

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Química



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

APLICACIONES DE PROCESO FOTO-ELECTROFENTON PARA LA OXIDACIÓN
DE CONTAMINANTES EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

Presentado por:

JOSE LUIS ABAD LEVANO

Asesor:

ADOLFO LA ROSA TORO

LIMA-PERÚ

2013

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a muchas personas quienes quisiera mencionar.

En primer lugar quiero agradecer a mi esposa e hijo por haberme apoyado moralmente

A mis padres por su apoyo incondicional que me brindan, en todo momento.

A mi asesor Adolfo La Rosa por haberme apoyado intelectualmente en la ejecución de este informe de suficiencia.

A todos los profesores del VI Programa de Titulación por Actualización de Conocimientos de Química, por su esfuerzo y dedicación en la enseñanza de los cursos.

Finalmente quiero agradecer a todos mis compañeros y amigos con los cuales compartí gratos momentos en la Universidad y a los que siempre recordaré.

RESUMEN

En las últimas décadas, la necesidad de desarrollar soluciones técnicas capaces de cumplir con los límites de vertido cada vez más estrictos para las aguas residuales de efluentes municipales e industriales, ha sido un problema de creciente preocupación.

En este trabajo describiremos sobre el Proceso Fenton para el tratamiento de una gran variedad de efluentes industriales. Mediante la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ de la descomposición catalítica de H_2O_2 por medio de Fe^{2+} en medio ácido (valores de pH cercanos a 3). Y como la presencia de irradiación de luz UV-vis logra el mejoramiento de este proceso Fenton, conocido como foto-Fenton.

Así mismo se realizara un estudio bibliográfico de las aplicaciones del método electroquímico en el proceso de Fenton, llamado método electro-Fenton, donde el H_2O_2 es electroquímicamente producido a través de la reducción del oxígeno y como los factores de naturaleza del electrodo, concentración de catalizador y densidad de corriente mejoran la eficiencia del método.

Por último se describirá, como la combinación del método electro-Fenton y la irradiación de luz UV, llamado proceso Foto electro-Fenton, logran una mayor eficiencia para aplicaciones en diferentes efluentes industriales.

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Contaminantes frecuentes en aguas residuales..... | 11 |
| Tabla 2 Resumen de la Legislación Nacional relacionadas al agua superficial y subterránea | 13 |
| Tabla 3 Parámetros y límites para la reutilización de aguas para uso industriales, según Resolución Ministerial N° 021-2009-MINAM | 15 |
| Tabla 4 Tipos de radiación y descripción fenomenológica [15] | 21 |
| Tabla 5 Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido | 23 |
| Tabla 6 Espectropropiedades fotoquímicas de las especies $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(OH)^{2+}$ y $Fe_2(OH)_2^{4+}$ [77] | 49 |
| Tabla 7 Comparación entre diferentes procesos de degradación. % Remoción de Color, %Decaimiento del TOC y %Eficiencia Mineralización (EM) [89]. | 59 |
| Tabla 8 Porcentaje de Remoción de DQO y COT por los tratamientos fotoquímicos según Josemaría López de Moráis (2005)..... | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 Clasificación de las Figura foto iniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación (Oppenländer, 2002)..... | 21 |
| Figura 2 La Especiación del Fe (II) en agua en función de pH a concentración de 1 M..... | 25 |
| Figura 3 Dependencia del pH con la Solubilidad de Fe^{2+} y Fe^{3+} a 25°C. [25]..... | 25 |
| Figura 4 Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L a 20 °C..... | 26 |
| Figura 5 Proporción de Fe^{3+} y las especies existentes en equilibrio con él a 25 °C..... | 27 |
| Figura 6 La degradación del Triclosan ($V_0=200ml$, $C_0 =5mg$ triclosán /L, $pH =3$ y $I =60$ mA), en una solución acuosa que contiene 0,05M de Na_2SO_4 y 0,20m M de Fe^{3+} . Sistemas electrolíticos: (●) Pt/FC (■)BDD/FC, (▲) y Pt/ O_2 (◆) BDD/ O_2 [64]..... | 42 |
| Figura 7 Efecto del aumentó la corriente (▼: 60, ■:100, ●:200 y ▲:300 mA) en la degradación de la solución de herbicida Diuron que contiene 0,05M Na_2SO_4 y 0,5 Fe^{2+} mM en una celda de Pt/FC con superficie catódica igual a 60 cm^2 y una solución de 150 ml [69]..... | 44 |
| Figura 8 Proceso FEF de 250 mgL^{-1} AV7(○) y RB5(●) bajo 0,01 mM Fe^{2+} , 250 mA de corriente aplicada a pH 3 y 35°C. A: % Eliminación de Color. B: % Decaimiento de TOC en función al tiempo de electrólisis [81]. | 58 |
| Figura 9 Reducción del DQO vs consumido de carga específica para la degradación electroquímica de 100 cm^3 de una solución con 41mg dm^{-3} ibuprofeno (cerca de la saturación), Fe^{2+} 0,5 mM y 0,05 M de Na_2SO_4 pH 3,0 utilizando un cátodo OD de 3 cm^2 en 33.3 mA cm^{-2} y 25,0 °C. Método: (a ○) Electro-Fenton con un ánodo de Pt 3 cm^2 (EF-Pt); (b●) Electro-Fenton con un ánodo de BDD 3 cm^2 (EF-BDD); (c □) Fotelectro-Fenton con Pt bajo irradiación con luz UVA de 6W y $\lambda_{max} = 360$ nm (FEF-Pt); (d ■) Fotelectro-Fenton con BDD bajo irradiación UVA (FEF-BDD); (e,Δ) solar fotelectro-Fenton con Pt (SFEF-Pt) y (f,▲) solar fotelectro-Fenton con BDD (SFEF-BDD). | 61 |
| Figura 10 Efecto de la distancia entre los electrodos en la eficiencia de remoción de DQO [91]..... | 64 |
| Figura 11 Eficiencia (a) Remoción de DQO y (b) Remoción de color de los procesos de tratamiento diferentes. (Condiciones de prueba: para proceso UV/ H_2O_2 ; intensidad UV de 1,4 $cm^{-2}W$; concentración de H_2O_2 inicial de 2000 $mg L^{-1}$; pH inicial 3. Para el proceso de electro-coagulación: corriente de 2,0 A; pH inicial 3. Para el proceso electro-Fenton: concentración de H_2O_2 inicial de 2000 $mg L^{-1}$; pH inicial 3; corriente de 2,0 A. para el proceso de Fotelectro Fenton: intensidad de UV de 1,4 $cm^{-2} W$; concentración de H_2O_2 inicial de 2000 $mg L^{-1}$; inicial pH de 3 y corriente 2,0 A.) [93] | 65 |
| Figura 12 Efecto del tiempo de reacción en la eliminación de fenol (condiciones: concentración inicial de fenol, 200 mg/L; Fe^{2+} , 4 mg/L, densidad de corriente,12mA/ cm^2 , concentración de H_2O_2 , 500 mg/L, pH3) [95]. | 68 |
| Figura 13 Influencia de la $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ Relación de la eficiencia de remoción de DDT y HCH- γ [99]..... | 69 |
| Figura 14 Porcentaje de eliminación del TOC de los plaguicidas ATZ y FNT en los procesos Fenton (oscuro) y Foto-Fenton. | 70 |
| Figura 15 Efecto de diferentes procesos en la eficiencia de eliminación de anilina.[Anilina] = 1 mM, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[H_2O_2] = 20$ mM, pH = 3,corriente 1A,lámparasUVA= 12 [101]. | 72 |
| Figura 16 Efecto de diferentes procesos en la eficiencia de remoción de DQO. [Anilina] = 1 mM, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[H_2O_2] = 20$ mM, pH = 3,corriente = 1A,lámparasUVA= 12 [101]. | 72 |

INDICE

| | |
|---|----|
| AGRADECIMIENTOS | 2 |
| RESUMEN..... | 3 |
| LISTA DE TABLAS..... | 4 |
| LISTA DE FIGURAS | 5 |
| INDICE | 6 |
| 1. INTRODUCCION | 8 |
| 1.1. Las aguas residuales industriales..... | 9 |
| 1.2. Efectos de los contaminantes químicos sobre las aguas..... | 10 |
| 1.3. Marco legal de la calidad de las aguas | 12 |
| 1.3.1. Normativa Peruana de calidad de aguas en función del uso | 13 |
| 1.4. Reutilización del agua residual..... | 14 |
| 2. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA | 16 |
| 2.1. Reacciones electroquímicas | 17 |
| 2.2. Oxidación electroquímica | 18 |
| 2.3. Oxidación anódica..... | 19 |
| 3. RANGOS ESPECTRALES ELECTROMAGNÉTICOS DE INTERÉS PARA LAS POA's FOTO-INICIADAS..... | 20 |
| 4. OBJETIVOS | 22 |
| 4.1. Objetivo General | 22 |
| 4.2. Objetivo Especifico | 22 |
| 5. PROCESO FENTON | 23 |
| 5.1. Química del Hierro..... | 24 |
| 5.1.1. Química del Fe(II) en solución..... | 24 |
| 5.1.2. Química del Fe(III) en solución | 26 |
| 5.2. Química Fenton - Reacciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_2O_2 en solución acuosa. | 28 |
| 5.3. Química del Peróxido de Hidrógeno..... | 29 |
| 5.4. Variables que intervienen en el proceso..... | 32 |
| 5.4.1. pH..... | 32 |
| 5.4.2. Peróxido de hidrógeno | 33 |
| 5.4.3. Dosis de Fierro | 33 |

| | | |
|--------|--|----|
| 5.4.4. | Tipo de Hierro | 33 |
| 5.4.5. | Efecto del tiempo de reacción | 33 |
| 5.4.6. | Temperatura | 34 |
| 5.4.7. | Concentración de aniones inorgánicos | 34 |
| 5.5. | La reacción Fenton en presencia de sustancias inorgánicas y orgánicas..... | 34 |
| 6. | PROCESO ELECTRO-FENTON | 39 |
| 6.1. | Factores de influencia en el proceso electro-Fenton | 41 |
| 6.1.1. | Naturaleza del electrodo..... | 41 |
| 6.1.2. | Naturaleza y Concentración de Catalizador | 43 |
| 6.1.3. | La densidad de corriente | 44 |
| 7. | PROCESO FOTO-FENTON | 46 |
| 7.1. | Propiedades fotoquímicas de hidroxocomplejos de Fe(III)..... | 47 |
| 7.1.1. | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ | 47 |
| 7.1.2. | $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ | 48 |
| 7.1.3. | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ | 48 |
| 7.1.4. | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ | 49 |
| 7.2. | Las reacciones fotoquímicas | 50 |
| 8. | PROCESO FOTO-ELECTRO FENTON | 52 |
| 9. | APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES | 54 |
| 9.1. | Aguas procedentes de la industria química..... | 54 |
| 9.1.1. | La industria Textil | 54 |
| 9.1.2. | La industria Farmacéutica | 59 |
| 9.1.3. | Lixiviados de Vertedero | 62 |
| 9.1.4. | Industria Papelera | 66 |
| 9.1.5. | Industria de Plaguicidas | 68 |
| 10. | CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES | 73 |
| 11. | BIBLIOGRAFÍA..... | 75 |

1. INTRODUCCION

En la última década, se ha prestado especial atención a la falta de agua potable y la alta generación de aguas residuales que conducen a la no sostenibilidad de nuestro planeta. Por esta razón se han desarrollado métodos nuevos de descontaminación denominados, “Procesos de Oxidación Avanzada”, capaces de generar radicales hidroxilo que reaccionan con la materia orgánica degradándola eficazmente.

En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) se describen como una alternativa viable para resolver los problemas relacionados con la contaminación del agua. Se basa en la generación de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$). Esta especie es altamente oxidante y no selectiva que puede promover la degradación de varios compuestos contaminantes en pocos minutos [1]. Los radicales $\text{OH}\cdot$ pueden modificar la estructura química de compuestos orgánicos recalcitrantes convirtiéndolos en compuestos más simples, de menor masa molecular, menos tóxicos a los microorganismos y, consecuentemente, más biodegradables [2].

En este sentido, posiblemente, constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos de vertidos industriales (industrias textiles, pesticidas, farmacéutica, de pintura, etc.), urbanas o simplemente aguas superficiales o subterráneas contaminadas.

1.1. Las aguas residuales industriales

Las aguas se pueden encontrar contaminadas por fuentes naturales, pero la fuente de contaminación más importante es la de origen antropogénico, que va unida muy directamente al desarrollo de las poblaciones. La contaminación química de las aguas es un concepto tan ligado al desarrollo industrial que sería imposible evitarla totalmente, por lo que los esfuerzos deberán dirigirse a su prevención o disminución mediante el desarrollo de diferentes tecnologías.

Las actividades industriales generan residuos contaminantes de naturaleza muy diversa. El tipo de contaminante que cada industria dependerá de la clase de producto y del proceso de fabricación. Por tanto, el impacto sobre el medio acuático será diferente para cada caso. Debido a su gran diversidad, necesitan una investigación propia de cada tipo de industria y la aplicación de procesos de tratamiento específicos. Normalmente, en los países desarrollados, muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de sus efluentes líquidos, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos. Según sus vertidos acuosos las industrias pueden clasificarse en cinco grandes grupos:

- Industrias con efluentes principalmente orgánicos, como son las papeleras, azucareras, conserveras, lavanderías, producción de alimentos, farmacéuticas.
- Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos, como las coquerías, industrias químicas de base, refinerías y petroquímicas, producción de fertilizantes y la industria textil.
- Industrias con efluentes principalmente inorgánicos, como algunas industrias químicas de base, explotaciones mineras y salinas, industrias de limpieza y recubrimiento de metales.
- Industrias con efluentes con materias en suspensión, como lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de minerales, laminación y colada.
- Industrias con efluentes de refrigeración: centrales térmicas y nucleares.

1.2. Efectos de los contaminantes químicos sobre las aguas

Aunque la disponibilidad de agua a nivel planetario parece abundante, las aguas de calidad adecuada para las necesidades humanas son cada vez más escasas. Las alteraciones provocadas por la presencia de contaminantes en las aguas pueden ser de carácter físico, químico y/o biológico. Las alteraciones físicas suelen implicar un cambio en las características organolépticas de las aguas, ejemplo formación de espumas o aumento de la turbidez. Las alteraciones químicas dependen de la naturaleza del contaminante, orgánico o inorgánico, así como de su grado de toxicidad. Las alteraciones biológicas suponen un aumento de la presencia de microorganismos patógenos transmisores de enfermedades. La presencia en las aguas de contaminantes implica, en mayor o menor grado, un empeoramiento de su calidad que puede inhabilitarlas para los usos requeridos.

En la Tabla 1 se muestran los principales contaminantes y los efectos que producen. [3]. Se pueden incluir otros efectos producidos por los contaminantes no deseados como el olor, la temperatura, la densidad, el color y la turbidez [3].

Tabla 1 Contaminantes frecuentes en aguas residuales

| Contaminante | Efecto en el agua residual |
|--------------------------------|--|
| Sólidos en suspensión | Los sólidos en suspensión pueden dar lugar al desarrollo de depósitos de fango y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático. |
| Materia orgánica biodegradable | Compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos, grasas animales. Si se descargan al entorno sin tratar su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno. |
| Patógenos | Pueden transmitirse enfermedades contagiosas por medio de los organismos patógenos presentes en el agua residual. |
| Nutrientes | Tanto el nitrógeno como el fósforo, junto con el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada. Cuando se vierten al terreno en cantidades excesivas también pueden provocar la contaminación del agua subterránea. |
| Contaminantes prioritarios | Son compuestos orgánicos o inorgánicos determinados en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad, toxicidad aguda conocida o sospechada. |
| Materia orgánica refractaria | Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes tensoactivos, los fenoles y los insecticidas agrícolas. |
| Metales pesados | Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y puede ser necesario eliminarlos si se pretende reutilizar el agua residual. |
| Sólidos inorgánicos disueltos | Los constituyentes inorgánicos como el calcio, sodio y los sulfatos se añaden al agua de suministro como consecuencia del uso del agua, y es posible que se deban eliminar si se va a reutilizar el agua residual. |

1.3. Marco legal de la calidad de las aguas

La calidad del agua es una variable fundamental del medio hídrico, tanto en lo que respecta a la caracterización ambiental, como desde la perspectiva de la planificación hidrológica. Este término puede responder a varias definiciones, que se han visto reflejadas en la legislación a lo largo del tiempo. De forma tradicional se ha entendido por calidad de un agua al conjunto de características físicas, químicas y biológicas que hacen que el agua sea apropiada para un uso determinado. Esta definición ha dado lugar a diversa normativa, que asegura la calidad suficiente para garantizar determinados usos, pero que no recoge los efectos y consecuencias que la actividad humana tiene sobre las aguas naturales.

La incidencia humana sobre las aguas se ejerce fundamentalmente a través del vertido a sistemas naturales de efluentes residuales. Se hace por tanto necesario establecer los criterios de calidad que han de reunir las aguas residuales antes de ser evacuadas en un sistema receptor. La consideración de los criterios de calidad de los vertidos resulta insuficiente como garantía de conservación de los recursos hídricos, de manera que éstos se mantengan en condiciones tales que aseguren su disponibilidad en un futuro en cantidad y calidad adecuada. Esta garantía viene dada por el mantenimiento de las condiciones ambientales naturales que permitan preservar el equilibrio autorregulador de los ecosistemas acuáticos. De aquí surge la necesidad de definir un nuevo concepto de calidad que se desvincule totalmente de los usos, y que tenga como punto de referencia el propio recurso en sí y no los fines a los que se destina. Esta sería la calidad intrínseca o natural de las aguas, que se define por las condiciones fisicoquímicas y biológicas de un medio natural que no ha sufrido intervención humana. A continuación se van a indicar las siguientes normativas:

1.3.1. Normativa Peruana de calidad de aguas en función del uso

En base a la vinculación entre calidad de aguas y sus usos, se establecen estándares y criterios de calidad específicos que definen los requisitos que ha de reunir un determinado agua para un fin concreto, requisitos que generalmente, vienen expresados como rangos cuantitativos de determinadas características fisicoquímicas y biológicas. Una vez establecidos estos criterios de calidad, en función del uso se promulgan leyes y se desarrollan programas orientados a garantizar el cumplimiento de dichos criterios. Así, la normativa peruana en materia de calidad de aguas se recoge en las siguientes normativas [4].

