden para la eliminación de DQO en un proceso Fenton de degradación de un efluente de la industria textil igual a  $0,027 \text{ min}^{-1}$ .

**Intermedios de la oxidación del fenol**

La disminución de la concentración de COT fue mucho más lenta que la obtenida para la concentración del fenol (Figura 3.20), hecho que también se ve reflejado en el valor de las constantes cinéticas, un orden de magnitud menores para la reducción del COT con respecto a los valores de las constantes de degradación del fenol (Tabla 3.14). Esto se debe a la formación de compuestos orgánicos intermedios durante la oxidación, es decir, el fenol no se oxida para dar directamente dióxido de carbono y agua.



**Figura 3.20.** Comparación de la eliminación de fenol y COT ( $C_{H_2O_2,0} = 1,0$  M).

Es conocido que los primeros intermedios de la oxidación del fenol son compuestos aromáticos del grupo de las quinonas. Posteriormente, una vez se rompe el anillo aromático, aparecen los hidrocarburos ácidos y finalmente, los ácidos orgánicos de cadena más corta. La ruta de oxidación del fenol cambia en función del tipo de proceso de oxidación avanzada aplicado, pero muchos de compuestos intermedios identificados que aparecen en los diferentes casos son comunes [Masende *et al.*, 2003; Kusic *et al.*, 2006b]. La ruta de oxidación del fenol ha sido objeto de un estudio exhaustivo por parte de algunos autores como Zazo *et al.* (2005) en la aplicación el proceso Fenton o Eftaxias *et al.* (2001), Santos *et al.* (2002) y Masende *et al.* (2003) mediante la oxidación húmeda catalítica.

Se realizó el análisis de estos posibles compuestos orgánicos intermedios en las muestras tomadas en los diferentes experimentos obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 3.21.

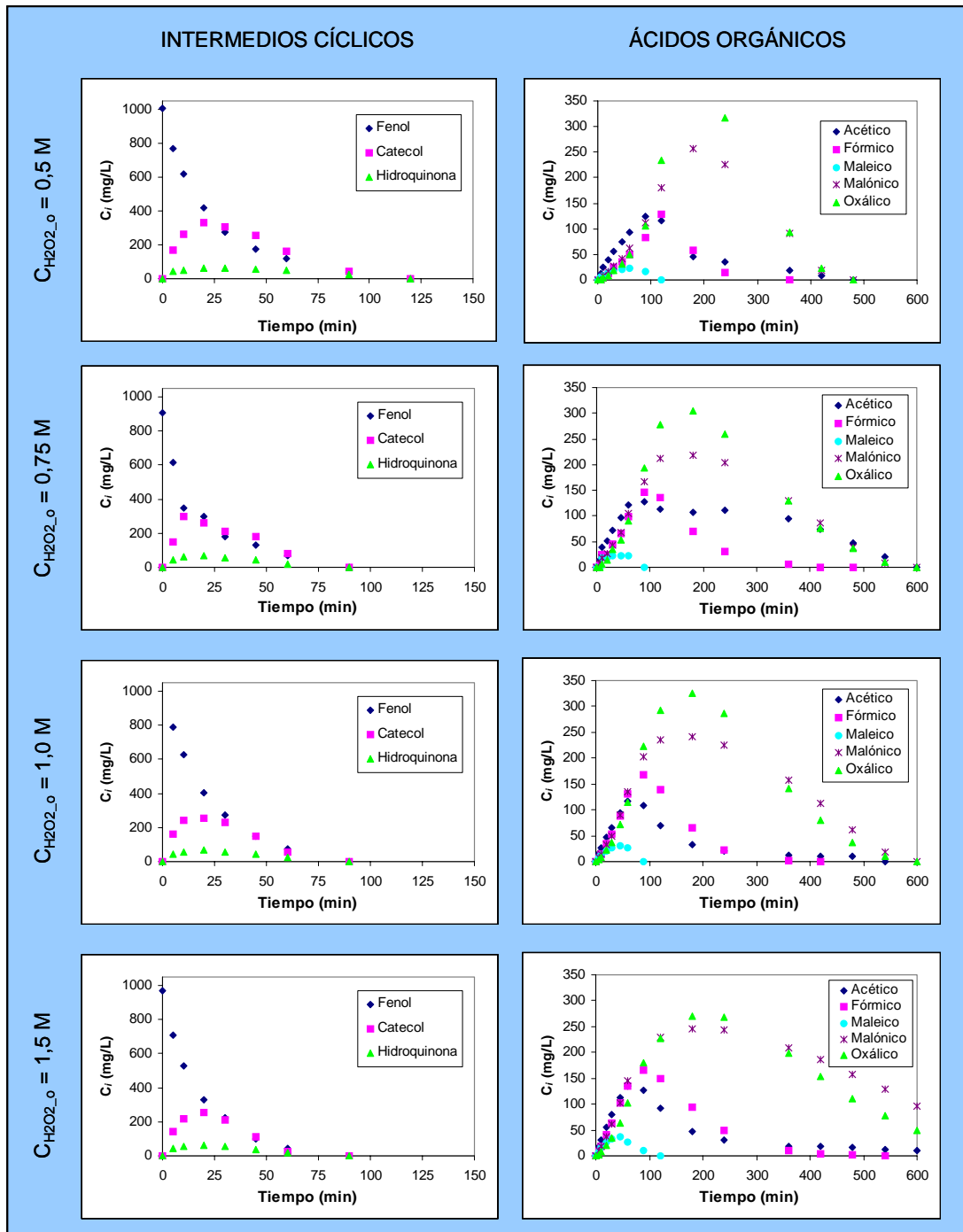
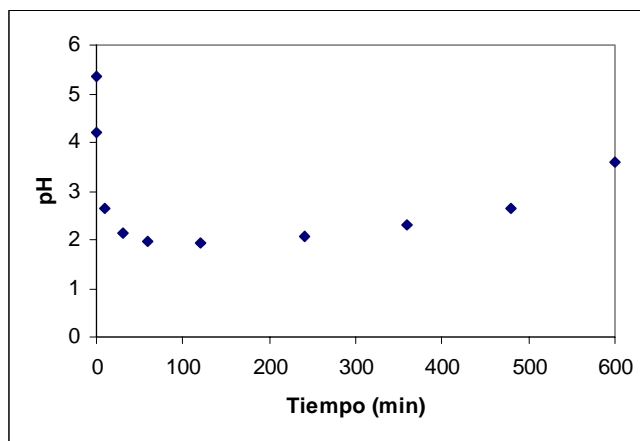


Figura 3.21. Concentraciones de los intermedios detectados en la oxidación del fenol.

Entre los primeros intermedios aromáticos de la oxidación del fenol, se detectaron catecol e hidroquinona, apareciendo el primero como mayoritario en todos los casos. Estos resultados coinciden con los datos publicados por *Huang y Shu (1995)* y por *Alnaizy y Akgerman (2000)*. *Kusic et al. (2006b)* también encontraron al catecol como principal intermedio cíclico de la oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del fenol. Los máximos de concentración de estos intermedios se producían en los primeros minutos de la oxidación (20 – 30 minutos) coincidiendo con la desaparición del fenol. La concentración máxima de catecol alcanzó valores de 250 – 350 mg/L y fue, aproximadamente, entre 4 y 5 veces mayor que la concentración de hidroquinona. Entre los 90 y 120 minutos de tratamiento, se alcanzó la eliminación total de ambos compuestos. *Kusic et al. (2006b)* encontraron benzoquinona como uno de los principales intermedios. Sin embargo, en este trabajo, la presencia de p-benzoquinona se detectó tan solo de forma puntual y en muy bajas concentraciones en algunas de las muestras analizadas. *Scheck y Frimmel (1995)* justifican la no detección de benzoquinona entre los intermedios debido a su inestabilidad en presencia de compuestos oxidantes y a su equilibrio redox con la hidroquinona.