Tabla 2 Resumen de la Legislación Nacional relacionadas al agua superficial y subterránea^a

| | |
|----|---|
| 1 | DS N° 0069-2003-PCM: Establecen valor anual de concentración de plomo |
| 2 | DS N° 0002-2008-MINAM: Aprueban los estándares de calidad ambiental para agua |
| 3 | DS N° 0027-2008-PCM: Establecen límites máximos permisibles efluentes de las actividades de hidrocarburos” |
| 4 | D\$ N° 0010-2008-PRODUCE: Establecen límites máximos permisibles de efluentes de la industria de harina y aceite de pescado |
| 5 | D\$ N° 0003-2010-MINAM: Aprueban límites máximos permisibles para los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas o municipales |
| 6 | D\$ N° 0010-2010-MINAM: Aprueban límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicos |
| 7 | DS N° 0023-2009-MINAM: Aprueban disposiciones para la implementación de los estándares nacionales de calidad ambiental (ECA) para agua |
| 8 | LEY N° 28817-PODER EJECUTIVO: Ley que establece plazos para la elaboración y aprobación de estándares de calidad ambiental y de límites máximos permisibles de contaminación ambiental |
| 9 | LEY N° 29338-PODER EJECUTIVO: Ley de recursos hídricos |
| 10 | RM N° 0011-1996-EM-VMM: Aprueban los niveles máximos permisibles para efluentes líquidos para las actividades minero-metalúrgicos. |
| 11 | RD N° 0030-1996-EM/DGAA: Aprueban niveles máximos permisibles para efluentes líquidos producto de actividades de explotación y comercialización de hidrocarburos líquidos y sus productos derivados |
| 12 | RD N° 008-97-EM/DGAA: Aprueba niveles máximos permisibles para efluentes líquidos producto de las actividades de generación, transmisión y distribución de energía eléctrica |
| 13 | D\$ N° 0033-2007-PCM: Procedimiento para la aprobación de los estándares de calidad ambiental y límites máximos permisibles de contaminación ambiental |

^aCompilación de la legislación Ambiental y páginas del MINAM

1.4. Reutilización del agua residual

La reutilización de aguas residuales cobra un papel de gran importancia, pues además de solucionar el problema de contaminación, permiten aumentar la disponibilidad del recurso sin necesidad de seguir explotando las fuentes convencionales para el suministro de agua.

Mediante el vertido de estos efluentes a los cursos de agua y su dilución con el caudal circulante, las aguas residuales han venido siendo reutilizadas para aprovechamientos urbanos, agrícolas e industriales. La reutilización directa o planificada del agua a gran escala tiene un origen más reciente, y supone el aprovechamiento directo de efluentes, con un mayor o menor grado de regeneración.

La reutilización del agua no es una tarea fácil ya que debe de cumplir con varios requisitos que son los siguientes [5]:

- Que satisfaga la calidad del agua para el uso que se le quiera dar.
- Que no deteriore o afecte a los ambientes a los que ha de llegar.
- Que no cause problemas de salud a los seres que están en contacto con la actividad a la que el agua es destinada.
- Que satisfaga el concepto de sostenibilidad.

El Perú cuenta con importantes recursos hídricos superficiales (lagos, lagunas, ríos, quebradas, manantiales, etc.) distribuidos en 159 unidades hidrográficas. La disponibilidad hídrica total en el Perú tanto superficial como subterránea, se estima en 1 768 172 hm³ anuales. La mayor disponibilidad anual está en la región hidrográfica del Amazonas con 97,3 %, seguida del Pacífico con 2,2 % y finalmente, el Titicaca con 0,61 %. La disponibilidad de agua por habitante es de 77 600 m³ y es la mayor de América Latina; sin embargo es muy heterogénea en el territorio nacional [6].

En el país, sólo se realiza el tratamiento del 29,1% de las aguas residuales domésticas urbanas, a través de 143 plantas de tratamiento, vertiéndose el resto a los cauces de los ríos, lagos, y al mar.

Es por ello se establecen una serie de disposiciones y una serie de criterios en el vertido de agua residual para su posterior tratamiento en la regeneración de agua (Resolución Ministerial N° 021-2009-MINAM). Los parámetros se pueden observar en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3 Parámetros y límites para la reutilización de aguas para usos industriales, según Resolución Ministerial N° 021-2009-MINAM

| Parámetros | Unidad | Expresión | Valores Máximos Admitidos |
|-------------------------------|---------------|------------------|----------------------------------|
| Demanda Biológica de Oxígeno | mg/L | DBO ₅ | 500 |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | mg/L | DQO | 1000 |
| Sólidos Suspendidos Totales | mg/L | SST | 500 |
| Aceite y grasas | mg/L | AyG | 1000 |
| pH | unidad | pH | 6- 9 |
| Sólidos Sedimentales | M/L/H | SS | 8,5 |
| Temperatura | mg/L | T | <35 |

Adicionalmente, la calidad del agua necesaria para su uso industrial dependerá de los requerimientos concretos de cada empresa.

2. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La electroquímica, es una rama de la química que trata acerca de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. De manera general la electroquímica estudia principalmente las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes [7].

Los nuevos tratamientos para combatir la contaminación ambiental, ha llevado a los científicos a considerar la utilización de los métodos electroquímicos para transformar y remover los contaminantes de efluentes. Los procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales involucran el uso de una celda electrolítica y un par de electrodos metálicos a través de los cuales se hace circular una corriente eléctrica [8]; pueden ocurrir ya sea por una transferencia directa del electrón de la reacción a la reducción o de la oxidación del compuesto orgánico indeseado, o por la reacción química del contaminante con la especies electrogeneradas, las cuales permanecen en la superficie del electrodo.

Los métodos electroquímicos casi en su totalidad están basados en la electrolisis indirecta en la cual el contaminante en cuestión es removido de la solución por las especies activas producidas reversible o irreversiblemente en el electrodo [9].

Sistemas electroquímicos pequeños son viables y en vez de usar reactivos químicos y microorganismos, el sistema emplea electrones para realizar el tratamiento. Estos métodos utilizan una instrumentación robusta y compacta, fácil de conseguir que ofrecen la posibilidad de una fácil distribución y potencialmente pueden reemplazar procesos sofisticados, ya que requieren contenedores de poca capacidad. Entre las ventajas de los métodos electroquímicos se encuentran los beneficios ambientales, de compatibilidad, versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, facilidad de automatización del proceso y bajos costos [10].

2.1. Reacciones electroquímicas

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interface entre un electrodo y un electrolito.

El cambio químico es producido por el intercambio de electrones realizado entre un electrodo y un aceptor o donador de electrones en una disolución y dichas reacciones ocurren generalmente en celdas electrolíticas, en donde se usa la energía eléctrica para producir un cambio químico en la solución de un electrolito [7].

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo inevitablemente ocurrirá la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado respecto al potencial de equilibrio por el paso de corriente. Este cambio de potencial es conocido como sobre potencial, el cual puede ser controlado aumentando la conductividad de la solución, el área efectiva de los electrodos o la distancia entre ellos; por lo tanto, en las reacciones electroquímicas se da básicamente, un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo.

Este tipo de reacciones se clasifican según el lugar donde ocurran, ya sea en el seno de la solución, que son las llamadas homogéneas o en la superficie del electrodo, llamadas heterogéneas [8]. Los dos procesos más importantes que rigen el comportamiento de este tipo de reacciones son:

Transporte de masa: es el movimiento de masa desde la solución a la superficie del electrodo, debido a diferencias en el potencial eléctrico (migración), químico (difusión) y por el movimiento global del líquido.

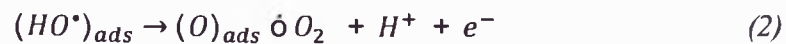
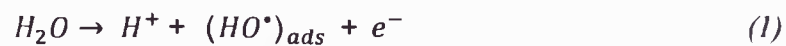
Transferencia de electrones: existe una contribución de cada densidad de corriente parcial (anódica y catódica) a la densidad de corriente total, esta corriente de intercambio junto al sobre potencial afecta la velocidad de la reacción, pues a mayor corriente circulando mayor será la velocidad de reacción [11].

2.2. Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica se produce mediante reacciones anódicas (indirectas y/o directas) en las que el oxígeno es transferido desde el disolvente (agua) a los productos que deben oxidarse. La característica principal del tratamiento es que utiliza la energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental.

Según Brillas (1998), la aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados [12], en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que oxida la materia orgánica según el esquema de reacciones presentado.

[ANODO]



[CATODO]



En este tipo de oxidación el compuesto que se pretende degradar reacciona con los oxidantes que se han generado electroquímicamente in situ [13].

La eficiencia del sistema puede mejorarse agregando sales de Fe^{2+} , y el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de hierro que provee cantidades estequiométricas de hierro para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación, aumentando la conversión global del proceso.

2.3. Oxidación anódica

La oxidación anódica, llamada también incineración electroquímica o combustión electroquímica fría es el proceso electroquímico más difundido para el tratamiento de contaminantes en aguas. Se basa en el uso de ánodos de elevada sobretensión de oxígeno, los cuales favorecen la electrogeneración de radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del electrodo a partir de la oxidación del agua que actúa como disolvente. En medio ácido o neutro los radicales hidroxilos oxidantes se generan directamente en el ánodo como intermedio de la oxidación directa del agua a oxígeno:

En este proceso los compuestos se degradan mediante los radicales hidroxilos que se generan exclusivamente en un ánodo a partir de la oxidación de las moléculas de agua.

Una de las alternativas estudiadas por Chen (2007) para la eliminación de amoníaco fue la de la oxidación anódica [14]. Sin embargo la eficiencia en ese caso fue menor que el 5% (del 37,9 al 36,6 mg/L) y la eficiencia de la corriente menor que el 10%. La velocidad de la oxidación del amoníaco fue casi nula durante tres horas de electrolisis. Sin embargo, al añadir compuestos clorados la eliminación del amoníaco aumentaba considerablemente.

Se han propuesto dos aproximaciones para los procesos de oxidación anódica en la descontaminación de aguas:

1. *Conversión electroquímica:* los compuestos orgánicos refractarios iniciales se transforman selectivamente en compuestos biodegradables, generalmente ácidos carboxílicos, que posteriormente se pueden tratar por procesos biológicos. Ánodos como los de Pt, IrO₂ o RuO₂ favorecen la conversión electroquímica con baja eficiencia de intensidad de corriente.
2. *Combustión o incineración electroquímica:* se da la mineralización completa de los compuestos orgánicos. Este proceso está favorecido por ánodos de SnO₂ dopado, PbO₂ o BDD, que permiten alcanzar eficiencias de corriente más elevadas.

3. RANGOS ESPECTRALES ELECTROMAGNÉTICOS DE INTERÉS PARA LAS POA's FOTO-INICIADAS

Los procesos fotoquímicos que emplean radiación UV o UV+ visible (UV/vis) en la generación de las especies reactivas, presentan velocidades de reacción apreciablemente mayores que las mismas tecnologías en ausencia de radiación. Esta característica permite el ahorro de energía y reactivos, así como la construcción de sistemas de reacción más compactos.

Además, la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente de energía, otorga a estos procesos un significativo valor medioambiental. La región foto químicamente activa del espectro electromagnético, corresponde principalmente al llamado espectro ultra violeta (UV). El mismo ha sido subdividido en cinco sub bandas: Visible, UVA, UVB, UVC y UV de vacío (VUV). Esta última llamada así dado que las mediciones de la misma deben ser realizadas bajo condiciones de vacío, pues la mayoría de los gases absorben en este rango de longitudes de onda. La subdivisión del dominio del espectro UV obedece principalmente a razones fenomenológicas (ver Tabla 4), relacionadas a efectos físicos, biológicos o medicinales [15].

La energía de los fotones de la radiación ultravioleta, es del orden de la energía de activación de muchas reacciones químicas. Dependiendo de la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de oxidación, diferentes longitudes de onda se puede utilizar. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno por ser incoloro, no absorbe la luz visible y absorbe radiación UV sólo poco con una longitud superior a 280 nm. Por lo tanto, para la activación del peróxido de hidrógeno, o se produzca a una fisión hemolítica, sólo la radiación rica en energía y de onda corta UV-C banda es utilizable. Dado que los procesos Fenton puede ser activado por luz visible, incluyendo ser posible utilizar la luz natural. La Figura 1 muestra una clasificación de los POA's foto iniciado de acuerdo con la longitud de onda de activación.

Tabla 4 Tipos de radiación y descripción fenomenológica [15]

| Tipo de radiación | Rango de longitudes de onda, nm | Descripción fenomenológica |
|-------------------|---------------------------------|--|
| Infrarrojo | 780 | Genera calor |
| Visible | 780-400 | Comúnmente llamada luz |
| UVA | 400-315 | Ocasiona el bronceado de la piel. No es absorbida por el O ₃ |
| UVB | 315-280 | Produce quemaduras solares y cáncer de piel. Es absorbida en gran parte por el O ₃ |
| UVC | 280-200 | Es absorbida por el O ₂ y el O ₃ y también por las proteínas, el ADN y ARN. Debido a esto último posee propiedades germicidas. |
| VUV | 200-100 | Es absorbida por casi todas las sustancias, incluido el H ₂ O, O ₂ y CO ₂ . Utilizando ventanas adecuadas es capaz de generar radicales HO [•] a partir de la lisis del agua |

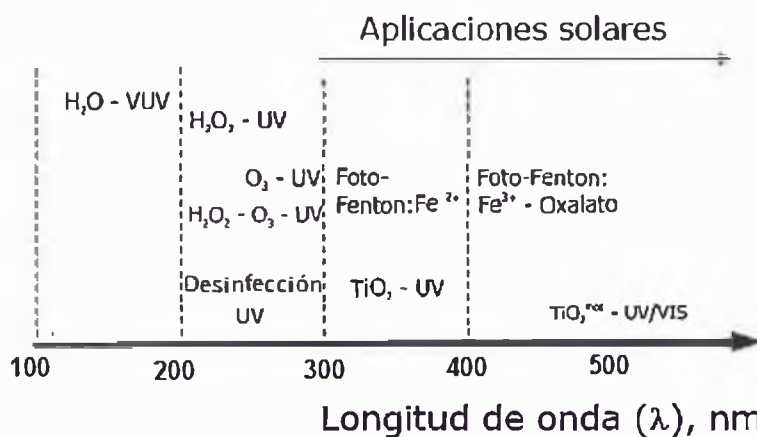


Figura 1 Clasificación de las Figura foto iniciadas de acuerdo a su rango de longitud de onda de activación (Oppenländer, 2002)

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

- El objetivo de este trabajo es estudiar los fundamentos del proceso Fotoelectro-Fenton aplicado al tratamiento de aguas residuales

4.2. Objetivo Especifico

Los objetivos Específicos fueron:

- Conocer los parámetros que intervienen en el proceso Fenton.
- Conocer los factores de influencia en el proceso electro-Fenton.
- Conocer las Propiedades fotoquímicas de hidroxocomplejos de Fe(III) en el proceso Foto-Fenton.
- Conocer las características del proceso FotoElectro-Fenton.
- Estudiar las aplicaciones en diferentes efluentes industriales del proceso FotoElectro-Fenton.

5. PROCESO FENTON

El Proceso Fenton es uno de los procesos de oxidación avanzada actuales, y uno de los más económicos y efectivos. Hace más de un siglo Fenton descubrió la posibilidad de la oxidación de numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa, mediante el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno en medio ácido permite la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales $HO\bullet$ [16].

Este radical libre $HO\bullet$, es en extremo reactivo y, en este caso, se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor (ver Tabla 5). El proceso Fenton ha sido aplicado al tratamiento de una amplia variedad de contaminantes, tanto para su degradación, como para mejorar la biodegradabilidad de efluentes que lo contengan. Se ha aplicado con resultados exitosos en el tratamiento de fenoles [14], efluentes farmacéuticos [17], efluente textiles [18], efluentes petroquímicos [19] y en efluentes de la industria papelera [20].

Tabla 5 Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido

| Especie | E0 (V,25°C) |
|-----------------------|--------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxilo | 2,80 |
| Oxígeno atómico | 2,42 |
| Ozono | 2,07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1,78 |
| Radical perhidroxilo | 1,70 |
| Permanganato | 1,68 |

5.1. Química del Hierro

5.1.1. Química del Fe(II) en solución

Detrás del oxígeno, silicio y aluminio, el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Se produce en los números de oxidación desde II a VI+ con números de coordinación de 3 a 8 [21]. El hierro es también un elemento vital para la vida presente en toda la biosfera. En solución acuosa, las especies de hierro más abundantes tienen un número de oxidación + II (hierro ferroso) y + III (hierro férrico).

En disolución acuosa el Fe(II), en ausencia de otros ligandos y a pH por debajo de 3, el complejo ferroso mayoritario es el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Esta especie se hidroliza de acuerdo con las siguientes reacciones (5) y (6).



A pesar de que se ha postulado que la reacción entre los iones ferrosos y el H_2O_2 (reacción (5)) se ve favorecida a un valor de pH cercano 3, la máxima velocidad de esta reacción se registra a pH = 4. La cinética de la reacción es independiente del pH del medio a valores de pH menores de 3 y a partir de ese momento la velocidad aumenta hasta 7 veces, estabilizándose a pH = 4. Esto se debe a que entre pH 3 y 4 se forma el complejo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$, 10 veces más reactivo que el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (k , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 = 586 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 0.1M y 25 °C) [22].

En la Figura 2 muestra que para valores de $\text{pH} < 4$ las concentraciones de FeOH^+ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ son bajas y por ello predomina Fe^{2+} . Mientras a intervalos de pH 5- 8 las concentraciones de FeOH^+ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aumentan bruscamente y linealmente con el pH, en especial la especie $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ que es más fácilmente oxidado que el Fe^{2+} , esto explica la dependencia de la velocidad de oxidación entre pH 4 – 8.

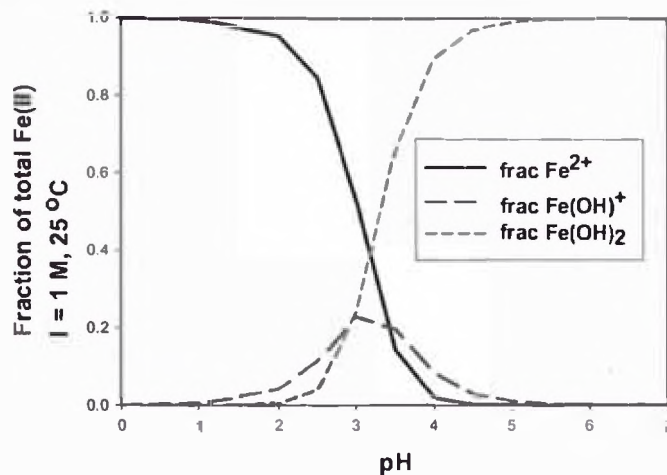


Figura 2 La Especiación del Fe (II) en agua en función de pH a concentración de 1 M

Otro punto a considerar es que las sales ferrosas son muy solubles en agua incluso a pH cercanos a la neutralidad, ya que los hidróxidos ferrosos comienzan a precipitar a valores de pH superiores a 6 (ver Figura 3) [23]. Las especies que determinan el pH óptimo del proceso de Fenton son pues las férricas, ya que los oxihidroxidos y los hidróxidosférricos precipitan a un pH más bajo que los ferrosos. No obstante, y debido a que las sustancias férricas amorfas poseen un fuerte carácter catiónico, puede producirse la coprecipitación de los iones ferrosos en disolución a un pH por encima de 3 cuando ambas especies están presentes en el medio [24].