Cuando el fenol y los intermedios cíclicos de su oxidación han desaparecido totalmente, aun existe COT en la disolución, lo cual indica la presencia de compuestos orgánicos. La disminución del pH a lo largo del proceso fue indicador de la formación de compuestos ácidos durante la oxidación (Figura 3.22). En todos los experimentos, el pH inicial fue el pH natural de la disolución de fenol, con un valor comprendido entre 3,5 – 4,5 tras la adición del peróxido. El valor del pH disminuyó hasta 2,0 – 2,5 tras 120 minutos de reacción, y al finalizar el experimento fue igual a 3,5 – 4,0.

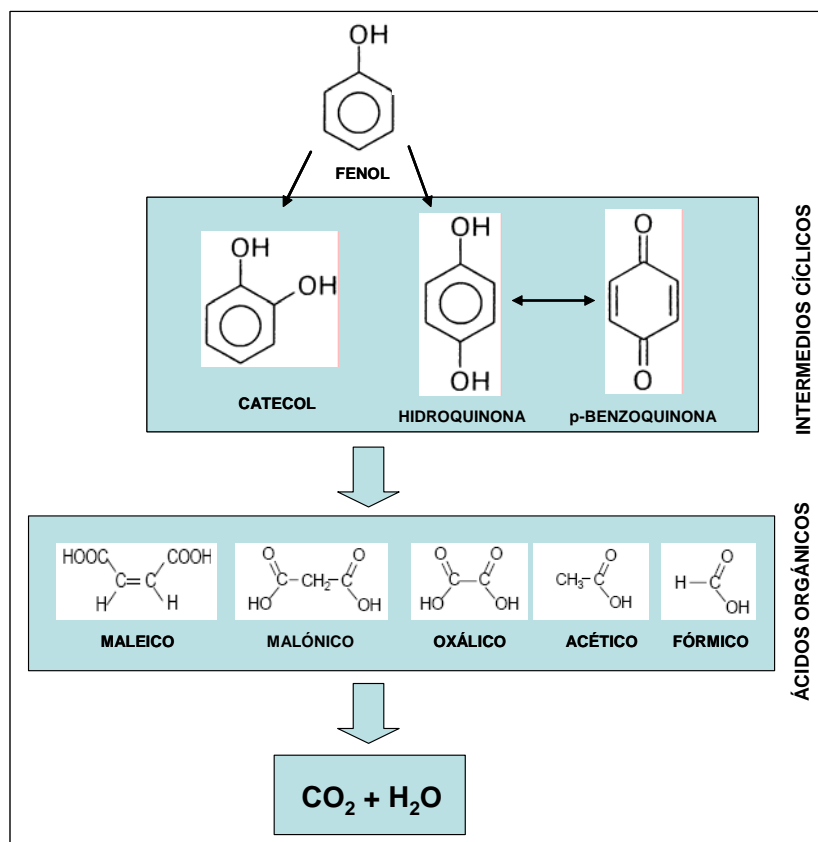


**Figura 3.22.** Evolución del pH durante la oxidación ( $C_{H_2O_2_o} = 1,0$  M).

Se detectaron cinco ácidos orgánicos diferentes como productos intermedios durante la oxidación del fenol. El ácido maleico fue el ácido presente en menores concentraciones (< 50 mg/L) y solamente en los primeros minutos de la reacción (< 120 minutos). Los ácidos acético y fórmico fueron los siguientes en nivel de concentración, presentando un máximo aproximadamente hacia los 90 minutos (100 – 200 mg/L) y desapareciendo a las 6 – 7 horas del inicio del proceso. Finalmente, se detectaron los ácidos malónico y oxálico como los mayoritarios. Estos dos ácidos presentaron su pico máximo de concentración entre los 180 y 240 minutos de reacción (250 – 350 mg/L) y se mostraron como los compuestos más refractarios al tratamiento, siendo totalmente eliminados únicamente con tiempos largos de oxidación (> 500 minutos). *Alnaizy y Akgerman (2000)* también encontraron que el ácido oxálico era el principal producto en la foto-oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del fenol, además de identificar otros ácidos como mucónico, maleico, fumárico y fórmico. Los ácidos identificados por *Scheck y Frimmel (1995)* fueron maleico, fumárico, oxálico y fórmico. *Neamtu et al. (2002)* encontraron que los ácidos oxálico y fórmico son los más resistentes a un proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la oxidación de tintes textiles.

Sin embargo, estos ácidos orgánicos serían oxidables mediante un proceso biológico [*Mijangos et al., 2006; Pouloupoulos et al., 2006*]. Por esta razón, y para evitar la necesidad de prolongados tiempos de radiación, los procesos de foto-oxidación son usados comúnmente como pre-tratamientos en combinación con procesos de tipo biológico.

A partir de los resultados expuestos, un esquema simplificado de la ruta de oxidación del fenol durante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es mostrado en la Figura 3.23.



**Figura 3.23.** Esquema de la ruta de oxidación.

Sin embargo, el balance del COT mostró que no todos los compuestos intermedios se habían identificados ya que la concentración de COT medida experimentalmente fue en todos los casos mayor que la concentración de COT calculada como suma de las concentraciones de COT correspondientes a cada uno de los intermedios identificados (Figura 3.24). Esta diferencia fue menos importante en la parte final de los experimentos, cuando los ácidos orgánicos eran los compuestos mayoritarios. La aparición de un color anaranjado en los minutos siguientes a la completa degradación del fenol fue indicativa de la formación de compuestos poliaromáticos de condensación, siendo estos compuestos responsables del color algunos de los posibles intermedios de oxidación no identificados [Zazo *et al.*, 2005; Mijangos *et al.*, 2006]. Huang y Shu (1995) estudiaron los intermedios formados en la oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del fenol mediante cromatografía de gases detectando algunos compuestos orgánicos aromáticos de alto peso molecular.

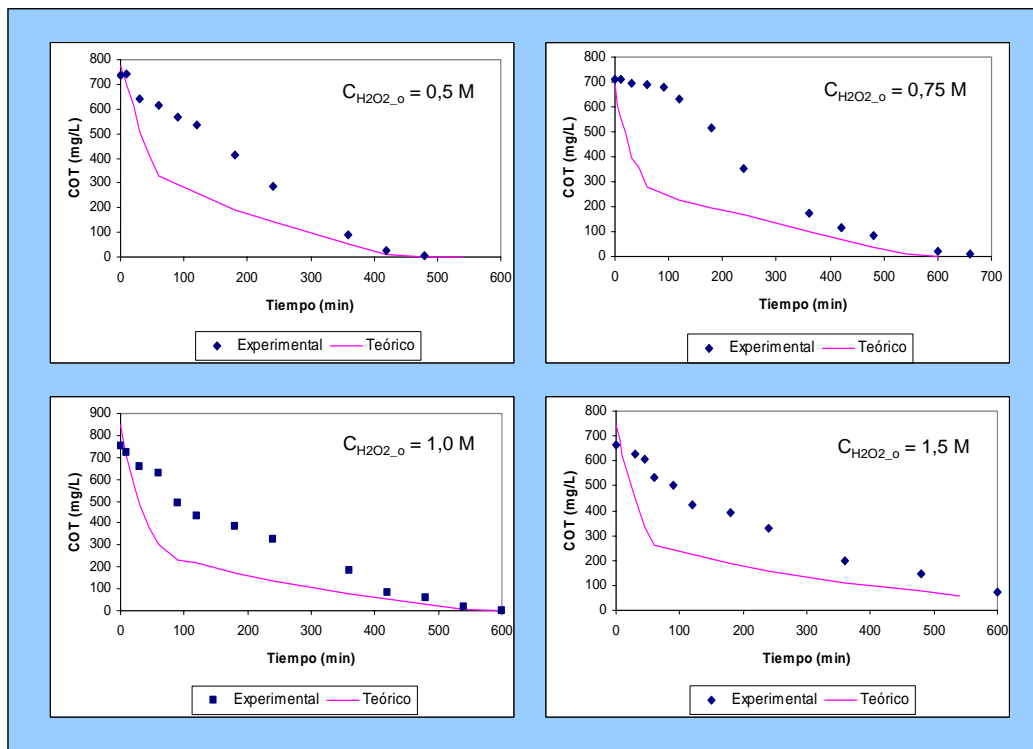


Figura 3.24. Balances COT.

### 3.3.2.3. Peróxido de hidrógeno residual

Se monitorizó la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del proceso de oxidación ya que a partir de este compuesto tiene lugar la formación de los radicales hidroxilo, siendo por lo tanto alta la influencia de esta variable en el resultado final e importante su control. La Figura 3.25 muestra la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno en los diferentes experimentos realizados. Los experimentos se prolongaron el tiempo necesario para asegurar una concentración de peróxido residual igual a cero en el efluente tratado, para lo cual se necesitaron más de 550 minutos. Este hecho es importante porque un exceso de peróxido de hidrógeno resulta perjudicial tanto desde un punto de vista económico como medioambiental pues contribuye a la toxicidad del efluente final. La cinética del consumo de peróxido de hidrógeno en la oxidación se pudo describir mediante una cinética de orden cero (ecuación 3.9):

$$C_{H_2O_2} = C_{H_2O_2_o} - k_{H_2O_2} t \quad (\text{ec 3.9})$$



Los valores obtenidos para las constantes en las distintas condiciones de operación se listan en la Tabla 3.14. De un modo análogo a como ocurría para el fenol y el COT, se produjo un valor máximo para una concentración inicial de peróxido igual a 1,0 M. La explicación puede ser debida a que, cuando se aumentó la relación inicial  $H_2O_2$ /fenol, una mayor fracción de la radiación disponible se empleó en la fotólisis del peróxido [García Einschlag *et al.*, 2002; Pouloupoulos *et al.*, 2006]. Huang y Shu (1995) estudiaron la foto-oxidación del fenol obteniendo una evolución de la concentración del peróxido con el tiempo similar a la presentada en este trabajo. Zhang *et al.* (2003) en su estudio de oxidación UV/ $H_2O_2$  del 4-nitrofenol obtienen una constante cinética de orden cero igual a  $0,0030 \text{ M min}^{-1}$ , mientras Lee *et al.* (2004) para la degradación UV/ $H_2O_2$  de dimetilsulfóxido también establece orden cero para la disminución de la concentración de peróxido con una constante igual a  $0,00092 \text{ M min}^{-1}$ .

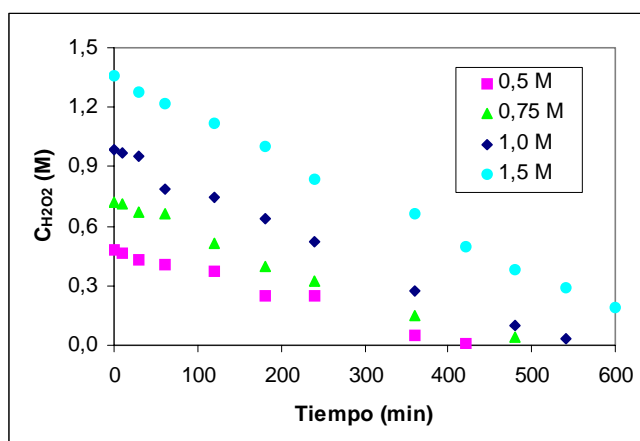
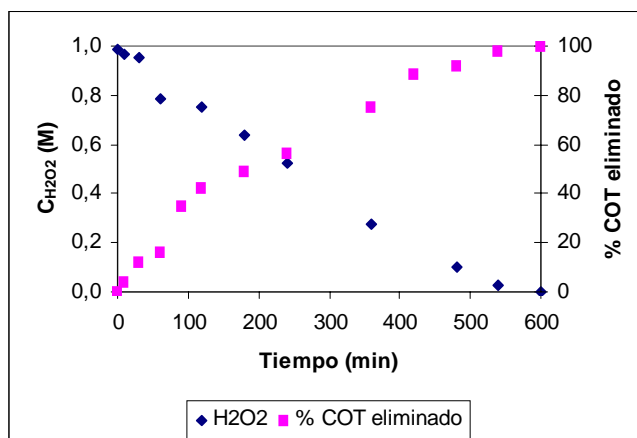


Figura 3.25. Concentración de peróxido de hidrógeno residual.

### Relación entre el peróxido de hidrógeno residual y el COT

Los radicales hidroxilo, formados a partir del peróxido de hidrógeno, son los compuestos responsables de la oxidación de la materia orgánica. La reducción del carbono orgánico total (COT) está, por lo tanto, directamente relacionada con la concentración de peróxido de hidrógeno disponible (Figura 3.26).



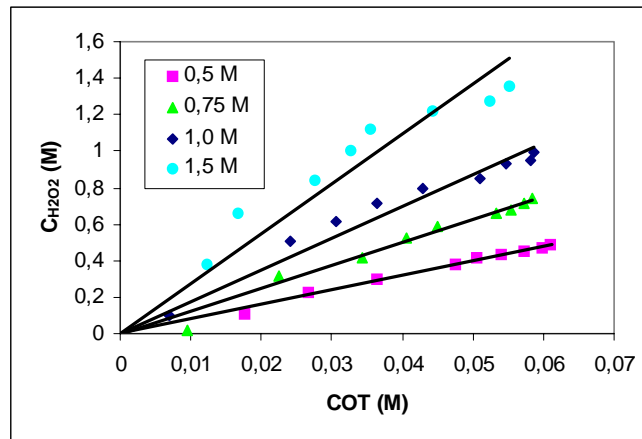
**Figura 3.26.** Reducción COT frente a concentración de peróxido de hidrógeno ( $C_{H_2O_2_o} = 1,0 \text{ M}$ ).

Se estudió la evolución del COT con respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno con el objetivo de poder establecer una relación empírica entre ambas variables, para de una forma directa y sencilla obtener el valor de ambas concentraciones a partir de un único análisis.

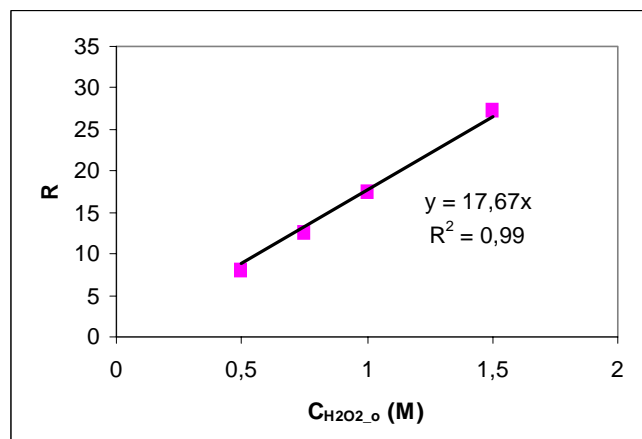
La relación entre la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y COT durante los experimentos es mostrada en la Figura 3.27. Los datos correspondientes a cada uno de los experimentos se ajustaron a una expresión de tipo lineal con altos coeficientes de regresión ( $0,93 < r^2 < 0,98$ ). Si se representa la pendiente de cada una de estas rectas frente a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se observa que existe una relación lineal entre ambos parámetros como se muestra en la Figura 3.28. Por tanto, la relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COT puede ser escrita como una constante numérica ( $R$ ) proporcional a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, dentro del rango de concentraciones estudiado en este trabajo, según se indica en las ecuaciones 3.10 y 3.11:

$$C_{H_2O_2} \text{ (M)} = R \times \text{COT (M)} \quad (\text{ec 3.10})$$

$$R = 17,67 C_{H_2O_2_o} \text{ (M)} \quad (\text{ec 3.11})$$



**Figura 3.27.** Relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente a COT.



**Figura 3.28.** Relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COT (R) frente a concentración inicial de peróxido.