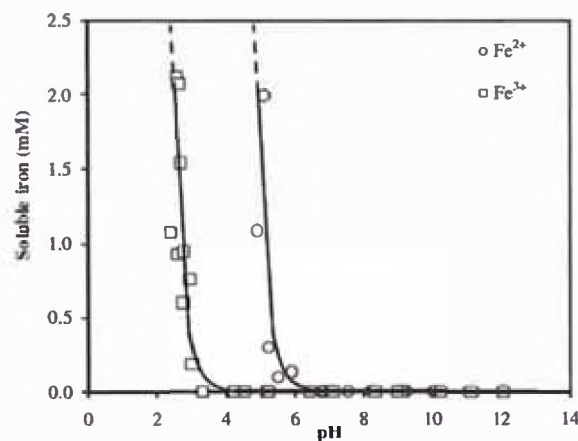


Figura 3 Dependencia del pH con la Solubilidad de Fe²⁺ y Fe³⁺ a 25°C. [25]

5.1.2. Química del Fe(III) en solución

Como se ha comentado anteriormente, la distribución de las especies férricas en función del pH del medio es un factor crítico a considerar en los procesos de Fenton y Foto- Fenton. Los equilibrios ácido-base de los complejos férricos en disolución acuosa se describen en las reacciones (8 –10), siendo también posible la formación de dímeros (reacción 11) y oligómeros.



La siguiente Figura 4 muestra la distribución de especies férricas en disolución en función del valor del pH del medio a 20 mg/L de hierro y 20°C [26]. Como puede observarse la especie mayoritaria a un pH de entre 2.5 y 3 es $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$.

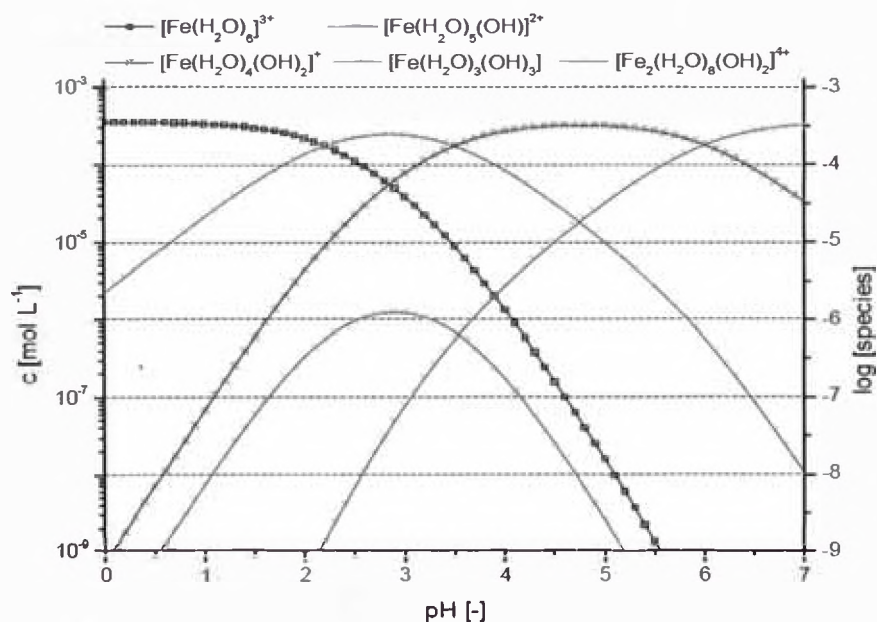
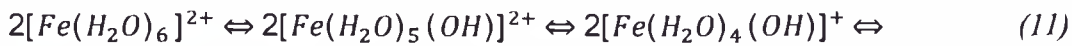


Figura 4 Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L a 20 °C

La precipitación de los hidróxidos de Fe comienza a un pH entre 2.5 y 3.5, esto se debe a que el producto de solubilidad del hidróxido férrico es muy bajo ($K_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) \approx 10^{-37}$), dependiendo de la concentración de Fe presente y de la temperatura. A pH fuertemente ácido, los iones férricos se encuentran mayoritariamente como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y a medida que aumenta el pH, se va favoreciendo la hidrólisis de las especies pudiendo dar como resultado la precipitación de oxihidroxidos amorfos dependiendo de la fuerza iónica del medio y de la concentración de hierro presente, según la serie de reacciones representadas en la reacción(12).



La Figura 5 muestra la proporción de Fe^{3+} especies que están en equilibrio en relación con el pH [27].

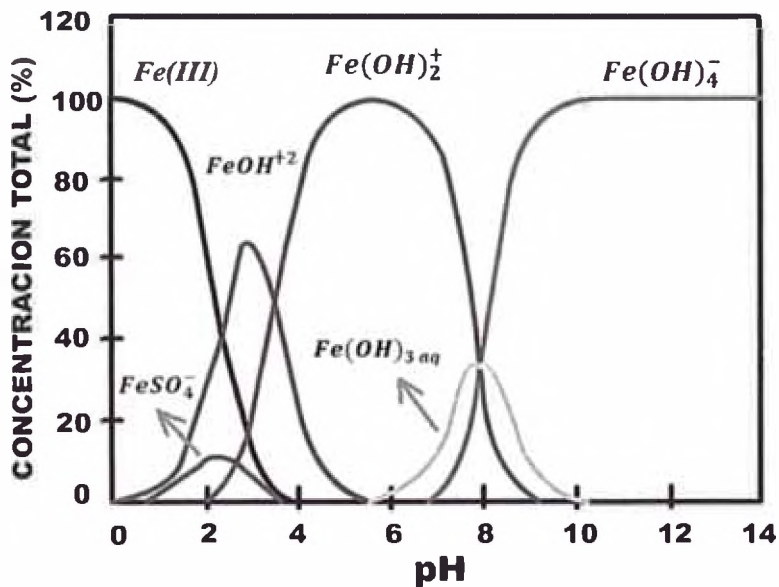


Figura 5 Proporción de Fe^{3+} y las especies existentes en equilibrio con él a 25 °C.

5.2. Química Fenton - Reacciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_2O_2 en solución acuosa.

El peróxido de hidrógeno se descompone en agua y oxígeno en presencia de iones de hierro en solución acuosa. Dos rutas de reacción se han propuesto en la literatura [28], la primera formulación de una reacción en cadena por radicales descrita por Haber & Weiss (1934) [29], y el otro un mecanismo iónico fue dado por Kremer & Stein (1959) [30]. Después del trabajo de Walling (1975) [31], el mecanismo radical ha sido ampliamente aceptado por las reacciones en medio ácido. Sin embargo, se debe mencionar que la discusión está todavía en curso y la ocurrencia del hierro con número de oxidación (+IV y V+), al menos en complejos intermedios, se ha propuesto por Pignatello y Bossmann [24], [32].

La Mezcla de hierro ferroso y peróxido de hidrógeno se denominan reacción Fenton. Si el ferroso se sustituye por el hierro férrico se denomina como reacción Fenton-like. La reacción Fenton, (12), fue reportado por primera vez por Fenton (1984) [16]. Las reacciones (12) - (19) muestran las reacciones de hierro ferroso, hierro férrico y peróxido de hidrógeno en ausencia de otros iones interferentes y sustancias orgánicas.

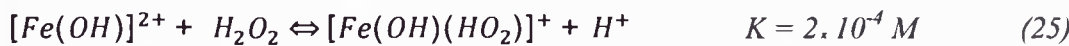
La regeneración de hierro ferroso en hierro férrico por la ecuación. (15) - (19), es el paso limitante de la velocidad en el ciclo de hierro catalítico, si el hierro se añade en pequeñas cantidades. Las constantes de equilibrio de la ecuación. (12) - (21) fueron reportados por Sychev (1995) [28].



Además, las reacciones de radicales radical tienen que ser tomadas en cuenta:



Por último, los equilibrios siguientes en consideración por Gallard y Bielski [33], [34]:



5.3. Química del Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (reactivo principal del proceso de Fenton) fue reconocido por primera vez por Thenard (1818) como el producto de la reacción de peróxido de bario con ácido nítrico. El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy versátil que es eficaz en todo el rango de pH y posee un potencial de oxidación alto en el intervalo de pH con alto potencial de oxidación ($E_0 = 1,763V$ a pH 0, $E_0 = 0,878V$ a pH 14) [35]. Otro aspecto positivo es que da lugar a agua como único producto. Las diferentes reacciones en las que puede participar el peróxido de hidrógeno se agrupan, dependiendo del tipo de sustrato, como se resume en las ecuaciones (29-33).



La descomposición del peróxido de hidrógeno (29) se debe controlar porque la reacción produce oxígeno gas y calor (100.4 kJ/mol). El rango de descomposición depende de la temperatura y la concentración de peróxido. El peróxido de hidrógeno se descompone en presencia de muchas sustancias, incluyendo la mayoría de los metales de transición y sus compuestos, los cuales catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno, así como compuestos orgánicos. Esta reacción de descomposición también está catalizada por la enzima catalasa, cuya principal función en el cuerpo es eliminar los productos tóxicos del metabolismo y reducir el estrés oxidativo. El rango de descomposición del H_2O_2 se puede minimizar eliminando las impurezas y adicionando estabilizantes. Un estabilizante muy habitual es el pirofosfato sódico puesto que es un agente quelante para impurezas que pueden actuar como un catalizador de descomposición. Otro estabilizante habitual es el estannato sódico que forma un coloide protector.

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte (30), lo que le hace ser un buen candidato para la oxidación de una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos en reacciones en fase líquida, bajo condiciones de reacción suaves. El peróxido de hidrógeno se enlaza molecularmente a peróxidos metálicos (M_2O_2 , M=metal alcalino; $\text{M}'\text{O}_2$, M' = metales alcalinotérreos), oxisales, acetato de zirconio, percarbonatos, urea para formar un aducto urea-peróxido de hidrógeno (UHP) y compuestos nitrogenados (31) para formar peroxihidratos cristalinos. Algunos compuestos como el KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NaClO y Cl_2 son capaces de oxidar el peróxido de hidrógeno a oxígeno gaseoso (32).

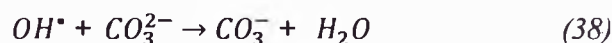
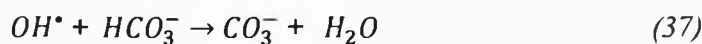
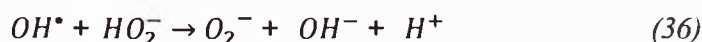
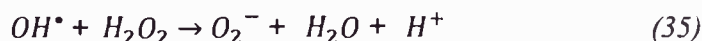
Esta propiedad se emplea para la determinación volumétrica de la concentración del peróxido de hidrógeno con el KMnO_4 , y $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Las reacciones de sustitución del peróxido de hidrógeno con reactivos orgánicos dan lugar a gran variedad de peroxo compuestos (1-33), que son muy utilizados en las síntesis orgánicas y tienen muchas aplicaciones.

5.3.1. Fotólisis de peróxido de hidrógeno

El método más directo para la generación de radicales hidroxilo es a través de la escisión de H_2O_2 . Donde el sistema UV/ H_2O_2 , la ruptura de la molécula de H_2O_2 mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\Phi = 0.98$) [36], por lo que produce, prácticamente, dos radicales HO^\bullet formados por fotón absorbido por 254 nm [37]. El esquema de las reacciones de radicales libres es (34 -40):

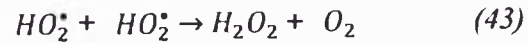
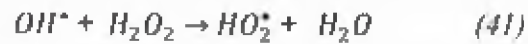


Hidroxilo radicales de propagación y terminación pasos (ecuaciones 35-40):



Las lámparas de vapor de mercurio de media presión de emisión de 254 nm son la fuente de UV más común utilizado en el sistema UV/ H_2O_2 . La absorbancia máxima de H_2O_2 se produce en alrededor de 220 nm. Con las lámparas de media presión se utilizan altas concentraciones de H_2O_2 para generar suficientes radicales hidroxilo.

Sin embargo, la alta concentración de H_2O_2 barre los radicales, haciendo que el proceso sea menos eficaz (ecuaciones 41-43):



5.4. Variables que intervienen en el proceso

Hay muchos factores que afectan la eficiencia del proceso de Fenton. Estos incluyen el pH, tiempo de reacción, el peróxido de hidrógeno, la dosis de hierro y el tipo de hierro.

5.4.1. pH

En el tratamiento de aguas residuales usando el proceso Fenton, el pH es uno de los parámetros de funcionamiento críticos. Esto es debido al hecho de que la reacción de Fenton sólo puede trabajar bajo condiciones de pH ácido.

Según Kuo (1992) [38] y Pignatello (1999) [24], la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos mediante los procesos de Fenton presenta mayor eficiencia a un pH cercano a 2,8 debido a que la velocidad de las reacciones tiende a ser máxima. Mientras $Fe(OH)^+$ se forma a valores de pH de 2 a 4 y la actividad del $Fe(OH)^+$ es superior a Fe^{2+} en la oxidación de Fenton [38], [39]. Esta puede ser la razón por la degradación óptima de los colorantes en esta gama. Sin embargo, para el valor de superiores a pH 4, la tendencia a formar iones férricos y otros más complejos de hierro, el H_2O_2 en exceso de aguas residuales puede aumentar el nivel de DQO.

5.4.2. Peróxido de hidrógeno

Existen tres mecanismos que podrían consumir el peróxido de hidrógeno en el proceso de Fenton: (i) reacción con Fe^{2+} , (ii) reacción con Fe^{3+} , y (iii) reacciones con sustancias químicas orgánicas y radicales. El consumo de H_2O_2 es influido por el tipo de materia orgánica a tratar [40]. En general, la eficiencia del proceso reactivo de Fenton aumenta con el aumento de dosis H_2O_2 . Sin embargo, las dosis de H_2O_2 se muestra óptimo fuera de la eficiencia del proceso reactivo de Fenton el cual comienza a disminuir [38].

5.4.3. Dosis de Hierro

La presencia de hierro es esencial en la generación de $\text{OH}\cdot$. Estudios ha demostrado que la dosis de hierro aumenta, la eficiencia del proceso reactivo de Fenton y acelera hasta que se alcanza un punto donde más adición de hierro se convierte en una ineficiencia del proceso, similar a H_2O_2 dosificación como es indicado por Kuo (1992), [38]. Esta característica (intervalo de dosis óptimo para catalizador de hierro) es una característica del proceso Fenton.

5.4.4. Tipo de Hierro

Para la mayoría de aplicaciones, no importa si sales de Fe^{2+} o Fe^{3+} se utilizan para catalizar la reacción, como el ciclo catalítico se ejecuta rápidamente si el peróxido de hidrógeno y el material orgánico están en gran cantidad. Sin embargo, si las dosis baja el reactivo de Fenton se están usando (es decir, menos de 10 a 25 mg/L de peróxido de hidrógeno), algunos estudios sugieren hierro ferroso puede ser preferido.

5.4.5. Efecto del tiempo de reacción

El tiempo necesario para completar una reacción de Fenton dependerá de muchas variables, especialmente de dosis de reactivo y la fuerza de las aguas residuales. En general, los residuos más complejos o más concentrado requerirán mayor tiempo de reacción. En tales

casos, la realización de la reacción en las etapas (adición de hierro y peróxido de hidrógeno también) puede ser más eficaz y más seguro que una dosificación sencilla.

5.4.6. Temperatura

La reacción Fenton es endotérmica. La velocidad de oxidación incrementa con el incremento de la temperatura [41]. A presión atmosférica el rango recomendable de operación es de 25-45 °C, ya que a temperaturas superiores a 45 °C se produce una descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno, agua y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de solubilidad disminuye. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas de 100 °C sin riesgo de que el peróxido de hidrógeno se descomponga [42].

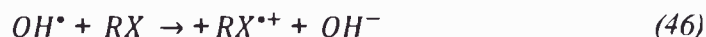
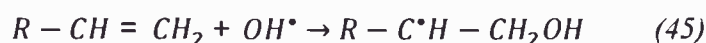
5.4.7. Concentración de aniones inorgánicos

Algunos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales HO• o forman especies no reactivas con el hierro. Un ejemplo son los sulfatos y los fluoruros que reducen la reactividad del Fe (III) mediante mecanismos de coordinación y uniéndose a radicales hidroxilo; los nitratos, percloratos e hidrogeno fosfatos forman complejos insolubles con el Fe (III).

5.5. La reacción Fenton en presencia de sustancias inorgánicas y orgánicas

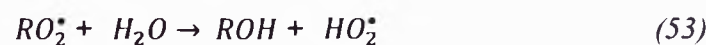
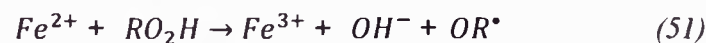
Si las sustancias están presentes en el sistema $Fe^{2+} / Fe^{3+} / H_2O_2$, reaccionan de muchas maneras con los radicales hidroxilo generados. Cuando hay sustancias orgánicas presentes en el medio, estas reaccionan con los radicales •OH a través de un ataque oxidativo electrofílico y las constantes de velocidad son cercanas al límite de difusión controlada [43]. Según Legrini (1993) este ataque puede realizarse mediante tres vías [44]:

- Abstracción de un átomo de hidrogeno de los enlaces de carbono alifáticos, C-H, N-H u O-H (44).
- Adición electrofílica a enlaces dobles C=C o a anillos aromáticos (45)
- Transferencia de electrones (46), (vía minoritaria)



Los radicales orgánicos generados por la prolongación de reacción continuaran la reacción en cadena. Dependiendo del potencial de oxidación-reducción los radicales orgánicos generados, las reacciones (47) - (50) puede tener lugar. El peróxido orgánico generado en la reacción (50) puede además reaccionar con el hierro ferroso similar a la reacción de Fenton, (51) [45].