#### 3.3.2.4. Estudio de la toxicidad

Como ya se ha mencionado en este capítulo, el fenol no se oxida directamente a CO<sub>2</sub> y agua sino que se forman una serie de compuestos intermedios. Alcanzar la mineralización completa del fenol puede requerir tiempos de reacción elevados o condiciones de operación severas (alta dosis de reactivo, temperatura elevada, ...), ya que se forman intermedios refractarios a la oxidación como los ácidos de cadena corta. Por ello, la oxidación se concibe en muchas ocasiones como una etapa de tratamiento previa a un proceso de oxidación biológica. Es necesario, por tanto, conocer no solo los intermedios producidos durante la oxidación de fenol sino también su biodegradabilidad o su toxicidad para determinar la viabilidad del posterior tratamiento biológico del efluente. La toxicidad se convierte de este modo en un parámetro de control crucial para evaluar la eficacia del proceso de oxidación [Arslan y Teksoy, 2005; Kajitvichyanukul y Suntronvipart, 2006; Pérez-Moya et al., 2007]. Además, la regulación de la Unión Europea para el Control y Prevención de la Contaminación Integrada (IPPC) obliga al control de la toxicidad de las aguas residuales [Directiva 96/91/CE], por lo que la toxicidad de un efluente líquido industrial debe tenerse en cuenta en la caracterización o en el estudio de un agua residual, complementando los análisis de tipo químico.

Por tanto, con el fin de llevar a cabo un posterior tratamiento biológico o de cumplir con las normas y regulaciones de vertidos acuosos, es necesario determinar la toxicidad del efluente tratado. Sin embargo, a pesar de que existen varios trabajos en la literatura que han estudiado la oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de aguas fenólicas, existen muy pocas referencias que estudien la toxicidad del efluente del reactor durante el tratamiento. Santos et al. (2004) estudian la evolución de la toxicidad durante la oxidación húmeda catalítica del fenol, mientras Zazo et al. (2007) realizan el estudio para la aplicación de un proceso Fenton. Ho y Bolton (1997) detectan compuestos intermedios con alto carácter tóxico en la foto-oxidación del pentaclorofenol. Otros autores se limitan a analizar la toxicidad del efluente tras el tratamiento. Este es el caso de Goi y Trapido (2002) para la degradación de nitrofenoles, Azevedo et al. (2004) para la fotocatalisis de fenol en medio salino o Pérez-Moya et al. (2007) para la eliminación de 2-clorofenol mediante los procesos Fenton y foto-Fenton.

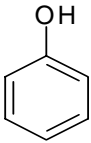
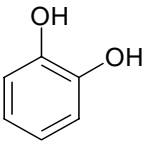
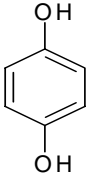
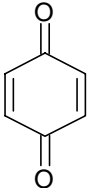
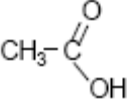
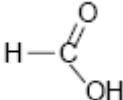
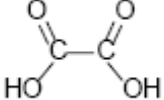
Es interesante identificar y cuantificar los intermedios de oxidación que van apareciendo en el medio de reacción para conocer la evolución de la toxicidad, pues en muchos casos presentan una toxicidad mayor que el propio compuesto de partida. La toxicidad se determinó mediante el ensayo estandarizado Microtox, descrito en el apartado 3.2.4.4 de este trabajo. Los valores de toxicidad de los intermedios de reacción identificados se han recogido en la Tabla 3.16, expresados como concentración nominal efectiva a los 15 minutos de exposición ( $EC_{50}$ ) en mg/L. Estos datos se compararon, en la misma tabla, con valores encontrados en trabajos previos de la bibliografía obtenidos mediante el mismo bioensayo. Las posibles diferencias pueden ser debidas a que los test no se realizaron en las mismas condiciones de tiempo de exposición ni con idénticas cepas de microorganismo.

Puesto que en el medio de reacción existe peróxido de hidrógeno en disolución, y puede también permanecer como peróxido residual en el efluente del reactor, se midió su toxicidad y el resultado se muestra, junto al resto, en la Tabla 3.16.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la hidroquinona y la p-benzoquinona son dos y tres ordenes de magnitud, respectivamente, más tóxicos que el fenol, mientras que la toxicidad del catecol, es del mismo orden que la del fenol. Los ácidos orgánicos presentan alta toxicidad debido a su acidez. Además, cabe destacar el aporte a la toxicidad del peróxido de hidrógeno presente en el agua, semejante a la del fenol. La alta toxicidad del peróxido de hidrógeno es mencionada en la bibliografía [*Goi y Trapido, 2002; García-Montaña et al., 2005*].

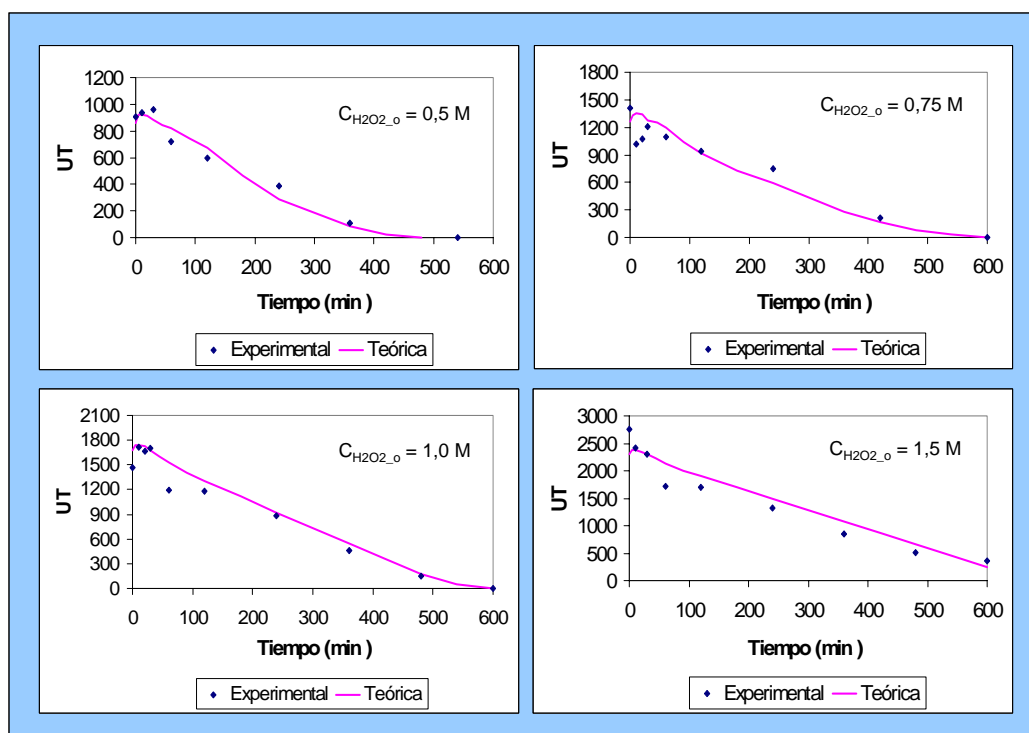
De estos resultados se puede concluir que, solo controlar la disminución de la concentración de fenol no es suficiente criterio de descontaminación, sino que es necesario seguir la evolución de los intermedios cíclicos de la reacción. Además, hay que considerar el aumento de la toxicidad debido a la presencia de peróxido de hidrógeno en la disolución.

**Tabla 3.16.** Valores de toxicidad de los principales compuestos intermedios detectados en la oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de fenol.