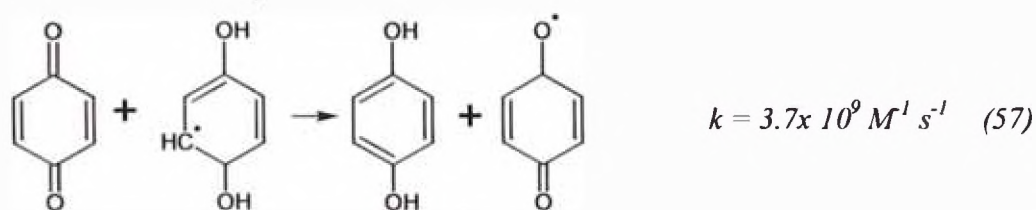
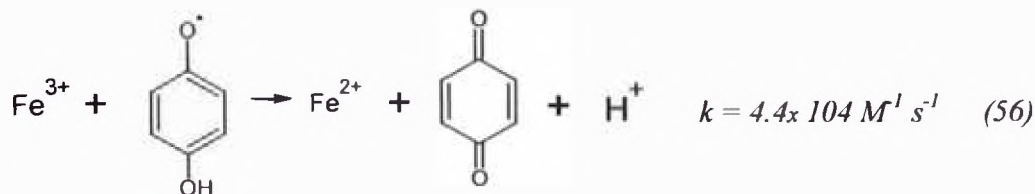
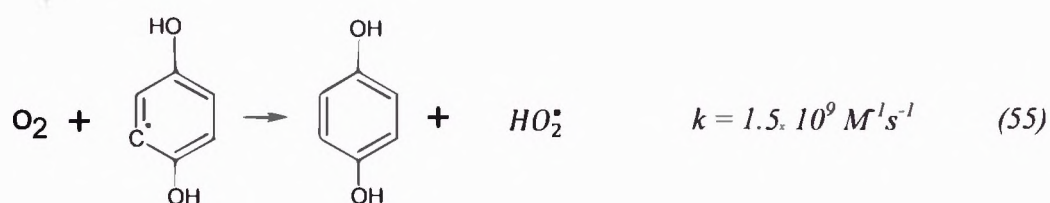
De especial interés es la reacción con el oxígeno disuelto descrito por Dorfman (1962) [46], las reacciones. (54) y (55) [47], debido a que el radical peroxilo puede regenerar peróxido de hidrógeno por la reacción (15) y contribuir así a reducir el consumo de oxidante en tratamiento de aguas residuales por Fenton y método foto-Fenton.



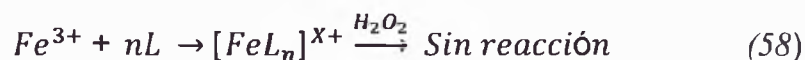
En el caso de los contaminantes aromáticos el sistema de anillos por lo general es hidroxilado antes de que se rompa durante el proceso de oxidación. Las sustancias que contienen hidroquinona, quinona y las estructuras son los típicos productos de degradación intermedios, por ejemplo, producido por las reacciones equivalentes a la ecuación. (54) y (55).

Estos aromáticos son especialmente dignas de mención, ya que proporcionan una vía alternativa, más rápida la regeneración hierro ferroso a través de la ecuación. (55) y (56) acelerando así el proceso. Resultando estructuras de benzoquinona que también se puede reducir como en la reacción (57).

De ese modo, cada molécula puede reducir varios iones de hierro férrico en un ciclo catalítico. De todos modos, antes o después este ciclo catalítico se interrumpe, porque en competencia con las reacciones (54)-(57) también reacciones de apertura de anillo se producen, que además llevan sobre la mineralización de la molécula [48].



Una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$. Por lo tanto, deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa [49], reacción (58).



L: Mono y Acido dicarboxílicos

Debido al elevado potencial de oxidación del radical hidroxilo, también puede reaccionar con los iones inorgánicos presentes en la solución. Varios autores han descrito el fuerte efecto negativo de la presencia de carbonato y fosfato en la reacción de Fenton, mientras que el efecto de otros iones tales como cloruro o sulfato no es tan fuerte [50]. Fosfato tiene un efecto perjudicial doble; primero, se precipita el hierro y segundo, que elimina los radicales hidroxilo. Los iones de carbonato pueden eliminar los radicales hidroxilos mediante reacciones (59) y (60). Los radicales de carbonato resultantes son particularmente ineficaces en la degradación de la materia orgánica [47].



Recientemente De Laat (2004) presentó una revisión bastante completa de las reacciones adicionales y los equilibrios de importancia en la presencia de cantidades significativas de cloruro y sulfato. Ambos iones son capaces de formar complejos de hierro férricos así como ferroso. Así, pueden obstaculizar reacciones o también abrir vías de reacción completamente nuevas para la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de hierro disuelto [51].

Además, el radical hidroxilo generado puede reaccionar con estos iones, creando radicales de cloro y radical es sulfato. Algunas reacción es representativas se han elegido a partir de De Laat (2004) y se muestra las siguientes reacciones. (61)-(64).



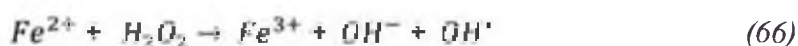
Además por debajo de pH=4 prácticamente todos los radicales hidroxilo terminan en radicales de cloro (cálculos hechos para solución 100 mM de NaCl) [51].

En presencia de sulfato la conversión de radicales hidroxilo es considerable a pH ácido también. Sin embargo, se debe mencionar que estos cálculos se realizaron para soluciones sin otras sustancias eliminadoras (por ejemplo, contaminantes orgánicos). Hay dos efectos negativos: en primer lugar, el cloro y los radicales de sulfato son oxidantes potencialmente más débiles y la eficiencia general del proceso se vuelve disminuida y segundo, radicales de cloro electrofílicamente puede agregarse a dobles enlaces similares a los radicales hidroxilo y generar clorados no deseados productos de reacción intermedios, tales como los mencionados por [52].

6. PROCESO ELECTRO-FENTON

En los últimos años los métodos indirectos de oxidación electrogeneración con peróxido de hidrógeno, como el electro Fenton se desarrollando para el de tratamiento de contaminantes orgánicos tóxicos en las aguas.

El proceso de electro-Fenton se lleva a cabo con un ánodo convencional y un cátodo a base de grafito, y en el cátodo el H_2O_2 se produce electroquímicamente a través de la reducción del oxígeno (65), luego la adición de Fe^{2+} en el sistema genera de forma análoga los radicales $HO\cdot$ (66) en la reacción clásica de Fenton entre Fe^{2+} y H_2O_2 [53].



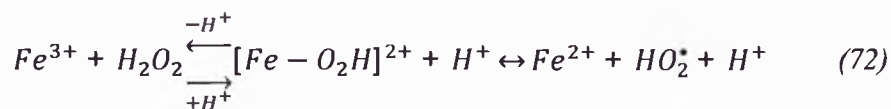
Donde la producción de H_2O_2 es lenta porque el oxígeno tiene una baja solubilidad en agua y la eficacia de la corriente en virtud de la reducción del pH (pH 2) también es baja [54]. Mientras el radical $HO\cdot$ tiene alto potencial de oxidación que sólo es inferior al flúor, y debe reacciona en forma completa y rápidamente con la mayoría de los contaminantes orgánicos. Por otra parte, la regeneración de la Fe^{2+} de la reducción de Fe^{3+} en el cátodo (67) es crucial para el proceso de electro-Fenton [55].



La suma de las reacciones (65)-(67) proporciona la reacción global que tiene lugar el compartimiento catódico (68). En el compartimiento anódico, la reacción que tiene lugar simplemente la oxidación del agua (69).

La reacción global (70) que tiene lugar en la celda de electrólisis y que conduce a la producción de radicales hidroxilo se subraya el carácter catalítico del proceso electro-Fenton. Por lo tanto, sólo los reactivos necesarios para la producción de HO• son el oxígeno y la energía desde el generador eléctrico (Oturán, 2000).

De hecho, la regeneración de Fe²⁺ también se puede lograr mediante la oxidación de un producto orgánico, mediante la reacción con H₂O₂ o mediante la reacción con radicales hidropéroxilo como se describe a continuación [56].



En comparación con el proceso convencional de Fenton del proceso de electro-Fenton tiene la ventaja de permitir un mejor control del proceso y evitando el almacenamiento y el transporte de la H₂O₂. Además, la electricidad como fuente de energía limpia se utiliza en el proceso, de modo que el proceso global no crea contaminantes secundarios.

6.1. Factores de influencia en el proceso electro-Fenton

6.1.1. Naturaleza del electrodo

Según Oturan & Brillas, (2007) los electrodos Pt y de diamante dopados con boro (BDD) son comúnmente utilizados como ánodos [57]. Sin embargo, el cátodo es el electrodo de trabajo del proceso electro-Fenton y en la actualidad los electrodos de fieltro de carbono [58] y los electrodos de difusión de oxígeno (OD) o gases que están constituidos, esencialmente por polvos de carbón (negro de humo) mezclados con politetrafluoroetileno (PTFE) como aglomerante, que se comprimen en caliente sobre un soporte (normalmente una malla metálica) que actúa además como distribuidor de corriente [59], son los cátodos más utilizados, sobre todo porque son electrodos tridimensionales.

Según Alcaide (2002) los electrodos tridimensionales son basados en carbono proporcionar áreas electrónicamente activos, y por lo tanto es muy útil para las reacciones electroquímicas que implican gases disueltos en el agua [60]. El gas se mueve a través de la estructura porosa, la disolución y difusión fuera del electrolito, finalmente reaccionar la fase de interfaz (electrolito fase sólida y gas). Sin embargo, de acuerdo a Martínez (2005) los factores tales como la porosidad, la química de la superficie, conductividad, método de preparación y las características del electrodo del electrolito puede ser utilizado para los electrodos de carbono poroso basado en condensadores electroquímicos actúan como doble capa, particularmente cuando aplicar corrientes bajas [61], [62].

Según Pandolfo & Hollenkamp, (2006), la doble capa está formado por una primera capa formada por los iones atraídos por vía electrónica en la superficie del electrodo y una segunda capa de carga opuesta, generado por el dipolo de las moléculas de agua que los iones solvatando al humedecer el electrodo [63]. En electrodos con alta porosidad, el efecto del condensador de doble capa tiende a ser insignificante, porque los poros actúan como vías de carga en el interior del electrodo que dificultan el escudo de la doble capa.

De hecho, Alcaide (2002), estudiaron el efecto de un electrodo de difusión de oxígeno capacitivo (DO) de politetrafluoroetileno de carbono durante la producción electroquímica de hidropéroxido (HO_2^-) y se encontró que, incluso después de 50h de electrólisis, sólo el 6% de la superficie específica electrodo se sumergió, lo que indica que el efecto capacitivo era insignificante [60].

Para maximizar la eficiencia del proceso de electro-Fenton como los electrodos, Sires (2007), estudiaron en detalle el efecto del uso de combinaciones de electrodos Pt-FC, BDD-FC, Pt-OD e BDD-OD en procedimiento electro-Fenton para la degradación del antibiótico Triclosan. La Figura 6 muestra la cinética de degradación de Triclosan en estas diferentes combinaciones de electrodos [64].

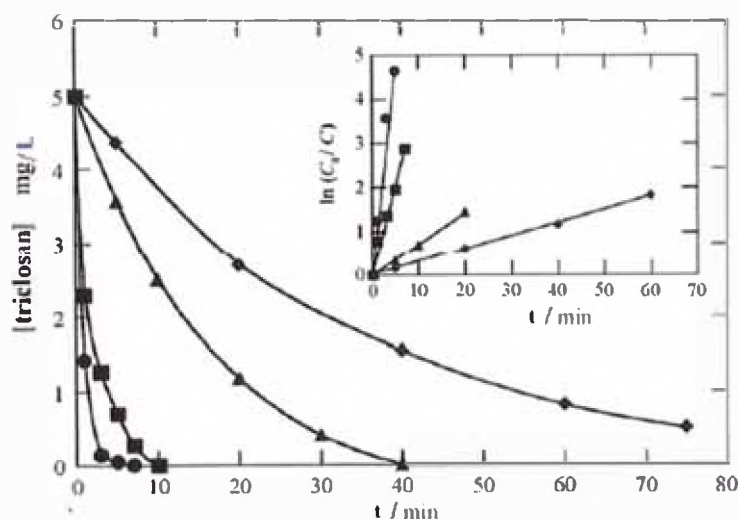


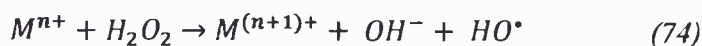
Figura 6 La degradación del Triclosan ($V_0=200\text{ml}$, $C_0 = 5\text{mg triclosán /L}$, $\text{pH} = 3$ y $I = 60\text{ mA}$), en una solución acuosa que contiene $0,05\text{M}$ de Na_2SO_4 y $0,20\text{m M}$ de Fe^{3+} . Sistemas electroanalíticos: (●) Pt/FC (■) BDD/FC, (▲) y Pt/O₂ (◆) BDD/O₂ [64].

En este estudio, las tasas de degradación de triclosán siguió el siguiente orden: Pt-FC > BDD-FC > Pt-OD > BDD-OD. Por lo tanto, el ánodo de Pt y el cátodo de fieltro de carbono (FC) mostraron la mayor eficiencia. La eficiencia de la celda Pt /FC se justifica por el hecho de que este sistema ha proporcionado la mayor capacidad para la regeneración de ion ferroso. El área más grande de la de fieltro de carbono cátodo y el poder oxidante del ánodo inferior Pt permite la presencia de una mayor concentración de Fe^{2+} , el aumento de la producción de radicales HO^{\bullet} .

En otro trabajo, Sires (2007) estudiaron el efecto de usar combinaciones de electrodos Pt-FC, BDD-FC, Pt-OD e BDD-OD en la degradación de la electro-Fenton de 200ml de una solución acuosa que contiene 84 mg/L de clorofeno antibiótico. Las velocidades de degradación obtenido el siguiente orden: Pt-FC>BDD-FC > BDD-OD > Pt-OD. Por lo tanto, las combinaciones de electrodos que permiten una mayor eficiencia en la electro-Fenton eran el cátodo de fieltro de carbono (FC) y el ánodo de platino, seguido por el cátodo de fieltro de carbono (FC) y el ánodo de diamante dopado con boro [65].

6.1.2. Naturaleza y Concentración de Catalizador

El clásico proceso Electro-Fenton se lleva a cabo con una forma del sistema redox Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_0 = 0,77 \text{ V} / \text{SHE}$). Sin embargo, cualquier sistema adecuado redox $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ se pueden utilizar de acuerdo a la reacción (74). En tales casos, la eficiencia del proceso de electro-Fenton está relacionada con el potencial de reducción estándar y el efecto captor (barrido) de las especies reducidas del sistema redox utilizados [66].



De hecho, algunos otros metales de transición han sido probados como catalizadores. Entre estos, el cobalto ($E_0(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,92V$), cobre ($E_0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16V$) y manganeso ($E_0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1,50V$) han sido metales de transición más utilizado. Todos estos pares redox se pueden utilizar, ya que el potencial de la interfaz de cátodo en relación con la solución es aproximadamente igual a $-0,25V$ (SHE) [67].

Fockedeey & Van Lierde (2002) estudiaron el efecto de la concentración de hierro en la degradación de fenol en el acoplamiento electroquímico del proceso de electro-Fenton a la oxidación anódica mediante una celda de Sb-SnO₂-Ti/Carbono vítreo reticulado [68].

Lográndose observar que a una concentración de 50 mg/L de hierro permite una degradación máxima de fenol. Y una concentración inferior de hierro tenía una menor eficiencia de proceso por la ausencia de un catalizador para producir radicales HO• acuerdo con la reacción (12). Por otra parte, la concentración de hierro disminuyó la eficiencia debido a la presencia de reacciones parásitas tales como la reacción (13).

6.1.3. La densidad de corriente

La densidad de corriente es la relación entre la corriente aplicada y la superficie del electrodo de trabajo. Por lo tanto, se puede cambiar la densidad de corriente cambiando la corriente y /o el área del electrodo de trabajo. Debido a que el proceso de Electro-Fenton es un proceso electroquímico gobernado por la reacción (68), el aumento de corriente, manteniendo el área del electrodo de trabajo constante, permite aumentar la tasa de producción de radicales hidroxilo, como se muestra en la Figura 7.

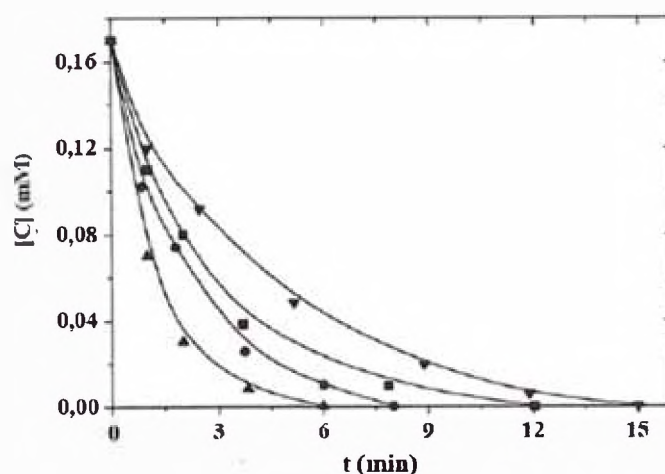


Figura 7 Efecto del aumento de la corriente (∇ : 60, \blacksquare : 100, \bullet : 200 y \blacktriangle : 300 mA) en la degradación de la solución de herbicida Diuron que contiene 0,05 M Na₂SO₄ y 0,5 Fe²⁺ mM en una celda de Pt/FC con superficie catódica igual a 60 cm² y una solución de 150 ml [69].

Por lo tanto, en un primer análisis, la Figura 7 muestra que cuanto mayor es la corriente, mayor será la tendencia a aumentar la velocidad de degradación, que se espera naturalmente en el proceso electroquímico. Sin embargo, en el electro-Fenton, el oxígeno disuelto, el agua y los productos a ser degradados son consumidos por la aplicación de corriente eléctrica. Por lo tanto, el aumento de los rendimientos del aumento de corriente eléctrica tiene un límite, que tiende a ser definida por la concentración de oxígeno disuelto o la concentración del producto degradado en el medio.

Este límite actual (i_{lim}) se define generalmente en función del área del electrodo de trabajo. El uso de corrientes superiores al de corriente límite promueve el aumento de reacciones parásitas, que reducen el rendimiento eléctrico. Teniendo en cuenta el uso de electrodos tridimensionales [68], el límite de corriente (i_{lim}) se produce cuando la reacción es controlada por el proceso de transferencia de masa, y se define por la Ecuación (75) .

$$i_{lim} = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot K_m \cdot C_1 \quad (75)$$

Donde

i_{lim} : Corriente Límite ;

n : número de electrones transferidos en la reacción de la mineralización;

F : constante de Faraday (96485 C / mol);

A : Área del electrodo (m^2);

D : Relación entre la superficie real y el área proyectada del electrodo;

K_m : coeficiente de difusión dividida por el espesor de la región límite (m / s);

C_1 : concentración límite (mol/m^3).

7. PROCESO FOTO-FENTON

La velocidad de generación de radicales mediante la reacción Fenton se ve ampliamente favorecida por la irradiación con luz ultravioleta UV o UV-visible light, a este tipo de proceso fotoasistido se le conoce como sistema foto-Fenton.

El efecto positivo de la irradiación sobre la producción de los $\bullet\text{OH}$ se debe a que esta energía favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferrosos (Fe^{2+}), a través de la fotoreducción de los iones férricos (Fe^{3+}) el que luego reacciona con el H_2O_2 para producir a nuevos radicales hidroxilos; reacciones (76) o (77) [70].

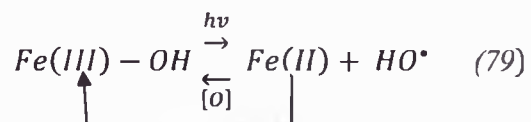
Cuando el reactivo Fenton es combinado con irradiación de luz UV o UV-visible, llamado reactivo foto-Fenton, la eficiencia de la degradación de contaminantes orgánicos puede ser considerablemente mejorada por Pignatello (2006) debido, principalmente, a la continua regeneración del Fe^{2+} vía foto-reducción del Fe^{3+} , $\bullet\text{OH}$, reacción(13) [71].

En un medio acuoso ácido (pH alrededor de 3) y en ausencia de ligandos, cuatro especies de Fe(III) coexisten en solución: Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, reacciones (76), (77) y (78).



7.1. Propiedades fotoquímicas de hidroxocomplejos de Fe(III)

En soluciones acuosas los hidroxocomplejos de Fe(III) experimentan reducción fotoquímica a Fe(II) cuando se irradia con luz [72], [73], por consiguiente, Fe(II) se reoxida por oxidantes (por ejemplo, oxígeno disuelto) a Fe(III) de nuevo. Así, el ciclo base redox de Fe(III) / Fe(II) se ha completado, mientras se forma el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). La reacción general se puede expresar como:



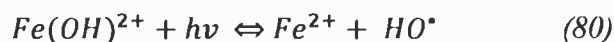
De hecho, como se sabe, en el intervalo de $\text{pH} \leq 5$ por lo menos existen cuatro diferentes iones de Fe(III), que están bien caracterizados, coexisten en disolución acuosa: Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ y el dímero $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. La distribución de las especies se rige por los equilibrios de hidrólisis como se muestra en las reacciones (76)-(78), [26].

De los cuales $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, Fe(OH)^{2+} y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ poseen foto-reactividad. La fotólisis de estos complejos produce Fe^{2+} y $\bullet\text{OH}$ mediante una reacción de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) [70].

7.1.1. Fe(OH)^{2+}

El Fe(OH)^{2+} es la especie más importante bajo las condiciones típicas del sistema Fenton es debido a la combinación de su coeficiente de absorción relativamente alto y a su concentración referentes a las otras especies de Fe(III) [28] (reacción 80). Siendo la especie Fe(OH)^{2+} predominante en solución para $\text{pH} 2-5$ [70]

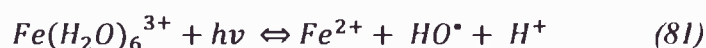
Y donde su banda de transferencia de carga fuertemente solapa el espectro UV solar (290 - 400 nm) [74] y por fotólisis permite la producir radicales •OH (1-66).



La Tabla 4 muestra la comparación de los espectros y las propiedades fotoquímicas de los complejos Fe(III)-OH. Se puede observar que el rendimiento cuántico de radicales •OH producido a partir de la fotólisis del $Fe(OH)^{2+}$ es mucho mayor que la de las otras dos especies $Fe(H_2O)_6^{3+}$ y $Fe_2(OH)_2^{4+}$.

7.1.2. $Fe(H_2O)_6^{3+}$

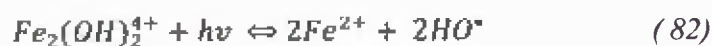
Se reportó por Benkelberg, 1995 que la reacción fotoquímica de $Fe(H_2O)_6^{3+}$ se puede expresar como la siguiente reacción, [75]:



Donde el $Fe(H_2O)_6^{3+}$ es la especie dominante a valores de pH < 2.5. A pesar de su bajo rendimiento cuántico de •OH, podría ser el factor importante para foto-formación de •OH en el sistema. Con valor de pH creciente, la contribución de los $Fe(H_2O)_6^{3+}$ para foto-formación de •OH disminuye. En las soluciones por encima de pH ≈ 3, su contribución puede ser completamente ignorada [74].

7.1.3. $Fe_2(OH)_2^{4+}$

El Fe (III) dímero, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, absorbe fuertemente en la región UV solar (290 - 350 nm) [76] y producir radicales libres •OH por fotólisis. Sin embargo, debido a su pequeña fracción molar por encima del rango de pH < 3, su contribución a foto-formación de •OH también puede ser ignorado [74]. Además del valor pH, la fracción molar de $Fe_2(OH)_2^{4+}$ depende también de la concentración total de las especies Fe (III) en la solución.



7.1.4. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

Para la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ la concentración es demasiado pequeño como para tener un impacto en el espectro o su espectro es indistinguible, se ha estudiado poco sobre sus propiedades fotoquímicas. Es probable que el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ también puede producir radicales $\bullet\text{OH}$ por fotólisis como la posible reacción (83), como sus precursores, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ siendo todos fotoreactivo. Sin embargo, esta idea se debe probar en el futuro.

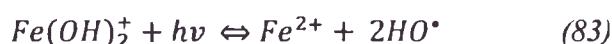


Tabla 6 Espectro y propiedades fotoquímicas de las especies $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ [77]

| Especies | λ máx. (nm) | Coeficiente de absorción molar ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) [76] | Rendimiento cuántico Φ del $\bullet\text{OH}$ (Φ_{OH}) | |
|--|---------------------|---|---|--------------------|
| | | | La radiación de longitud de onda | Φ_{OH} |
| $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ | 240 | 4250 | $\lambda = 254 \text{ nm}$ | 0,065 [73] |
| | | | $\lambda < 300 \text{ nm}$ | 0,05 [75] |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ | 297 | 2030 | Valor medio | 0,14 - 0,19 [72] |
| | 205 | 4640 | Max: $\lambda = 280 \text{ nm}$ | 0,31 [72] |
| $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ | 335 | 500 | $\lambda = 350 \text{ nm}$ | 0,007 [73] |

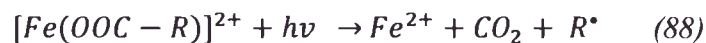
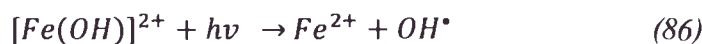
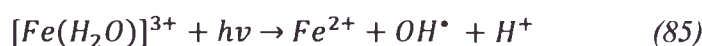
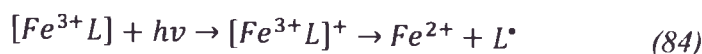
La excitación de los hidroxocomplejos de Fe(III) (el sistema Fe(III)/UV) pueden ser usados para promover la degradación de contaminantes debido a la formación de $\bullet\text{OH}$.

7.2. Las reacciones fotoquímicas

La presencia de radiación UV o UV-visible hasta 580 nm conduce a la fotorreducción de hierro férrico a hierro ferroso [78], en disolución a través de una reacción de transferencia de carga metal-ligando. Posteriormente, complejos intermedios se disocian como se muestra en la reacción (84) [79].

Los ligandos pueden ser cualquier base de Lewis capaz de formar complejos con los iones férricos tales como (OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc.). Dependiendo del ligando, la reacción da como resultado la formación de radicales hidroxilo, tal como en la reacción (85) y (86) u otro radical que se derive del ligando.

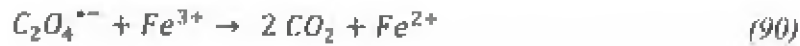
Cabe también destacar que la fotoexcitación de los complejos formados a partir de H_2O_2 e iones férricos aumenta la velocidad de regeneración de los iones ferrosos y la descomposición del H_2O_2 de acuerdo con la reacción (87) con respecto a la descomposición térmica [32]. En esta reacción (87) el asterisco representa el estado fotoexcitado del complejo. La foto-oxidación directa de ciertos ligandos orgánicos también puede producirse según la reacción (88).



Dependiendo del ligando, los complejos férricos presentan diferentes propiedades de absorción, por lo que la reacción (84) tiene lugar con rendimientos cuánticos variables y a distintas longitudes de onda. En este contexto, el pH del medio juega un papel fundamental, ya que determina los complejos férricos que se forman de manera preferente. (Por ejemplo, véase la reacción (8)-(11), Figura 4.

Así, pH 2,8 se considera el pH óptimo para el proceso de foto-Fenton ya que en esas condiciones se evita la precipitación de hidróxidos y la especie de hierro mayoritaria es $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, complejo ferro-acuoso que presenta una mayor fotoactividad. Cabe destacar que ciertos complejos férricos formados a partir de ácidos carboxílicos (intermedios de degradación típicos en un proceso de oxidación) presentan rendimientos cuánticos mucho más elevados que los complejos férricos formados a partir del agua, siendo algunos capaces de absorber en la región del visible.

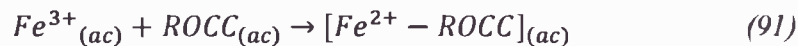
De hecho, como se muestra en su forma general en la ecuación. (84), el hierro férrico puede formar complejos con muchas sustancias y someterse a fotoreducción. De especial importancia son los ácidos carboxílicos, ya que son frecuentes los productos intermedios en un tratamiento oxidante. Tales complejos férricos formados a partir del agua, son capaces de absorber en la región del visible. Como consecuencia, el proceso de oxidación se ve acelerado a medida que avanza la reacción debido a la formación de algunos intermedios que favorecen la regeneración de los iones ferrosos vía fotoquímica, reacción (88), vía térmica, reacciones (54)-(57) o por una combinación de ambas, hecho que se ve potenciado en presencia de radiación solar. La eliminación de la fase más lenta al inicio de la reacción se puede conseguir mediante la adición de complejos de oxalato férrico, ya que éstos presentan elevados rendimientos cuánticos a longitudes de onda de hasta 500 nm. La fotólisis de los complejos de oxalato férrico se muestra en las reacciones 89–90.



No obstante, la adición de oxalato no siempre resulta rentable ya que además de introducir materia orgánica a degradar (que consumirá más H₂O₂ y tiempo) se añade un reactivo extra en el medio de reacción, hecho que influye en los costes globales del proceso.

8. PROCESO FOTO-ELECTRO FENTON

El método Foto-ElectroFenton implica la irradiación de luz UV bajo un tratamiento Electro-Fenton. Esta luz hace que la fotólisis de [Fe(OH)]²⁺, sea la especie más estable de Fe³⁺ a pH 3, y la radiación posibilita la reducción de la forma estable bajo la que se encuentra el Fe³⁺ en disolución originando el radical •OH y regenerando el catión Fe²⁺ según reacción (89). Por otra parte, la radiación posibilita de manera muy eficiente la mineralización de los complejos estables que se forman entre el Fe³⁺ y los ácidos carboxílicos de cadena corta (Fe³⁺-ROCC) generados en las últimas etapas del proceso de mineralización del contaminante (91).

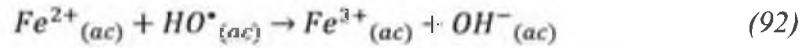


Si bien los métodos basados en la reacción de Fenton poseen una reconocida capacidad mineralizante de los contaminantes en disolución, conviene tener bien presente que debido a la existencia de reacciones parásitas puede tener lugar el consumo del radical •OH viéndose rebajada, consecuentemente, su capacidad de mineralización reacciones (92-95).

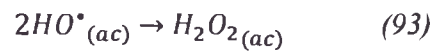
También se puede perder eficacia mineralizadora del sistema debido al consumo de corriente empleado en la formación de radicales menos eficientes (reacciones 96 y 97).

a) Consumo de •OH(ac):

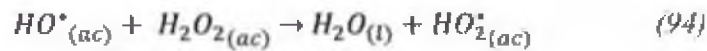
-Oxidación del Fe²⁺:



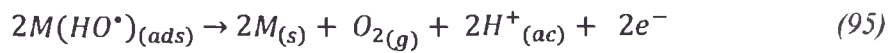
-Dimerización del radical •OH (ac):



-Formación de radicales menos eficientes:

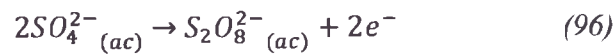


-Oxidación de •OH adsorbidos:

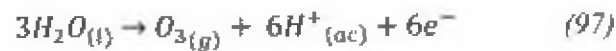


b) Consumo de corriente por formación de oxidantes menos eficientes:

-Formación de persulfatos:



-Formación de ozono:



9. APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

Mientras que la reacción de Fenton se ha conocido durante más de cien años, sólo ha sido en 1968 cuando ha sido sugerido como medio para tratamiento de aguas residuales. La reacción de foto-Fenton se investigó en un primer momento por los investigadores atmosféricos para aclarar los mecanismos naturales de la producción de peróxido de hidrógeno y la oxidación de varios contaminantes atmosféricos en las gotas de agua. Y es partir de principios de la década de 1990 que se introduce en la tecnología de aguas residuales.

Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales contaminadas con compuestos de diversa naturaleza y con valores de COT y DQO muy diferentes, procedentes de industrias como la textil, papelera, farmacéutica, química, procesado del corcho, lixiviados de vertederos, etc. A continuación se recoge algunas aplicaciones del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales.

9.1. Aguas procedentes de la industria química

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

9.1.1. La industria Textil

La industria textil se caracteriza por su elevado consumo de agua y grandes volúmenes de efluentes de blanqueo que contienen cantidades apreciables de compuestos orgánicos que no son fácilmente susceptibles de tratamiento químico o biológico [72]. Así como por la gran cantidad y variedad de compuestos usados en las diferentes operaciones.

Dichos efluentes se presentan generalmente elevados valores de DQO (100 – 2000 mg/L) [73], altas temperaturas, alto contenido en color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados [74]. La naturaleza biorefractaria de las aguas residuales de la industria textil se atribuye principalmente al uso extensivo de tintes y aditivos químicos, como polivinil, alcohol, surfactantes, etc. [75].

Recientemente, los métodos de tratamiento químico, basados en la generación de radicales hidroxilo, conocidos como procesos de oxidación avanzada (POA), han sido aplicadas para la degradación del contaminante, debido a la alta potencia oxidativa del radical $\bullet\text{OH}$, entre estas técnicas son Fenton, Electro Fenton, Foto-Fenton y Foto-Electro-Fenton.

Se han realizado estudios por Flaherty y Huang (1994) a cuatro efluentes de tinción procedentes de una planta textil en Estados Unidos mediante reactivo Fenton [76]. Para ello realizaron ensayos en continuo y en discontinuo. Trabajando a 25 °C y variando la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ entre 1 y 25 y obtuvieron una conversión final de DQO del 60% para los ensayos en discontinuo y del 30% para los realizados en continuo. Asimismo, compararon la eficacia del proceso al añadir Fe^{3+} al medio en vez de Fe^{2+} , y observaron que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas semejantes y comparables al Fe^{2+} , pudiendo resultar incluso más práctico el empleo de sales de Fe^{3+} como FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ya que estos compuestos poseen propiedades ácidas fuertes, lo que supondría un ahorro en reactivos para acidificar el agua.

Por su parte, Papadopoulos (2007), evaluaron la eficacia del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de una industria textil en Atenas. Los efluentes de partida se caracterizaron por presentar $1.200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO, $8.100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $3.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT. Tras seis horas de reacción, redujeron la DQO, DBO y el COT en un 45%, 65% y 40% respectivamente, mientras que el porcentaje de eliminación de color fue del 71% [74].

Para el caso del proceso Electro-Fenton, Guivarch (2003), estudiaron la degradación de tres colorantes azo, azobenceno, naranja de metilo y rojo de metilo, usando Pt como ánodo y fieltro de carbono como cátodo. Y se llegó a la conclusión de que este proceso es eficiente para la degradación del colorante azo, logrando una eliminación eficiente. Las mediciones de demanda química de oxígeno indican una reducción eficiente (más del 80%) de carbono orgánico durante el proceso de electro-Fenton [77]. El mecanismo de degradación comienza con la ruptura del enlace azo y es seguido por la hidroxilación del anillo aromático [77]. Así mismo Cruz-González (2010) estudio la decoloración de Amarillo Ácido 36 en medio acuoso ácido y reporto que se eliminó 97,8% de Amarillo Ácido 36 en condiciones óptimas tales como Fe^{2+} de 0,24 mmol/L, densidad de corriente de 23 mA/cm² y tiempo de electrólisis de 48 min [78].

Mientras en el proceso Foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales en la fabricación de tinte, que contiene una alta resistencia de color, los resultados por Shyh-Fang Kang (2000), demostraron su gran capacidad de eliminación de color [79]. En este trabajo se fue simulada la muestra de agua residual utilizando del Alcohol de Polivinilo incoloro (PVA) y el colorante reactivo de R94H. Como resultado, la oxidación radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) puede eliminar eficazmente el color, pero la demanda química de oxígeno (DQO) se eliminó en un grado ligero. La eliminación del color es marcadamente relacionada con la cantidad de $\text{HO}\cdot$ formado. El pH óptimo, tanto para la formación $\text{HO}\cdot$ y la eliminación de color se produce a $\text{pH } 3 \pm 5$. Y se puede extraer el 96% de color durante 30 min. La dosis de hierro y el UV afectan la eliminación del color de una manera positiva. Otro caso objeto de estudio ha sido la degradación del colorante C.I Azul Reactivo 4 (RB4), el cual es muy utilizado en la industria textil. [80].

En este estudio, Carneiro (2007), estudio la eficiencia de la degradación del RB4 y compararon el proceso de foto Fenton tanto con luz solar como con luz artificial. Los autores estudiaron el proceso con luz solar con el propósito de encontrar una alternativa económica que pueda ser más atractiva para la aplicación a escala industrial. Para este estudio, las variables evaluadas fueron, la disminución del COT y de color, lo cual se midió por medio de la absorbancia leída a una longitud de onda de 600 nm.

Dentro de los resultados obtenidos para la degradación del RB4 con luz artificial se destaca que el Fe^{2+} y el H_2O_2 juegan un importante papel en la degradación de los compuestos orgánicos que componen los colorantes, ya que la descomposición de éstos compuestos promueven la generación de radicales hidroxilo altamente reactivos. De ésta manera, los resultados indicaron que se dio una remoción de color satisfactoria del RB4 por foto Fenton con luz artificial. Los mejores resultados fueron obtenidos para soluciones diluidas con concentraciones menores o iguales a 0.1 mM.