Compuesto	Fórmula molecular	EC <sub>50</sub> (mg/L)	
		Experimental	Referencias
Fenol		18,00	22 [Guerra, 2001] 17 [Santos et al., 2004] 16 [Zazo et al., 2007] 25 [FDS Panreac]
Catecol		17,28	32 [Hoeben, 2000] 31,8 [Guerra, 2001] 8,32 [Santos et al., 2004]
Hidroquinona		0,545	0,042–0,079 [Hoeben, 2000] 0,08 [Guerra, 2001] 0,041 [Santos et al., 2004] 0,038 [FDS Panreac]
p- Benzoquinona		0,048	0,0085-1,4 [Hoeben, 2000] 0,1 [Santos et al., 2004] 0,022 [FDS Panreac]
Ácido acético		9,63	9,24 [Hoeben, 2000] 11 [FDS Panreac]
Ácido fórmico		6,27	7,91 [Hoeben, 2000] 7,96 [FDS Panreac]
Ácido oxálico		10,93	11,3 [Hoeben, 2000] 11,3 [FDS Panreac]
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20,27	17 [Zazo et al., 2007]

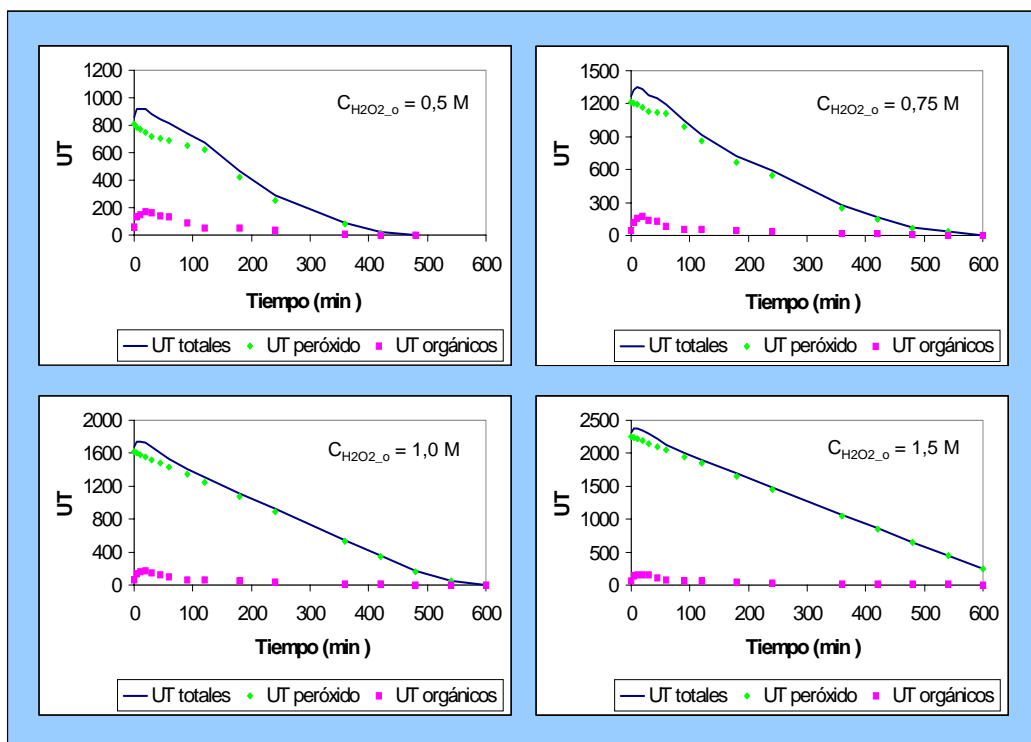
Para los experimentos realizados, partiendo de diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, se llevó a cabo un estudio de la evolución de la toxicidad durante el proceso de oxidación. Las condiciones de operación de estos experimentos están recogidas en la Tabla 3.12.

Se analizó la evolución de los valores experimentales de la toxicidad del efluente del reactor, expresados en forma de unidades de toxicidad (UT), con el tiempo durante los diferentes experimentos. La toxicidad también se calculó, de acuerdo a la ecuación 3.4, a partir de las  $EC_{50}$  de los intermedios identificados y de sus concentraciones en cada muestra. La concentración de peróxido de hidrógeno también se tuvo en cuenta. La comparación entre las medidas experimentales de la toxicidad y los valores calculados mediante el balance teórico es mostrada en la Figura 3.29. Los resultados muestran un buen ajuste entre los valores experimentales y teóricos, con desviaciones estándar entre el 12 y el 18 %. Cabe destacar el importante peso del peróxido de hidrógeno en el valor de toxicidad. A medida que tiene lugar la reacción y el peróxido de hidrógeno es consumido, se produce un elevado descenso de la toxicidad.



**Figura 3.29.** Evolución de la toxicidad. Medidas experimentales y balance teórico.

Con el fin de observar la evolución de la toxicidad relativa a los compuestos orgánicos, se realizó esta misma comparación restando el valor aportado por el peróxido de hidrógeno tanto de las medidas experimentales como del balance teórico (Figura 3.30). Como se puede observar en esta figura, existe un aumento de la toxicidad al inicio de la oxidación del fenol, que se puede relacionar con la aparición de los intermedios cíclicos. El valor máximo de toxicidad debido a los compuestos orgánicos aparece, aproximadamente, a los 20 minutos de reacción y llega a triplicar el valor de toxicidad inicial. Tras 2 horas de reacción, la toxicidad expresada como UT vuelve a alcanzar su valor inicial y, después de 5 horas, el valor es inferior a 25 UT en todos los casos.



**Figura 3.30.** Evolución de la toxicidad. Toxicidad total y toxicidad de compuestos orgánicos.

Desde el punto de vista de la toxicidad, por tanto, podemos concluir que eran necesarias 5 horas de tratamiento para asegurar un efluente con valores por debajo de los límites admisibles de vertido, siempre que se elimine el peróxido residual del efluente tratado. En caso contrario, el peróxido aporta toxicidad a las aguas y serían necesarias hasta 10 horas de tratamiento para su completa eliminación. Estos elevados



valores de toxicidad debidos a la presencia de peróxido de hidrógeno pueden sugerir el uso de concentraciones más bajas de reactivo en el tratamiento, pero dosis tan altas han de ser utilizadas para alcanzar una completa mineralización del fenol.

### **Relación entre la toxicidad y el COT**

Como se ha mostrado, la toxicidad de las aguas depende de su composición, es decir, de la concentración y naturaleza de los compuestos presentes. En este caso, esta composición se puede dividir en dos fracciones: el fenol y sus intermedios de oxidación, cuya concentración puede ser expresada de forma conjunta como COT, y el peróxido de hidrógeno.

Se estudió la evolución de la toxicidad con respecto a estos dos parámetros (COT y  $H_2O_2$ ) con el fin de encontrar una ecuación empírica que permita establecer una relación sencilla y directa entre estas variables. De esta manera, la toxicidad durante el tratamiento podría ser establecida a partir de otra variable de seguimiento del proceso, sin necesidad de desarrollar el procedimiento analítico específico para la toxicidad, y simplificando de este modo el trabajo. Otros autores han establecido relaciones entre la toxicidad y otras variables de seguimiento del proceso de oxidación. *Al Momani (2005)* encuentra una relación entre la evolución de la toxicidad y el porcentaje de degradación de nitrobenzeno mediante el proceso foto-Fenton. *Chacón et al. (2006)* y *Arslan (2007)* establecen una relación entre las tendencias de la eliminación de color y la reducción de la toxicidad durante la degradación fotocatalítica de tintes textiles.

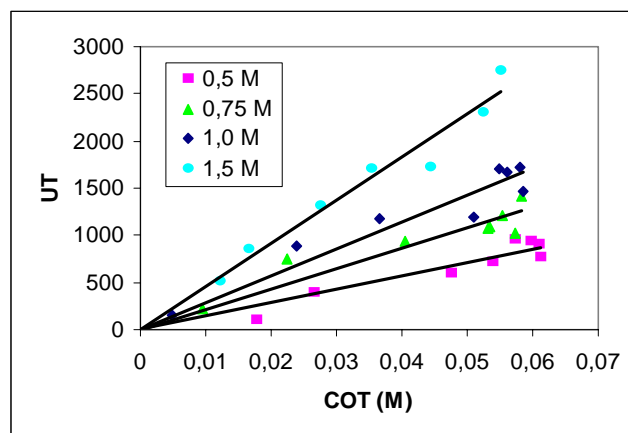
La relación entre la toxicidad y la concentración de COT a lo largo de los distintos experimentos se muestra en la Figura 3.31. Los datos se ajustaron a una expresión lineal, obteniendo coeficientes de regresión ( $r^2$ ) entre 0,88 y 0,95. También se observó que las relaciones lineales UT/COT cambiaban en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. La Figura 3.32 muestra la influencia de dicha concentración inicial en el valor de  $S$ .