Las concentraciones óptimas de H_2O_2 y Fe^{2+} para el proceso fueron 7 y 0.7 mM respectivamente, y se obtuvo un máximo de mineralización del 80%, después de un tiempo de exposición de 75 minutos. La suspensión de la reacción de mineralización, aún después de haber tenido largos tiempos de exposición, demuestra la presencia de compuestos recalcitrantes resistentes a la foto degradación bajo estas condiciones.

Para el desarrollo del ensayo de degradación del RB4 por el proceso foto Fenton con luz solar, se expusieron 250 ml del colorante diluido, a la luz directa del sol en recipientes de vidrio oscuro de 7.2 cm. de profundidad y 8.5 cm. de diámetro, sin agitación. Los ensayos fueron llevados a cabo en el Chemistry Institute of The University, en la ciudad de Araquarara – Brasil, en verano entre las 11:00 a.m. y 2:00 p.m.

Dentro de los resultados obtenidos para este ensayo se encontró que la gran cantidad de radiación solar que se presenta en los países tropicales como Brasil, se convierte en una ventaja importante del proceso de foto Fenton con luz solar frente al proceso foto Fenton con luz artificial. Como resultado de este ensayo se encontró que la mineralización del RB4 se alcanzó en un 70%, en un tiempo de exposición de 15 minutos, mientras que en el proceso con luz artificial para ese mismo tiempo de exposición, sólo se logra una mineralización del 20-25%. Esto se explica por el hecho de que la intensidad de la luz solar ($I = 29.3 \text{ W/m}^2$) es mayor que la intensidad de la luz artificial ($I = 26.2 \text{ W/m}^2$).

Así mismo se realizaron estudios por Salazar & Ureta (2012) sobre la mineralización de soluciones que contienen colorantes Violeta Ácido 7 (AV7) y Negro reactivo 5 (RB5) en industria textiles de Chile, en soluciones acuosas usando electro-Fenton (EF) y Fotoelectro-Fenton (FEF) [81].

En este estudio se demostró que cuando al sistema electroquímico se irradia con radiación UVA, aumenta la decoloración de AV7 y RB5 con respecto al método de Electro-Fenton. Como puede verse en la Figura 8 para ambos colorantes, la eliminación de color es mayor que 95% en tan sólo 30 minutos de la electrólisis. La decadencia TOC es más rápido que en el proceso de Electro-Fenton.

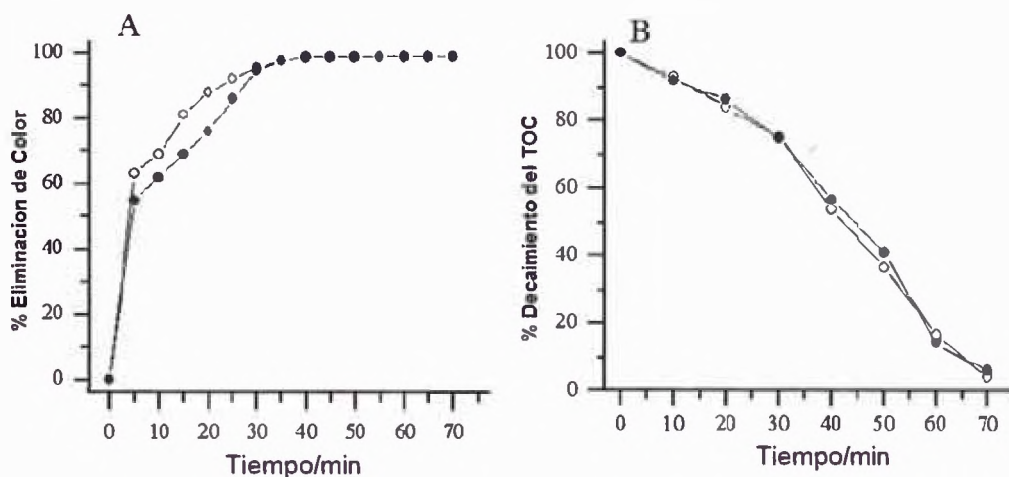


Figura 8 Proceso FEF de 250 mgL^{-1} AV7(○) y RB5(●) bajo $0,01 \text{ mM Fe}^{2+}$, 250 mA de corriente aplicada a $\text{pH } 3$ y 35°C . A: % Eliminación de Color. B: % Decaimiento de TOC en función al tiempo de electrólisis [81].

Se compararon en la Tabla 7 [81]. los parámetros característicos de los dos procesos mostrando en el proceso FotoElectro-Fenton la efectividad de la irradiación UVA en la mineralización de los tintes con % de Eficiencia Mineralización (EM) de 97% para AV7 y 95% para RB5 que confirma que en el proceso de mineralización FotoElectro-Fenton es más eficiente que el método Electro Fenton.

Tabla 7 Comparación entre diferentes procesos de degradación. % Remoción de Color, %Decaimiento del TOC y % Eficiencia de Mineralización (EM) [81].

| Método | Colorante | AV7 | RB5 |
|---------------------|--|------------|------------|
| Electro-Fenton | (%) Remoción de Color / 30 min | 89 | 82 |
| | (%) Decaimiento del TOC/ 70 min | 87 | 68 |
| | (%) EM/ 70 min | 81 | 74 |
| | Constante de velocidad aparente x 10 ³ /min-1 | 63 ± 0.8 | 41 x ± 0.5 |
| Foto Electro-Fenton | (%) Remoción de Color / 30 min | 95 | 96 |
| | (%) Decaimiento del TOC/ 70 min | 96 | 92 |
| | (%) EM/ 70 min | 97 | 95 |
| | Constante de velocidad aparente x 10 ³ /min-1 | 106 ± 1.4 | 98 ± 1.1 |
| Fenton | (%) Remoción de Color / 30 min | 43 | 37 |
| | (%) Decaimiento del TOC/ 70 min | 18 | 11 |
| | Constante de velocidad aparente x 10 ³ /min-1 | 12.3 ± 0.7 | 10.5 ± 0.9 |
| Foto Fenton | (%) Remoción de Color / 30 min | 62 | 53 |
| | (%) Decaimiento del TOC/ 70 min | 26 | 20 |
| | Constante de velocidad aparente x 10 ³ /min-1 | 18.4 ± 0.8 | 20.0 ± 0.8 |

9.1.2. La industria Farmacéutica

La composición de las aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de manufacturación utilizado. Se trata, por tanto, de efluentes con una gran variedad de compuestos e importantes fluctuaciones en su concentración. Además, estos compuestos presentan una estructura química compleja siendo resistentes a la degradación biológica [75].

Los POAs son capaces de eliminar completamente los contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria farmacéutica, más aún, la oxidación Fenton permite mineralizar una gran parte de estos compuestos, dando lugar a efluentes con una menor toxicidad y más fácilmente biodegradables por un tratamiento biológico posterior.

En este sentido, el proceso Fenton ha resultado ser un pre-tratamiento adecuado para las aguas residuales de la industria farmacéutica con elevados niveles de materia orgánica DQO igual a 362 g/L [82].

Los estudios realizados por San Sebastian (2003) indican que los parámetros operacionales que influyen en la reacción de Fenton en la pre-oxidación de un agua residual muy contaminada mediante un diseño experimental, son la temperatura, la concentración de ion ferroso y peróxido de hidrógeno [82]. Logrando con este diseño experimental valores óptimos de peróxido de hidrógeno y concentraciones de iones ferrosos eran 3 y 0,3 M, respectivamente, una reducción de la DQO de 56,4% como resultado, mientras que la temperatura sólo mostró un ligero efecto positivo sobre la eliminación de la DQO. Además, más de 90% de eliminación de la DQO se logró en los primeros 10 minutos de reacción.

Se han realizado estudios sobre un gran número de fármacos que han sido recientemente detectados en las fuentes de agua. Ejemplo el clorofeno se ha detectado a concentraciones hasta de 50 mg/L en sistemas de lodos activados de aguas residuales y de hasta 10 mg/L en aguas residuales efluentes de plantas de tratamiento y ríos [64].

El Método Electro Fenton es una de estas herramientas de gran alcance para eliminar las drogas de las aguas residuales. Estudios realizado por Sirés (2007), observaron el comportamiento catalítico del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en la degradación Electro Fenton del Clorofeno (medicamento antimicrobiano) depende principalmente del cátodo [64]. Y la comparación de eficiencia de eliminación de Clorofeno por Electro Fenton en electrodos de Pt-OD, BDD-OD, BDD-FC y Pt-FC, se obtuvieron velocidades de degradación del siguiente orden: Pt-FC>BDD-FC > BDD-OD > Pt-OD [65].

Así mismo se ha realizado estudios por Marcel Skoumal (2009), comparando los procesos electroquímicos como Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton UVA y Foto-Electro-Fenton solar para la degradación de un 41 mg dm⁻³ ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propiónico en solución de pH 3,0 con densidad de corriente constante [83].

Demostrando que el ibuprofeno puede ser poco mineralizados por los radicales $\bullet\text{OH}$ formado en el método de Electro-Fenton con respecto al Foto-Electro Fenton y que el uso de un ánodo de BDD en lugar de Pt produce mucho más poder de oxidación cuando la solución se ilumina con una radiación UVA. Teniéndose así una reducción de DQO del 83% en el Foto-Electro Fenton con Pt (curva c, \square) y un 94% de reducción en el Foto-Electro Fenton con BDD (curva d, \blacksquare).

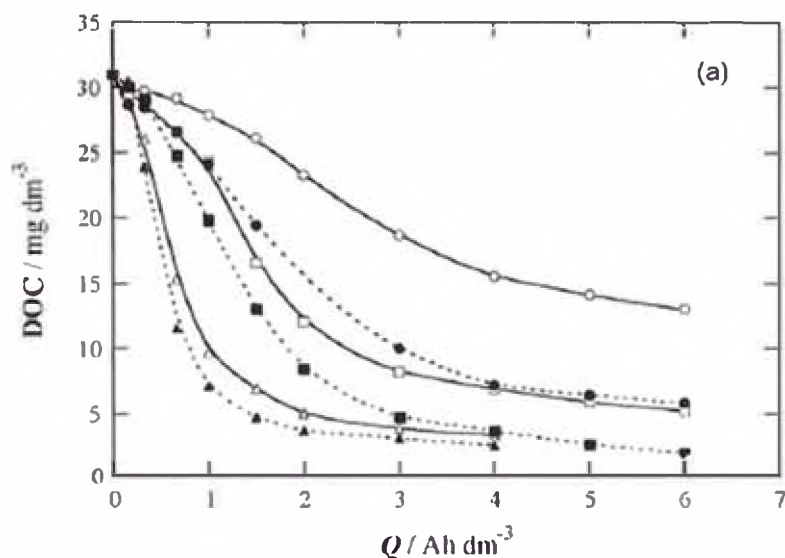


Figura 9 Reducción del DQO vs consumido de carga específica para la degradación electroquímica de 100 cm³ de una solución con 41 mg dm⁻³ ibuprofeno (cerca de la saturación), Fe²⁺ 0,5 mM y 0,05 M de Na₂SO₄ pH 3,0 utilizando un cátodo OD de 3cm² en 33.3 mA cm⁻² y 25,0 °C. Método: (a \circ) Electro-Fenton con un ánodo de Pt 3cm² (EF-Pt); (b \bullet) Electro-Fenton con un ánodo de BDD 3cm² (EF-BDD); (c \square) Fotoelectro-Fenton con Pt bajo irradiación con luz UVA de 6W y $\lambda_{max} = 360$ nm (FEF-Pt); (d \blacksquare) Fotoelectro-Fenton con BDD bajo irradiación UVA (FEF-BDD); (e, Δ) solar fotoelectro-Fenton con Pt (SFEF-Pt) y (f, \blacktriangle) solar fotoelectro-Fenton con BDD (SFEF-BDD).

Estudios realizados por Haseneder (2007), en experimentos a escala de laboratorio para la degradación de Polietilen-glicol (PEG) se llevaron a cabo mediante el proceso Foto-Fenton cuyas condiciones óptimas para este compuesto son concentraciones de 2,82 mmol/L de H_2O_2 y 0,17 mmol/L de hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$ con un pH 6 y una radiación UV generada por una lámpara de 700 W. De esta forma se elimina un 71% de PEG. Y cuando el pH oscila entre 2 y 4, al emplear una relación H_2O_2/Fe de 5:1, más del 90% de PEG se elimina [84].

También se dispusieron con sistema de agitación a 250 rpm, el porcentaje de eliminación aumenta hasta un 93%, tras 2 horas a un pH de 3 y una relación H_2O_2/Fe de 10:1. Al variar las intensidades de agitación (100, 250, 750 y 1.100 rpm) se produce una eliminación mayor del 70% en todos los casos. Sin embargo estos autores también realizaron el proceso en ausencia de radiación UV. Con pH de 5 y una concentración de 2,82 y 0,17 mmol/L de H_2O_2 y $Fe(OH)_3$ respectivamente, el porcentaje de eliminación fue tan solo del 41% [84].

9.1.3. Lixiviados de Vertedero

Los lixiviados que se producen como consecuencia de la explotación de vertederos pueden contener sustancias peligrosas o una concentración elevada de materia orgánica que les otorga, en ocasiones, carácter tóxico. Los lixiviados de vertedero se han de estudiar desde dos frentes: uno para minimizar y controlar su producción en origen y otro para elegir el tratamiento de depuración idóneo, teniendo en cuenta la composición de los mismos.

Para el estudio del tratamiento los factores que influyen en las características del lixiviado de un vertedero son el tiempo, la precipitación, variaciones climáticas, tipo y composición de los residuos. Los lixiviados procedentes de un vertedero joven se caracterizan por altos valores de DBO (4-13 g/L) y DQO (30-60 g/L) y elevada biodegradabilidad (DBO/DQO entre 0,4 y 0,7) y los valores bajos de pH (tan bajo como 4,0) [85]. Por encima de 10 años, se trata de un vertedero viejo con lixiviados estabilizados que presentan DQO y DBO relativamente bajas (menos de 4 g/L), baja biodegradabilidad (DBO/DQO menor de 0,1) y compuestos de elevado peso molecular [86].

De forma general, los lixiviados de los vertederos contendrán grandes cantidades de materia orgánica, donde los constituyentes de tipo húmico son un grupo importante, amonio, metales pesados, compuestos órgano clorados y sales inorgánicas [87]. Asimismo, los ensayos de toxicidad realizados confirman el potencial riesgo de este tipo de efluentes [88].

López et al. (2004) evaluaron la aplicación del proceso Fenton como pretratamiento de los lixiviados de un vertedero municipal al sur de Italia con valores de DQO de 10540 mg/L, con el objetivo de mejorar su biodegradabilidad, de manera que la relación DBO/DQO se situara por encima de 0,5, permitiendo así un posterior tratamiento biológico [89]. La máxima reducción de la DQO que se pudo alcanzar con este pretratamiento fue del 60% aproximadamente, empleando una concentración inicial de H₂O₂ de 10g/L (menos de la mitad de la cantidad estequiométrica referida a la DQO) y una dosis de Fe²⁺ de 830 mg/L.

Kang y Hwang (2000) estudiaron la eficiencia del proceso Fenton con una posterior coagulación en la oxidación de los compuestos orgánicos no biodegradables presentes en los lixiviados de un vertedero situado en Corea, con valores de DQO de 1500 mg/L. La máxima reducción de DQO se alcanza a un pH alrededor de 3.5 en el proceso de oxidación, disminuyendo drásticamente por encima de 5. La eficiencia en la eliminación de la DQO aumenta con la dosis de H₂O₂ y de FeSO₄ [90].

Hui Zhang (2005) realizó estudios sobre el tratamiento de los lixiviados de vertedero por el método Electro-Fenton, logrando eficazmente degradar compuestos orgánicos lixiviados. Esta eficacia se logra por la corriente eléctrica, la relación molar H₂O₂ y Fe (II) y la distancia óptima entre los electrodos siendo este último el que aumente hasta un 7% la remoción de demanda química de oxígeno (DQO) [91].

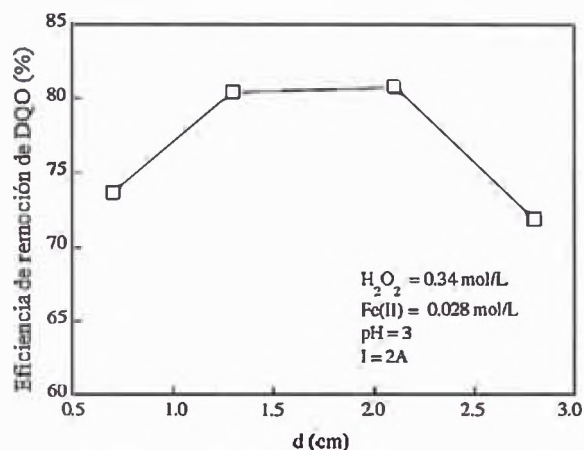


Figura 10 Efecto de la distancia entre los electrodos en la eficiencia de remoción de DQO [91]

Josemaría López de Moráis (2005) estudio los procesos avanzados de oxidación ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ y sistemas H_2O_2/UV) para el pre-tratamiento de lixiviados de vertedero con el objetivo de mejorar su biodegradabilidad total, evaluado en términos de relación DBO_5/DQO , hasta un valor compatible con tratamiento biológico. Sus condiciones experimentales de optimización fueron 2000 mgL^{-1} de H_2O_2 y 10 mgL^{-1} de Fe^{2+} para el sistema de foto-Fenton, y 3000 mgL^{-1} de H_2O_2 para el sistema H_2O_2/UV , ambos métodos mostraron la idoneidad para la parcial remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT) y color. La biodegradabilidad se mejoró significativamente (DBO_5/DQO 0,13 a 0,37 o 0,42) lo que permitió una eliminación casi total de DQO y color por un proceso de lodos activados secuencial [92].

Tabla 8 Porcentaje de Remoción de DQO y COT por los tratamientos fotoquímicos según Josemaría López de Moráis (2005)

| Tratamiento | Tiempo (min) | Remoción (%) | |
|-------------|--------------|--------------|------|
| | | DQO | COT |
| UV/H2O2 | 30 | 40.9 | 80.7 |
| | 60 | 55.5 | 97.2 |
| Foto-Fenton | 30 | 46.4 | 33.7 |
| | 60 | 57.5 | 89.9 |

Ahmet Altin (2008) informo que el proceso Fotoelectro-Fenton es un proceso alternativo para eliminar DQO, color y fosfato de los lixiviados de vertedero. La eficiencia del proceso y características de sedimentación de lodo residual producido a partir del proceso fueron investigados con cambiar algunos parámetros de funcionamiento tales como el pH inicial, H_2O_2 y corriente. Además, el proceso propuesto se compara con otros procesos de tratamiento tales como electro-coagulación (CE), electro-Fenton y UV/ H_2O_2 en términos de eficiencia del tratamiento. Los rendimientos de eliminación altos se observaron con pH inicial de 3, concentración inicial de H_2O_2 , 3000 mg L^{-1} ; corriente de $2,5\text{ A}$, y el tiempo de tratamiento de 20 min .