A partir de estos resultados, se estableció la siguiente correlación lineal para la dependencia entre la toxicidad y el contenido en COT de las aguas tratadas (ecuaciones 3.12 y 3.13):

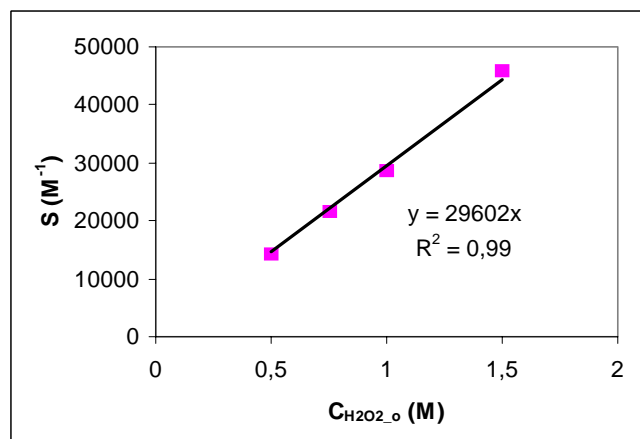
$$UT = S \times COT (M) \quad (ec\ 3.12)$$

$$S = 29602 C_{H_2O_2_o} (M) \quad (ec\ 3.13)$$

Mediante esta ecuación y conociendo la concentración inicial de reactivo, la toxicidad durante el proceso de oxidación puede ser evaluada a partir del seguimiento del COT, para el rango estudiado de las variables de operación.



**Figura 3.31.** Relación toxicidad frente a COT.



**Figura 3.32.** Relación UT/COT (S) frente a concentración inicial de peróxido.

### 3.3.2.5. Modelado y simulación de la cinética del proceso

La expresión cinética que describe la degradación de un compuesto mediante el proceso de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debe tener en cuenta las dos formas de oxidación que pueden tener lugar. La oxidación puede producirse por la vía fotolítica, cuando la degradación es debida directamente a la acción de la radiación ultravioleta, o por la vía radicalaria, debido a la formación de radicales hidroxilo, generados como consecuencia de la fotólisis del peróxido de hidrógeno. Dicha expresión se muestra en la ecuación 3.14 [Glaze et al., 1995; López et al., 2003]:

$$-\frac{dC_i}{dt} = kC_iC_{OH} + 2,3LI_o\Phi_i\varepsilon_i f_i C_i \quad (ec\ 3.14)$$

donde  $\Phi_i$  es el rendimiento cuántico del compuesto  $i$ ,  $I_o$  es el flujo de radiación ultravioleta en el reactor,  $f_i$  es la relación entre la radiación absorbida por el compuesto  $i$  y la radiación absorbida por el total de compuestos en la disolución,  $L$  es la longitud efectiva que recorre la radiación, y  $\varepsilon_i$  es el coeficiente de extinción molar del compuesto  $i$ . Los términos  $(kC_iC_{OH})$  y  $(2,3LI_o\Phi_i\varepsilon_i f_i C_i)$  representan, respectivamente, la contribución de los radicales hidroxilo y de la radiación ultravioleta en la reacción de oxidación.

Si asumimos que  $f_i$  es una constante igual a 1, es decir, el compuesto  $i$  es el único en la disolución que puede absorber radiación, se puede integrar la ecuación 3.14 obteniendo como resultado la siguiente expresión (ecuación 3.15):

$$-\ln\left(\frac{C_i}{C_{i,0}}\right) = (kC_{OH} + 2,3LI_o\Phi_i\varepsilon_i) t \quad (ec\ 3.15)$$

Esta ecuación puede ser asimilada a una expresión cinética de primer orden, asumiendo que en el estado estacionario la concentración de radicales hidroxilo es una constante cuyo valor depende de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. La dependencia de la cinética con la concentración inicial de peróxido puede ser entendida considerando que una mayor relación inicial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COT da lugar a una mayor fracción de radiación absorbida por parte del peróxido y la consecuente generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo [García Einschlag et al., 2002]. Si se incluye esta suposición, la ecuación 3.15 se transforma en la ecuación 3.16:

$$-\ln\left(\frac{C_i}{C_{i_0}}\right) = (k_{OH} \cdot C_{H_2O_2_0} + k_{UV}) t = k' t \quad (\text{ec 3.16})$$

donde  $k_{OH}$  y  $k_{UV}$  representan las constantes cinéticas de la oxidación por las vías radicalaria y fotolítica respectivamente, y  $k'$  es la constante de pseudo-primer orden [Benitez et al., 2001] (ecuaciones 3.17 – 3.19):

$$k_{OH} = k C_{OH} \quad (\text{ec 3.17})$$

$$k_{UV} = 2.3LI_0\Phi_i\epsilon f_i \quad (\text{ec 3.18})$$

$$k' = k_{OH} C_{H_2O_2_0} + k_{UV} \quad (\text{ec 3.19})$$

El procedimiento seguido hasta la obtención de la ecuación 3.16 para la degradación de un determinado compuesto  $i$  mediante el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se considera válido para el caso de un parámetro de caracterización general como el COT. La expresión cinética aplicada para el caso concreto del COT quedaría como se muestra en la ecuación 3.20:

$$-\frac{dCOT}{dt} = (k_{OH} C_{H_2O_2_0} + k_{UV}) COT = k' COT \quad (\text{ec 3.20})$$

La ecuación 3.20 para describir la cinética del proceso de mineralización de un contaminante con el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, junto a la ecuación 3.21, que describe la cinética de orden cero del peróxido de hidrógeno en este mismo proceso, forman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que describe la cinética global de la oxidación y que consta de tres parámetros característicos, las constantes cinéticas  $k_{OH}$ ,  $k_{UV}$  y  $k'_{H_2O_2}$ .

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_{H_2O_2} = k'_{H_2O_2} C_{H_2O_2_0} \quad (\text{ec 3.21})$$

En el caso de la degradación del fenol, este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvió con la ayuda del simulador comercial gPROMS (ver apartado 3.2.5.1). Se estimaron los parámetros característicos del modelo cinético, de manera que se obtuviera la mínima desviación estándar entre los datos experimentales y los calculados por dicho modelo. La expresión empleada para la desviación estándar fue la siguiente (ecuación 3.22):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{t=0}^n \left[ \frac{(C_{\text{exp.}} - C_{\text{mod.}})^2}{C_{\text{exp.}}} \right]}{n-1}} \quad (\text{ec 3.22})$$

donde  $C_{\text{exp.}}$  y  $C_{\text{mod.}}$  son las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo respectivamente y  $n$  es el número total de datos disponibles.

Los valores obtenidos para las diferentes constantes cinéticas se muestran en la Tabla 3.17, con una desviación estándar entre el 7,1 y el 10,3 %.

**Tabla 3.17.** Constantes cinéticas estimadas por gPROMS.

Parámetro	Unidades	Valor estimado
$k_{OH\cdot}$	$M^{-1}min^{-1}$	$4,50 \times 10^{-3}$
$k_{UV}$	$min^{-1}$	$4,61 \times 10^{-4}$
$k'_{H_2O_2}$	$min^{-1}$	$2,02 \times 10^{-3}$

La Figura 3.33 muestra la evolución de las concentraciones de COT y  $H_2O_2$  calculadas a través del modelo cinético para diferentes concentraciones iniciales de  $H_2O_2$ , y las compara con los datos obtenidos experimentalmente en el laboratorio en esas mismas condiciones de operación. En estas gráficas se observa el buen ajuste entre los datos experimentales y los datos calculados con el modelo matemático propuesto para las dos concentraciones. Se puede concluir, por lo tanto, que este modelo puede ser utilizado para la predicción de las concentraciones de COT y  $H_2O_2$  en la degradación de fenol mediante el proceso UV/ $H_2O_2$  dentro del rango de operación estudiado.

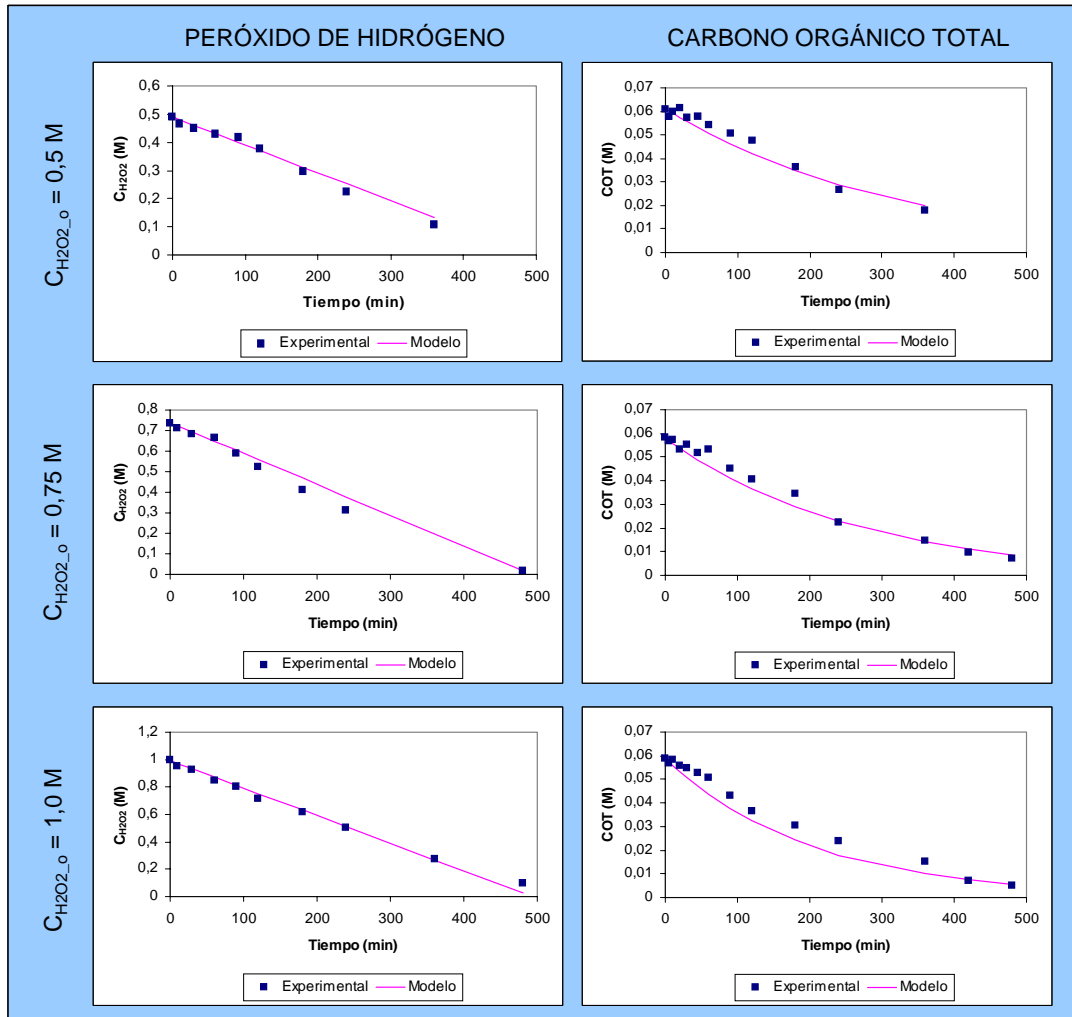
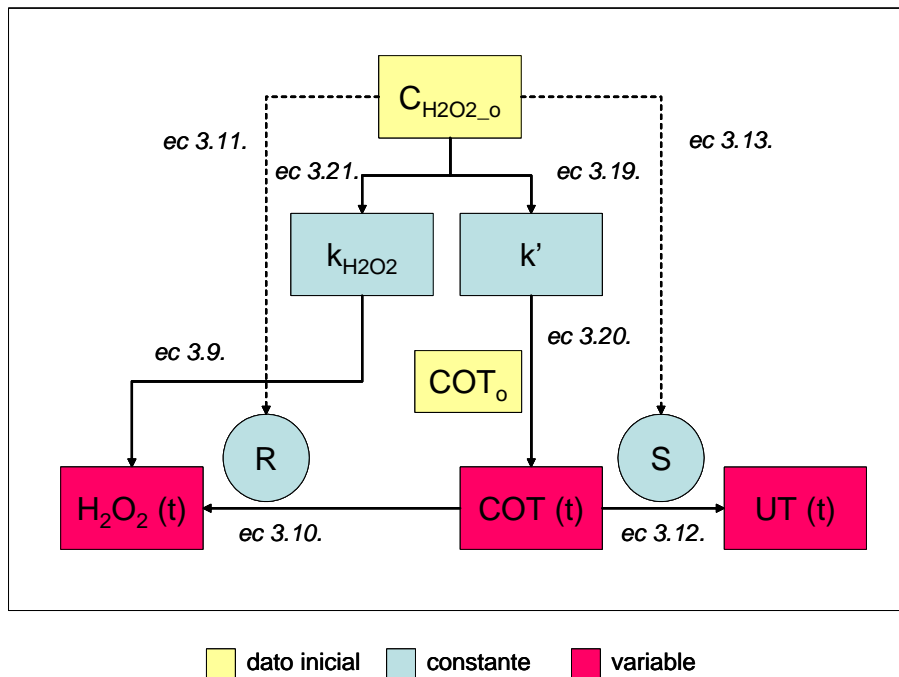


Figura 3.33. Comparación de los valores experimentales y los valores simulados con el modelo matemático propuesto.

Uniando las ecuaciones del modelo cinético para la predicción de las concentraciones de COT y  $H_2O_2$  con las relaciones empíricas encontradas entre  $H_2O_2/COT$  y  $UT/COT$  se puede construir un modelo generalizado para la descripción del proceso de oxidación UV/ $H_2O_2$  del fenol en el cual, a partir de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, calcular las concentraciones de  $H_2O_2$ , COT y UT a lo largo del tiempo de reacción. Este modelo sería aplicable en el rango de las variables de operación estudiado en este trabajo. La Figura 3.34 recoge un esquema de este modelo en el que se muestran las relaciones entre las variables y las ecuaciones necesarias para realizar los cálculos correspondientes.



**Figura 3.34.** Esquema del modelo generalizado para la predicción de resultados.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Al Momani F., Sans C., Esplugas S. (2004). **A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol.** *Journal of Hazardous Materials* 107, 123 – 129.
- Al Momani F. (2005). **Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179, 184 – 192.
- Alnaizy R. y Akgerman A. (2000). **Advanced oxidation of phenolic compounds.** *Advances in Environmental Research* 4, 233 – 244.
- Arslan I. y Teksoy S. (2005). **Acid dyebath effluent pre-treatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity.** *Dyes and Pigments* 73, 31 – 39.
- Arslan I. (2007). **Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone.** *Journal of Environmental Management* 82, 145 – 154.
- Azevedo E.B., Neto F.R.A., Dezotti M. (2004). **TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates and acute toxicity.** *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 165 – 173.
- Bali U., Çatalkaya E., Sengül F. (2003). **Photochemical degradation and mineralization of phenol: a comparative study.** *Journal of Environmental Science and Health* 38, 2259 – 2275.
- Barakat M.A., Tseng J.M., Huang C.P. (2005). **Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds.** *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 101 – 106.
- Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L., Rubio F.J. (2001). **Oxidation of several chlorophenolic derivates by UV irradiation and hydroxyl radicals.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 312 – 320.