La eliminación de DQO, el color y el fosfato en las condiciones informadas fueron 94% , 97% , 96% , respectivamente. Los resultados obtenidos de los experimentos comparativos revelaron que el proceso FotoElectro-Fenton propuesto es más eficaz que los otros procesos de tratamiento para el lixiviado de los vertederos [93].

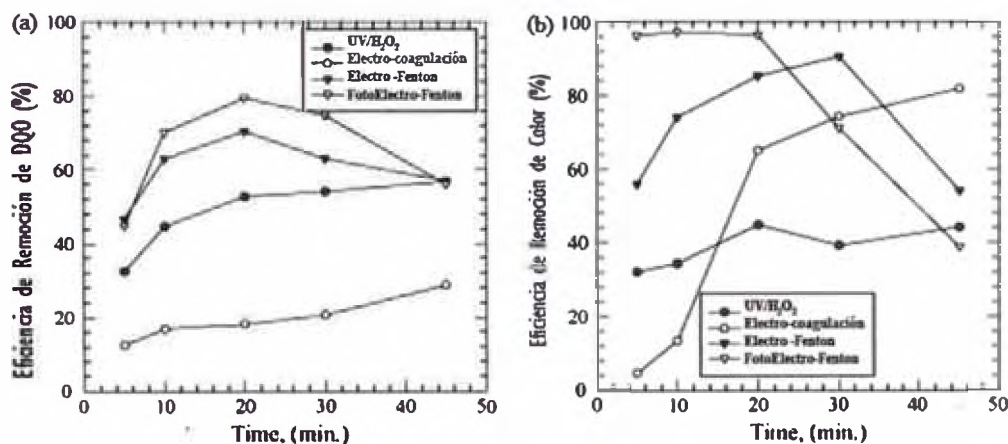


Figura 11 Eficiencia (a) Remoción de DQO y (b) Remoción de color de los procesos de tratamiento diferentes. (Condiciones de prueba: para proceso UV/ H_2O_2 ; intensidad UV de $1,4\text{ cm}^{-2}\text{ W}$; concentración de H_2O_2 inicial de 2000 mg L^{-1} ; pH inicial 3. Para el proceso de electro-coagulación: corriente de $2,0\text{ A}$; pH inicial 3. Para el proceso electro-Fenton: concentración de H_2O_2 inicial de 2000 mg L^{-1} ; pH inicial 3; corriente de $2,0\text{ A}$. para el proceso de Fotoelectro Fenton: intensidad de UV de $1,4\text{ cm}^{-2}\text{ W}$; concentración de H_2O_2 inicial de 2000 mg L^{-1} ; inicial pH de 3 y corriente $2,0\text{ A}$.) [93]

9.1.4. Industria Papelera

En la industria del papel se hace uso extensivo del agua desde sus inicios, las plantas se han localizado casi exclusivamente a lo largo de los ríos más importantes. El agua requerida para una planta es considerablemente según el proceso de preparación de la pulpa, la disponibilidad del agua, la secuencia de blanqueado y las restricciones para la descarga de agua de desecho. Actualmente las plantas modernas han cerrado sus sistemas para reducir la cantidad de agua requerida y por lo tanto reducir también el volumen de desechos por tratar. Debido a que el agua es tan importante para la industria de pulpa y papel, es común encontrar en las fábricas plantas de tratamiento de aguas tan complejas como las mismas plantas municipales para el tratamiento de agua potable.

Anteriormente y aun en algunas plantas de celulosa desechan sus efluentes considerables como contaminantes a las aguas que reciben dichos efluentes. Estos efluentes no únicamente incluyen los contaminantes tradicionales tales como DBO, DQO y sólidos suspendidos, sino también un color oscuro proveniente de las plantas de blanqueo de pulpa Kraft, digestión y otras plantas.

Y muchos de estos compuestos son naturales, extraídos de la madera (taninos, lignina. etc.), sin embargo otros son xenobióticos, fenoles, dioxinas, furanos, provenientes en su mayoría de la fabricación y blanqueo de pastas celulósicas. Se trata de efluentes caracterizados por su elevada coloración y su alto contenido en materia orgánica, pudiendo alcanzar en algunos casos más de $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO [75].

Se ha realizado estudios de efluentes procedentes del blanqueo de pulpa Kraft, mediante la combinación de los procesos Fenton y Foto-Fenton [94], el cual lograr mejores niveles de degradación de TOC que la fotocatalisis (TiO_2/UV) y con menor costo es que los tratamientos.

Así, Pérez et al. (2002) trataron aguas residuales con una carga orgánica inicial de 1.384 mg·L⁻¹ de DQO y 441 mg·L⁻¹ de COT. Trabajando a 70 °C y con 10.000 mg·L⁻¹ de H₂O₂ y 100 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ redujeron la DQO en un 82%. Al aplicar una fuente de radiación solar o de Xe este porcentaje de reducción se incrementó hasta el 91% [94].

Así mismo, el fenol se usa también como desinfectante, en la industria del papel, cuero, jabón, juguetes y productos agrícolas. Se encuentran entre los contaminantes más frecuentes de corrientes de aguas residuales industriales. El fenol es tóxico incluso a bajas concentraciones, y su presencia en aguas naturales también puede conducir a la formación de compuestos sustituidos durante los procesos de desinfección y oxidación

Arjunan Babuponnusami (2012) estudio la comparación del desempeño de los procesos Fenton, Electro-Fenton y Foto-electro-Fenton para de tratamiento de la degradación de fenol. Los resultados concluyeron que la degradación del fenoles fuertemente dependiente de la concentración de Fe²⁺, densidad de corriente, la concentración inicial de fenol y el pH de la solución. Obteniéndose condiciones para una mayor degradación de fenol y eliminación de la DQO una distancia de los electrodos óptimo de 5 cm, dosis de Fe²⁺ de 4 mg/L, concentración H₂O₂ de 500 mg/L, pH=3 y una densidad de corriente de 12 mA/cm² [95].

Los resultados mostraron una eficiencia de degradación del fenol en el siguiente orden: FotoElectro-Fenton > electro-Fenton > Fenton. Mostrando el proceso foto-electro-Fenton una mineralización del 64.19% en 30 min. En los procesos Fenton y electro-Fenton se requiero más tiempo para la degradación de fenol y la mineralización. La cinética de degradación de fenol se comparó para todos los procesos (ver Figura 12).

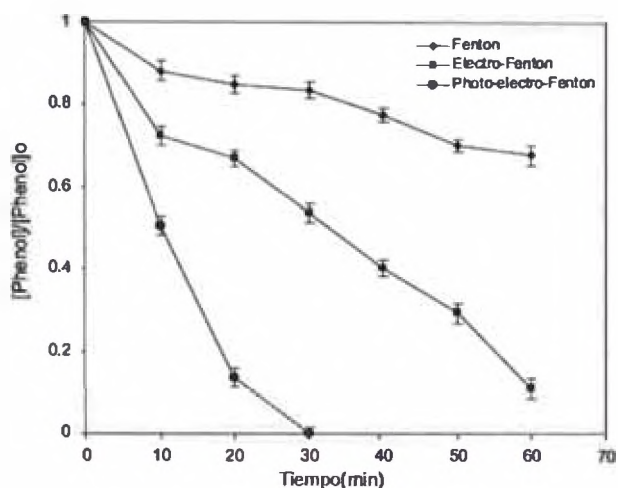


Figura 12 Efecto del tiempo de reacción en la eliminación de fenol (condiciones: concentración inicial de fenol, 200 mg/L; Fe^{2+} , 4 mg/L, densidad de corriente, 12mA/cm², concentración de H₂O₂, 500 mg/L, pH3) [95].

9.1.5. Industria de Plaguicidas

La parte más importante de contaminación debido a los plaguicidas se observa en áreas agrícolas y en las aguas superficiales que provienen de zonas agrícolas. Una importante cantidad de los pesticidas se libera a partir de plantas de producción los plaguicidas. Los pesticidas suelen tener efecto adverso directo sobre los organismos vivos. Estos compuestos son tóxicos y carcinogénicos en la naturaleza incluso a baja concentración. Los plaguicidas son productos utilizados para combatir parásitos, enfermedades y otros agentes dañinos de plantas, con el objeto de mejorar la producción, constituyen otro de los grandes problemas actuales de la contaminación de aguas y suelos.

Edelahi (2003) estudio la degradación del Diuron por el proceso de electro-Fenton logrando degradarse en menos de 10 min, y con 93% de remoción de DQO [96]. Este proceso es también eficaz para la degradación del herbicida Imazapyr, y la eliminación de la DQO mayor que 95% [97]. Estudios por Guivarch (2003) sobre las aguas residuales que contienen plaguicidas organofosforados logran una mineralizada más del 80% con proceso Electro-Fenton. Durante esta degradación, el $\bullet OH$ contribuye a romper el anillo aromático y a la eliminación de la toxicidad de las solución de pesticida [98].

Barbusinski y Filipek (2001), realizaron estudios sobre la eficiencia del proceso Fenton en la eliminación de diversos plaguicidas organoclorados y sus derivados, como γ -HCH (lindano) y sus isómeros inactivos (α -HCH y β -HCH), DDT, DMDT (metoxicloro), así como los plaguicidas organofosforados ubicados en el sur de Polonia. Estos estudios muestran la influencia de una concentración de Fe^{2+} en la eliminación de organoclorados γ -HCH y DDT. Así mismo la mayoría de los pesticidas fueron completamente degradados usando $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Sin embargo, una dosis de $5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ lleva a mejores resultados para todos los pesticidas examinados. Se descubrió que los mejores efectos se obtuvieron para un $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ relación de 1:3 a 1:2 y aun pH de 3,0 a 3,5. La eficacia de eliminación de los pesticidas organoclorados fue superior 90%, mientras que los organofosforados fueron degradados en un 97-100% [99].

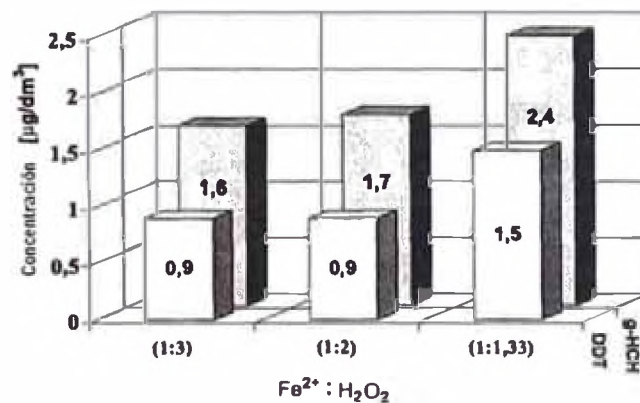


Figura 13 Influencia de la $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ Relación de la eficiencia de remoción de DDT y HCH- γ [99]

También se han realizados estudios por Despo Kassinos (2008) en la degradación de los cuatro plaguicidas, la atrazina (ATZ), fenitrotión (FNT), 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) y ácido 4-clorofenoxiacético (CPA) por el proceso Fenton en oscuras. Sus estudios preliminares demostraron que el ATZ (principalmente) y FNT son bastante resistentes a la oxidación total por Foto-Fenton, por lo cual un aumento en la cantidad de radicales reactivos en la mezcla de reacción aumenta el grado de oxidación ATZ, obteniéndose una eliminación de TOC hasta de 50% [100].

Se obtuvieron resultados similares para FNT fue menos pronunciado como la degradación del ATZ. Para mejorar aún más la oxidación pesticidas, ATZ y FNT fue objeto de estudio el proceso Foto-Fenton y los resultados se ve claramente, que la mineralización aumentó sustancialmente tras la irradiación alcanzando aproximadamente el 80% de eliminación de TOC en 120min [100].

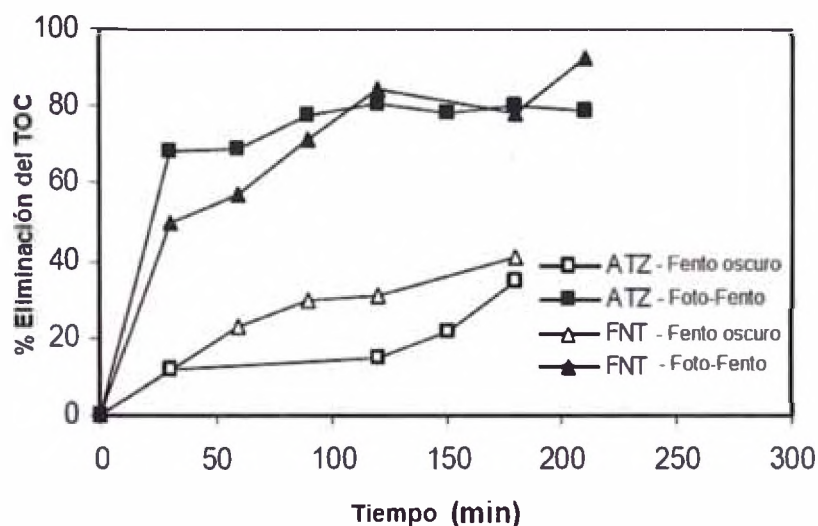


Figura 14 Porcentaje de eliminación del TOC de los plaguicidas ATZ y FNT en los procesos Fenton (oscuro) y Foto-Fenton.

Chavalit Ratanatamskul (2011) realizó el estudio de la anilina uno de los principales contaminantes en las aguas residuales en la industria de pesticida. Se demostró que los procesos Fenton, electro-Fenton y procesos Fotoelectro-Fenton fueron capaces de oxidar anilina. Sin embargo, en presencia de las lámparas UVA, la eliminación de anilina fue mayor. Los resultados muestran que las eficacias relativas de los procesos POAs en la degradación de la anilina están en el orden siguiente: Fotoelectro-Fenton > Foto-Fenton > Electro-Fenton > Fenton > UV + peróxido de hidrógeno > electrólisis > fotólisis [101].

Como se muestra en la Figura 15, los resultados muestran que la electrólisis puede quitar 10% de 2,6-dimetilanilina en una hora. Mientras la fotólisis tiene eficiencia de 8% cuando se utiliza lámparas UVA y 12% cuando se usa UV + peróxido de hidrógeno después de 60 minutos.

Cuando se utiliza el proceso Fenton, la degradación de la anilina aumentó significativamente en comparación cuando se utiliza la fotólisis directa, la electrólisis y UV+ peróxido de hidrógeno. Para el proceso de Fenton, la degradación de la anilina fue del 88% en una hora y 90% mediante el proceso de electro-Fenton. Mientras en el proceso foto-Fenton, 100% de la degradación de la anilina se observó a los 60 min. Al aplicar el proceso Fotoelectro-Fenton, la anilina se eliminó el 100% durante 20 minutos, siendo este el método de mayor eficiencia.

Para la eliminación de DQO, por electrólisis, la fotólisis, UV + peróxido de hidrógeno, Fenton, Electro-Fenton, Foto-Fenton y procesos FotoElectro-Fenton, se siguió la misma tendencia como la degradación de la anilina. Los resultados revelaron que la electrólisis podría eliminar DQO sólo 9%, mientras que la fotólisis fue capaz de eliminar aproximadamente 8%, como se muestra en la Figura 16. Cuando UVA se combinó con peróxido de hidrógeno, la eliminación de la DQO se incrementó al 14%.

Para el proceso de Fenton, la eliminación del DQO fue de 43%, que es más alto que usando fotólisis directa electrólisis, y UV+ peróxido de hidrógeno. Esto es debido a la rápida reacción de ion ferroso y peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroxilo. La eficiencia de eliminación del DQO de anilina por el proceso de electro-Fenton y el proceso de Foto-Fenton eran 49% y 52%, respectivamente. La eliminación de DQO más alto se encontró cuando se aplica el proceso FotoElectro-Fenton con un valor de 70%.

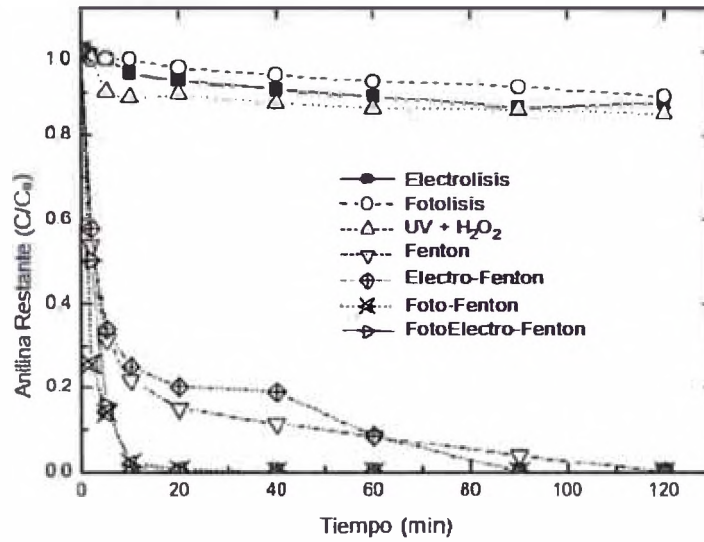


Figura 15 Efecto de diferentes procesos en la eficiencia de eliminación de anilina. $[Anilina] = 1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$; $[H_2O_2] = 20 \text{ mM}$, $pH = 3$, corriente 1 A , lámparas UVA = 12 [101].

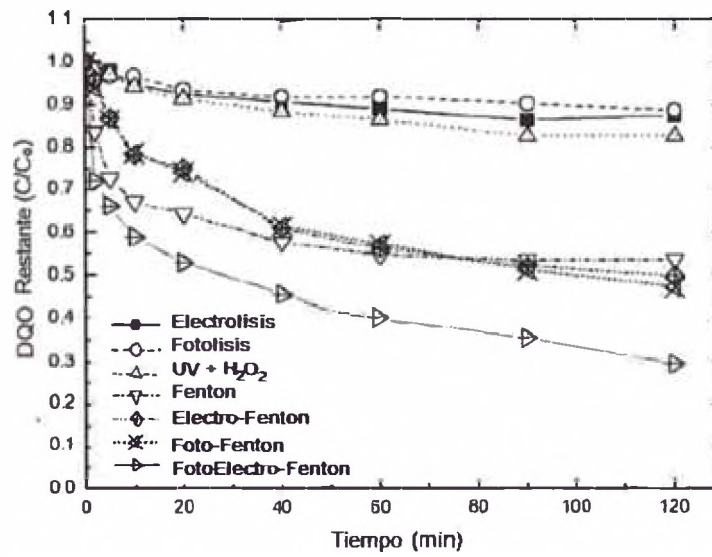


Figura 16 Efecto de diferentes procesos en la eficiencia de remoción de DQO. $[Anilina] = 1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$; $[H_2O_2] = 20 \text{ mM}$, $pH = 3$, corriente = 1 A , lámparas UVA = 12 [101].

10. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

El proceso Fotoelectro-Fenton es una tecnología limpia, amigable al medio ambiente, que consiste en la degradación de los contaminantes por oxidación utilizando para ello sales de hierro y peróxido de hidrógeno en reacción auto-sostenida con la reacción fotolítica y electroquímica, con el objeto de generar radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) especie es extremo reactivo el cual juega un papel importante en la oxidación de la materia orgánica eliminando compuestos tóxicos y abatiendo el nivel de DBO y DQO de las aguas de desecho industrial.

En particular, producto de este estudio, se ha podido obtener las siguientes conclusiones:

- Que el control de las variables en el proceso Fenton permiten la obtención de una mayor eficiencia del proceso, siendo las principales las determinadas por su valor óptimo de pH 2.5-2.8, que permite que el Fe(III) que existe en solución, mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$. Así como la relación Fe(II)/ H_2O_2 sean las óptimas para una mayor velocidad de reacción y producción de radicales hidroxilo.
- Y que el proceso electro-Fenton tiene como factores principales la densidad de corriente y el tipo de material del cátodo, debido a que el peróxido de hidrógeno, insumo para la producción de los radicales libres se generan en el cátodo
- Así mismo el proceso Foto-Fenton la especie más importante es el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, debido a la combinación de su coeficiente de absorción relativamente alto y a su concentración referentes a las otras especies de Fe(III).
- El proceso FotoElectro-Fenton tiene como característica los métodos Foto-Fenton y Electro-Fenton, permitiendo así la generación radicales libres $\cdot\text{OH}$ electroquímicamente y favoreciendo la regeneración fotoquímica de los iones ferrosos (Fe^{2+}), a través de la fotoreducción de los iones férricos (Fe^{3+}) en el que luego

reacciona con el H_2O_2 restante para producir a nuevos radicales hidroxilos y aumentando así la eficiencia del método.

- Así mismo las aplicaciones los procesos Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales se puede comparar mediante la eficiencia de valores de COT y DQO. Lográndose demostrar que la eficiencias de los métodos la degradación de contaminantes es la siguiente Fotoelectro-Fenton> Foto-Fenton> Electro-Fenton> Fenton> UV +peróxido de hidrógeno>electrólisis>fotólisis

11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Huang, Dong, Tang, «Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment,» *Waste Management. Vol.13. 1993.*, pp. pp.361-377, 1993.
- [2] Antonio Marco, Santiago Esplugas ,Gabriele Saum, «How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment,» *Water Science and Technology,Vol. 35.*, pp. 321-327, 1997.
- [3] Metcalf & Eddy Inc, Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización, 3 ed., McGraw-Hill, 1998, pp. 2-4, 56, 63-73.
- [4] E. Mamani Vilcapaza, «Propuesta de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua Subterránea,» *MINISTERIO DEL AMBIENTE*, pp. 45-48, Abril 2012.
- [5] A. Seguí, Tesis doctoral. Sistemas de regeneración y reutilización de aguas residuales. Metodología para el análisis técnico-económico y casos., Universidad Politécnica de Catalunya.: Departamento de Ingeniería y Tecnología del Medio Ambiente., 2004.
- [6] MINISTERIO DEL AMBIENTE, «PLAN NACIONAL DE ACCIÓN AMBIENTAL,» *Resolución Ministerial N° 244-2010-MINA*, vol. PLANAA, PERÚ 2010 - 2021.
- [7] Zumdahl, Zumdahl, Chemistry, 817: Cengage Learning, 2008.
- [8] M. Hurley, Chemistry: Principles and Reactions, 481: Cengage Learning, 2009.
- [9] Matthew A. Tarr, Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications, 2-5: CRC Press., 2003.
- [10] M. Mollah, «Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation,» *Journal of Hazardous Materials. Vol. 114, No. 1-3*, pp. 199-210, 2004.
- [11] Goodridge, Scott, Electrochemical process engineering: A guide to the design of electrolytic plant, 56-57: Plenum Press, 1995.
- [12] Brillas, «Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 1-3, 1998.
- [13] R. Amadelli, «Electrochemicaloxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared,» *Electrochimica Acta*, p. 41–347, 2000.

- [14] J. Chen, «Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂–IrO₂–TiO₂/Ti electrodes,» *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 37, Issue 10, pp. 1137-1144, 2007.
- [15] Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms Reactor Concepts*, John Wiley & Sons, 2002.
- [16] Fenton, «LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron,» *Journal of the Chemical Society, Transactions*, pp. 899-910, 1894.
- [17] L. M. Perez-Estrada, «Photo-Fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway,» *Environmental Science and Technology* 39, pp. 8300-8306, 2005.
- [18] Lech Kos, Karina Michalska, Jan Perkowski, «Textile Wastewater Treatment by the Fenton Method,» *Textile Research Institute*, pp. 105-109, 2009.
- [19] A. Coelho, «Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 137, 178-184, 2006.
- [20] Barbusinski, «Fenton Reaction - Controversy Concerning the Chemistry,» *Ecological Chemistry and Engineering*, Vol. 16, No. 3, pp. 347-356, 2009.
- [21] T. Hawker, «Iron: inorganic & coordination chemistry,» de *Encyclopaedia of inorganic chemistry*, Wiley, 1994, pp. 1698-1725.
- [22] Wells & Salam, «The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide in perchlorate media,» *Journal of the Chemical Society*, p. 24–28, 1968.
- [23] Datta N.C., «Chemistry of iron(III) oxides and oxyhydroxides,» *Journal of Scientific and Industrial Research*, 40, pp. 571-583., 1981.
- [24] H. Pignatello, «Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction,» *Environmental Science and Technology*, 30, p. 1832–1839, 1999.
- [25] Nonglak Boonrattanakij, «Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process,» *Water Research*, vol. 45, pp. 3255 -3262, 2011.
- [26] Flynn C.M., «Hydrolysis of inorganic iron(III) salts,» *Chemical Reviews*, 84, pp. 31-41, 1984.
- [27] Ali Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton, Stephen R. Cater, «Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water,» *Solar Energy*, Volumen 56, Issue 5, p. 439–443, May 1996,.

- [28] Sychev and Isaak, «Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates,» *Russ. Chem. Rev* 64, pp. 1105-1129., 1995.
- [29] Haber and Weiss , «The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts,» *Proc. Roy. Soc*, pp. 147, 332-351., 1934.
- [30] Kremer and Stein , « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate,» *Trans. Faraday Soc*, pp. 55, 959-973, 1959.
- [31] Walling, «Fenton's reagent revisited.,» *Acc. Chem. Res.*, 8, pp. 125-131., 1975.
- [32] Bossmann, «New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions,» *J. Phys Chem*, pp. 102, 5542-5550, 1998.
- [33] Gallard, Legube, «Spectrophotometric study of the formation of iron(III)–hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solution,» *Water Res*, 33, pp. 2929-2936, 1999.
- [34] Bielski , «Reactivity of HO₂/O⁻ radicals in aqueous solution,» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, pp. 1041-1100., 1985.
- [35] J. M. Campos-Martin, «Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process,» *Angewandte Chemie International Edition, Volume 45, Issue 42*, pp. 6962-6984, 2006.
- [36] Glaze, Kang, Chapin, «Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,» *zone : Science and Engineering*, vol. 9, p. 335, 1987.
- [37] Baxendale, Wilson , «The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities,» *Trans. Faraday Soc*, vol. 53, pp. 344-356, 1957.
- [38] Kuo, «Decolourizing dye wastewater with Fenton's Reagent,» *Water Research, Vol.26*, pp. 881-886, 1992.
- [39] Pignatello and Huston , « Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton reaction,» *Env. Sci. Technol*, pp. 33, 1832-1839, 1999.
- [40] Andreozzi, «The kinetic of Mn²⁺ catalyzed ozonation of oxalic acid in aqueous solution,» *Water Res.* 26, p. 917, 1992.
- [41] Zhang H y col., «Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate,» *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), pp. 166-174., 2005.

- [42] Torrades, «Fenton and Photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes - overall kinetic analysis,» *Coloration Technology*, 124, pp. 370-374, 2008.
- [43] Haag and Yao, «Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants,» *Environ. Sci. Technol*, 26, pp. 1005-1013, 1992.
- [44] Legrini and Braun, «Photochemical Processes for Water Treatment,» *Chem. Rev.*, 93, pp. 671-698., 1993.
- [45] Huyser and Hawkins, «Ferrous ion catalyzed oxidations of 2-propanol with peroxyacetic acid. peroxyacetic acid,» *J. Org. Chem*, 48, pp. 1705-1708, 1983.
- [46] Dorfman, Taub and Bühler, «Pulse Radiolysis Studies. I. Transient Spectra and Reaction-Rate Constants in Irradiated Aqueous Solutions of Benzene,» *Journal of Chemical Physics. Volume 36. Issue 11*, pp. 3051-3061, 1962.
- [47] Sonntag, «The fate of peroxy radicals in aqueous solution,» *Water Science and Technology, Volume 35, Issue 4*, pp. 9-15, 1997.
- [48] Chen and Pignatello, «Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds,» *Environ. Sci. Technol*, 31, p. 2399–2406, 1997.
- [49] Kavitha y Palanivelu, «The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol,» *Chemosphere*, 55, pp. 1235-1243, 2004.
- [50] Maciel, Sant'Anna, Dezotti, «Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions,» *Chemosphere*, 57, pp. 711-719, 2004.
- [51] De Laat, Truong , Legube, «A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂,» *Chemosphere*, 55, pp. 715-723, 2004.
- [52] Kiwi, Lopez , Nadochenko, «Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻),» *Environ. Sci. Technol*, 34, pp. 2162-2168, 2000.
- [53] Brillas, «Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment,» *Chemosphere*, 47, pp. 241-24, 2002.
- [54] Amat, Arques, Lopez, Miranda, «Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants,» *Solar Energy*, vol. 79, nº 4, p. 393–401, 2005.

- [55] Oturan, Peiroten, Chartrin, Acher, «Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method,» *Environ. Sci. Technol*, 34, p. 3474–3479, 2000.
- [56] Brillas, «Mineralization of 2,4-d by advanced Electrochemical oxidation processes,» *Water Research*, 348, p. 2253–2262, 2000.
- [57] Oturan & Brillas, «Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications,» *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 25, pp. 1-18, 2007.
- [58] Hanna & Oturan, «Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation,» *Water Research*, v. 39, pp. 2763-2773, 2005.
- [59] Brillas, «Mineralization of herbicide 3.6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton,» *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1697, 2003.
- [60] Alcaide, Brillas, «Impedance study of the evolution of a HO₂- generating hydrophobic gas diffusion electrode,» *Electrochemistry Communications*, v. 4, pp. 838-843, 2002.
- [61] Pell & Conway, «Voltamery at a de Levie brush electrode as model for a supercapacitor behaviour,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 121-133, 2001.
- [62] Martínez, «Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials,» *Carbon*, v. 43, pp. 2677-2684, 2005.
- [63] Pandolfo & Hollenkamp, «Carbon properties and their role in supercapacitors,» *Journal of Power Sources*, v. 157, pp. 11-27, 2006.
- [64] Sirés, Garrido, Rodríguez, Brillas, Oturan, «Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene,» *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 382-394, 2007.
- [65] Sires, Oturan, «Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban,» *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 5493-5503, 2007.
- [66] Pimentel, Oturan, «Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode,» *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, n. 1-2, pp., pp. 140-149, 2008.
- [67] Oturan & Pinson, «Hydroxylation by Electrochemically Generated OH₂. Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomer Distribution,» *J. Phys. Chem.*, (38), p. 13948–13954, 1995.

- [68] Fockedeey, Van Lierde, «Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes,» *Water Research*, v. 36, pp. 4169-4175, 2002.
- [69] Edelahi, Oturan, «Degradation of diuron by electro-Fenton process in aqueous solution,» *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, pp. 233-236, 2004.
- [70] Pignatello, «Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, pp. 1-84, 2006.
- [71] Pignatello, «Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen-Peroxide,» *Environmental Science & Technology* 26, pp. 944-951, 1992.
- [72] Tzitzis, Vayenas, Lyberatos, «Pretreatment of Textile Industry Wastewaters with Ozone,» *Water Science & Technology*, Vol 29, No 9, p. 151-160, 1994.
- [73] Ana Zapata Sierra, «Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado,» *Universidad de Almería, Departamento de Ingeniería Química*, pp. 74-77, 2011.
- [74] Papadopoulos, «Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic,» *J. Hazard. Mater.*, pp. 146, 558-563, 2007.
- [75] M. Bautista, «An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment,» *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, pp. 83, 1323-1333, 2008.
- [76] H. Flaherty, «Batch and continuous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters,» *Chem. Oxid.* 3, pp. 112-133, 1994.
- [77] Guivarch, Trevin, Lahitte, Oturan,, «Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process,» *Environ. Chem. Lett.* 1, p. 38-44, 2003.
- [78] Cruz-González, Torres-López, García-León, Guzmán-Mar, Reyes, «Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode,» *Chem. Eng. J.* 160, p. 199-206, 2010.
- [79] Shyh-Fang Kang, Chih-Hsiang Liao, Shei-Tue Po, «Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology,» *Chemosphere* 41, pp. 1287-1294, 2000.
- [80] Carneiro, «Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton

- process under artificial and solar irradiation,» *Dyes and Pigments* 74 , pp. 127 -132, 2007.
- [81] Salazar & Ureta, «Degradation of Acid Violet 7 and Reactive Black 5 in water by Electro Fenton and Photo Electro-Fenton,» *J. Chil. Chem. Soc* , vol.57, pp. 999-1003, 2012.
- [82] San Sebastian, «Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fentons reagent,» *J. Hazard. Mater.*, pp. 101, 315, 2003.
- [83] Marcel Skoumal, Rosa María Rodríguez, Pere Lluís Cabot , Francesc Centellas,, «Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes,» *Electrochimica Acta* 54, p. 2077–2085, 2009.
- [84] Haseneder, Fdez-Navamuel, Härtel, «Degradation of polyethylene glycol by Fenton reaction: a comparative study,» *Water Sci Technol*, 55(12), pp. 83-7, 2007.
- [85] Wei Li, «Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review.,» *Int. J. Chem. Eng.*, pp. 1-10, 2010.
- [86] Rivas, Beltrán, Carvalho, Acedo, Gimeno, «Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process,» *Journal of Hazardous Materials, Volume 116, Issues 1–2*, pp. 95-102, 2001.
- [87] Renou, Givaudan, Poulain, Dirassouyan, «Landfill leachate treatment: Review and opportunity,» *J. Hazard. Mater*, 150, pp. 468-493, 2008.
- [88] Bernard, Colin ,Anne, «Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests,» *Chemosphere* 35, pp. 2783-2796, 1997.
- [89] López, Pagano, Volpe, Claudio Di Pinto, «Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate,» *Chemosphere*, 54, pp. 1005-1010, 2004.
- [90] Kang & Hwang, «Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process,» *Water Res*, 34(10), pp. 2786-2790, 2000.
- [91] Hui Zhang, «Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method,» *Journal of Hazardous Materials, Volume 135, Issues 1–3*, p. 106–111, 2006.
- [92] Josmaria Lopes de Morais, «Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates,» *Journal of Hazardous Materials B123*, p. 181–186, 2005.

- [93] Ahmet Altin, «An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate,» *Separation and Purification Technology*, Volume 61, Issue 3, p. 391–397, 2008.
- [94] Pérez, Torrades, Doménech, Peral, «Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, pp. 63-74, 2002.
- [95] Arjunan Babuponnusami, «Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes,» *Chemical Engineering Journal*, Volume 183, p. 1–9, 2012.
- [96] Edelahi, «Degradation of diuron by the electro-Fenton process,» *Environmental Chemistry Letters*, Volume 1, Issue 4, pp. 233-236, 2003.
- [97] Kaichouh, «Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions,» *Environmental Chemistry Letters*, Volume 2, Issue 1, pp. 31-33, 2004.
- [98] Guivarch, «Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent,» *Environmental Chemistry Letters*, Volume 1, Issue 3, pp. 165-168, 2003.
- [99] Barbusiński, «Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater,» *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10, No. 4*, pp. 207-212, 2001.
- [100] Despo Kassinos, «Oxidation of Pesticides in Water by Fenton and Photo-Fenton Reactions,» *J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 11, No. 2*, pp. 246-252, 2008.
- [101] Chavalit Ratanatamskul, «Application of Fenton Processes for Degradation of Aniline,» *Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management*, pp. 463-474, 19 October 2011.
- [102] Kremer and Stein, «Kinetics of the Fe³⁺ ion - H₂O₂ reaction: steady state and terminal-state analysis,» *Int. J. Chem. Kinet*, pp. 9, 179-184., 1977.
- [103] D. N. Wu Feng, «Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview,» *Chemosphere* 41, pp. 1137-1147, 2000.
- [104] A. L. M. Amat, «Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants,» *Solar Energy*, vol. 79, n° 4, p. 393–401, 2005.
- [105] Wu Feng, Deng Nansheng, «Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview,» *Chemosphere* 41, pp. 1137-1147, 2000.

- [106] Bauer, «The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment – novel developments,» *Catal. Today*, 53, pp. 131-144, 1999.
- [107] Puangrat Kajitvichyanukul, «Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method,» *Journal of Hazardous Materials, Volume 138, Issue 2*, p. 384–391, 2006.
- [108] Langford, Carey, «The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the 1-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging,» *J. Chem.* 53, pp. 2430-2435, 1975.
- [109] John OM Bockris, *Electroquímica moderna: Volumen 2, 1333-1336*: Editorial Reverte, 2003.
- [110] Zepp, Faust, Hoigné, «Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction,» *Environ. Sci. Technol*, 26, pp. 313-319, 1992.
- [111] Baxendale, Magee, «The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. Trans. Faraday,» *Trans. Faraday Soc* 51, pp. 205-213, 1955.
- [112] Faust, Hoigné, «Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain,» *Journal of Atmospheric Environment A* 24, pp. 79-89, 1990.
- [113] Knight, Sylva, «Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, pp. 779-783., 1975.
- [114] Benkelberg, Warneck, «Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields,» *J. Phys. Chem.* 99, pp. 5214-5221., 1995.
- [115] Karimi, Abdulkhani, Ghazali, Ahmadun, «Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction,» *Desalination*, pp. 249, 870-877, 2009.
- [116] Kremer, «Nature of intermediates in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ions,» *Trans. Faraday Soc*, pp. 58, 702-707., 1962.