- Bertelli M. y Selli E. (2006). **Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis in the degradation of 2-chlorophenol.** *Journal of Hazardous Materials* 138, 46 – 52.
- BOCM número 159, de 6 de julio de 2005. Decreto 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.
- BOE número 270, de 10 noviembre 1989. Orden de 13 de octubre 1989, sobre métodos de caracterización de residuos tóxicos y peligrosos.
- Bolton J.R. (2001). **Ultraviolet applications handbook.** Ed. Bolton Photosciences Inc. (Canada).
- Canton C., Esplugas S., Casado J. (2003). **Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light.** *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 139 – 149.
- Chacón J.M., Leal M.T., Sánchez M., Bandala E.R. (2006). **Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process.** *Dyes and Pigments* 69, 144 – 150.
- Czaplicka M. (2006). **Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials* 134, 45 – 59.
- Daneshvar N., Behnajady M.A., Asghar Y.Z. (2007). **Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism.** *Journal of Hazardous Materials* 139, 275 – 279.
- De A.K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Dutta B.K. (1999). **Estimation of ·OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation.** *Journal of Hazardous Materials* 64, 91 – 104.
- De A.K., Dutta B.K., Bhattacharjee S. (2006). **Reaction kinetics for the degradation of phenol and chlorinated phenols using Fenton's reagent.** *Environmental Progress* 25, 64 – 71.
- DOCE L 257/1996, del 10/10/1996, págs. 0026-0040. Directiva 96/91/CE del Consejo, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.

- Du Y., Zhou M., Lei L. (2006). **Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process.** *Journal of Hazardous Materials* 136, 859 – 865.
- Eftaxias A., Font J., Fortuny A., Giralt J., Fabregat A., Stüber F. (2001). **Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing.** *Applied Catalysis B: Environmental* 33, 175 – 190.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. (2002). **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** *Water Research* 36, 1034 – 1042.
- Essam T., Amin M.A., Tayeb O.E., Mattiasson B., Guieysse B. (2007). **Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols.** *Chemosphere* 66, 2201 – 2209.
- García-Molina V., López-Arias M., Florczyk M., Chamarro E., Esplugas S. (2005). **Wet peroxide oxidation of chlorophenols.** *Water Research* 39, 795 – 802.
- García-Montaña J., Torrades F., García-Hortal J.A., Doménech X., Peral J. (2005). **Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor.** *Journal of Hazardous Materials* 134, 220 – 229.
- 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).
- García Einschlag F.S., López J., Carlos L., Capparelli A.L. (2002). **Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technique.** *Environmental Science & Technology* 36, 3936 – 3944.
- García Einschlag F.S., Carlos L., Capparelli A.L. (2003). **Competition kinetics using the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: a structure reactivity correlation for the rate constants of hydroxyl radicals toward nitroaromatic compounds.** *Chemosphere* 53, 1 – 7.
- Gimeno O., Carbajo M., Beltrán F.J., Rivas F.J. (2005). **Phenol and substituted phenols AOPs remediation.** *Journal of Hazardous Materials* 119, 99 – 108.

- Glaze W.H., Lay Y., Kang J. (1995). **Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation.** *Industrial Engineering Chemical Research* 34, 2314 – 2323.
- Goi A. y Trapido M. (2002). **Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.** *Chemosphere* 46, 913 – 922.
- González O., Sans C., Esplugas S. (2007). **Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates.** *Journal of Hazardous Materials* 146, 459 – 464..
- Guerra R. (2001). **Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents.** *Chemosphere* 44, 1737 – 1747.
- Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J.A., Ballesteros M.M., Malato S. (2005). **Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances.** *Catalysis Today* 101, 203 – 210.
- Ho T.L. y Bolton J.R. (1997). **Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution.** *Water Research* 32, 489 – 497.
- Hoeben W.F.L.M. (2000). **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water.** Tesis doctoral, Eindhoven University of Technology (Holanda).
- Huang C. y Shu H. (1995). **The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes.** *Journal of Hazardous Materials* 41, 47 – 64.
- Kajitvichyanukul P. y Suntronvipart N. (2006). **Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pre-treatment method.** *Journal of Hazardous Materials* 138, 384 – 391.
- Kavitha V. y Palanivelu K. (2004). **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol.** *Chemosphere* 55, 1235 – 1243.

- Klán P. y Vavrik M. (2006). **Non-catalytic remediation of aqueous solutions by microwave-assisted photolysis in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177, 24 – 33.
- Ksibi M., Zemzemi A., Boukchina R. (2003). **Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO<sub>2</sub>.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159, 61 – 70.
- Kusic H., Koprivanac N., Bozic A.L., Selanec I. (2006a). **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study.** *Journal of Hazardous Materials* 136, 632 – 644.
- Kusic H., Koprivanac N., Bozic A.L. (2006b). **Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies.** *Chemical Engineering Journal* 123, 127 – 137.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2006). **Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186, 34 – 40.
- Lee Y., Lee C., Yoon J. (2004). **Kinetics and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.** *Water Research* 38, 2579 – 2588.
- López A., Bozzi A., Mascolo G., Kiwi J. (2003). **Kinetic investigation on UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of pharmaceutical intermediates in aqueous solution.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 121 – 126.
- Masende Z.P.G., Kuster B.F.M., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., Katima J.H.Y., Schouten J.C. (2003). **Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor. The role of oxygen and phenol loads on reaction pathways.** *Catalysis Today* 79 – 80, 357 – 370.
- Mijangos F., Varona F., Villota N. (2006). **Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent.** *Environmental Science & Technology* 40, 5538 – 5543.

- Miller J.S. y Olejnik D. (2001). **Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water.** *Water Research* 35, 233 – 243.
- Mokrini A., Oussi D., Esplugas S. (1997). **Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide.** *Water Science & Technology* 35, 95 – 102.
- Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A. (2002). **Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation.** *Dyes and Pigments* 53, 93 – 99.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. (2003). **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 219 – 256.
- Pérez-Moya M., Graells M., del Valle L.J., Centelles E., Mansilla H.D. (2007). **Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariable analysis and toxicity monitoring.** *Catalysis Today* 124, 163 – 171.
- 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.
- Rodríguez M., Abderrazik N.B., Contreras S., Chamarro E., Giménez J., Esplugas S. (2002). **Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions.** *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 131 – 137.
- Rodríguez M. (2003). **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España).
- Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J., Esplugas S. (2005). **Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up.** *Solar energy* 79, 360 – 368.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S., García-Ochoa F. (2002). **Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase.** *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 97 – 113.

- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., García-Ochoa F., Casas J.A., Rodríguez J.J. (2004). **Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol.** *Environmental Science & Technology* 38, 133 – 138.
- Scheck C.K. y Frimmel F.H. (1995). **Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen.** *Water Research* 29, 2346 – 2352.
- Stefan M.I., Hoy A.R., Bolton J.R. (1996). **Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide.** *Environmental Science & Technology* 30, 2382 – 2390.
- Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Toyoda M. (2006). **The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> and Fe-C-TiO<sub>2</sub> photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 215 – 221.
- Tuhkanen T.A. (2004). **UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes**, en Parsons S. (Ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Londres, UK. Capítulo 4, 86 – 110.
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (2007). 6<sup>th</sup> ed., electronic release. Wiley.
- UNE-EN 1484:1997 – Calidad del agua. Determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD).
- UNE-EN 11348-3-1998 – Calidad del agua. Determinación del efecto inhibitorio de muestras de agua sobre la luminiscencia de *Vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3: Método empleando bacterias liofilizadas.
- Wu Q., Hu X., Yue P. (2003). **Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol.** *Chemical Engineering Science* 58, 923 – 928.
- [www.panreac.com/new/esp/fds/fds\\_esp\\_new.htm](http://www.panreac.com/new/esp/fds/fds_esp_new.htm) (visitada en junio de 2007)
- Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J. (2005). **Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent.** *Environmental Science & Technology* 39, 9295 – 9302.

- Zazo J.A., Casas J.A., Molina C.B., Quintanilla A., Rodríguez J.J. (2007). **Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water.** *Environmental Science & Technology* 41, 7164 – 7170.
- 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 788 – 794.