

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso

Doumic, Lucila Inés

2015 03 27

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Industrias

Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires, área Química Industrial.

Lucila Inés Doumic

Directores de tesis: Dra. Miryan C. Cassanello Fernández
Dra. María Alejandra Ayude

Consejero de estudios: Dra. Miryan C. Cassanello Fernández

Lugar de Trabajo:

Departamento de Industrias, Laboratorio de Reactores y Sistemas para la
Industria (LARSI), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires

División de Catalizadores y Superficies, INTEMA, Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de Mar del Plata

Buenos Aires, 2015.

Fecha de defensa: 27 de marzo del 2015.

AGRADECIMIENTOS

Cuando me pongo a pensar en toda la gente a quien quisiera agradecer siento que necesitaría escribir otra tesis sólo con los agradecimientos. Son muchas las personas que me han acompañado en estos últimos cinco años y gracias a quienes, de algún modo u otro, me fue posible cumplir este objetivo: terminar la tesis y doctorarme. Esta tesis significa para mi no sólo un resumen y análisis de resultados experimentales sino además mucho trabajo, esfuerzo y también satisfacciones y desafíos cumplidos. A todas las personas que formaron parte de este camino quiero dedicársela.

Quiero agradecer especialmente ...

A Alejandra, Miryan y Patricia por dejarme formar parte de sus grupos de trabajo, por sus enseñanzas, paciencia, optimismo y siempre darme ánimos y confianza.

A Carmiña por toda su ayuda, las horas de reacción y charlas compartidas, sus enseñanzas al comenzar mi incursión dentro del laboratorio y por estar siempre tan bien dispuesta a ayudar.

A Car y Nati, que más que compañeras de trabajo se han convertido en dos grandes amigas. Gracias por su buena vibra en el día a día, por los mates y tardes de laboratorio y oficina compartidas.

En general quiero agradecerles a todos mis compañeros “catalíticos” por haberme recibido tan bien desde el primer momento, y aguantarme todos los días. Especialmente quisiera agradecer a Héctor, quien siempre tiene ganas de ayudar y facilitarnos todo lo que este a su alcance, además de su buen humor siempre. No me puedo olvidar de Gabriel, Mauricio y Alex, por su ayuda en mis estancias en el LARSI, las charlas delirantes y bondiolas compartidas.

Ahora del otro lado del charco... llega el momento de recordar a la gente que conocí en Porto, donde viví seis intensos meses de trabajo y experiencias de vida. El primer agradecimiento es para Vítor por haberme recibido en el LRSE, Universidad de Porto, y facilitarme todo, gracias a lo cual me fue posible cumplir los objetivos propuestos. Quiero agradecer muy especialmente a todos mis compañeros del LRSE: un grupo de gente increíble. Sin su ayuda me hubiese sido imposible. Mil gracias a Petrick por su paciencia, ayuda y conocimiento compartido, y por siempre recibir con una sonrisa mis

innumerables: “Petrick, uma pre... pergunta”. Gracias a Tânia, Carmen, Francisca, João, Tatiana, Lu y Belisa por su ayuda en el día a día, y por siempre tenerme paciencia a pesar de la diferencia de idioma. Más allá de lo que respecta al trabajo en el laboratorio, y debo decir que sobretodo, agradezco a la gente que fue mi familia en Portugal, gracias a quienes, no sólo sobreviví sino que también fui muy feliz y me llevé recuerdos inolvidables. Lu, Paulo, Be, Evelyn y Petrick a ustedes me refiero: mi familia brasilera en Portugal!

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Universidad Nacional de Mar del Plata y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, por la financiación del trabajo de investigación. A CONICET, por el otorgamiento de la beca doctoral que permitió llevar a cabo esta tesis.

A la Comisión Europea y al programa Erasmus Mundus Action 2 - ARCOIRIS por la beca de movilidad que permitió mi estancia en la Universidad de Porto.

Quisiera agradecer también al Dr. Hans-Jörg Wölk (SASOL, Germany), quien amablemente me facilitó muestras de la alúmina utilizada como soporte de los catalizadores desarrollados.

Volviendo a casa, y ahora en el plano personal, es donde aparecen las personas más importantes de mi vida, sin quienes nada nada sería posible.

A Bernardo... mi dulce amor, mi compañero de vida! Sin su soporte, comprensión, ayuda, cariño y compañía todo sería más difícil.

A mamá y a papá, por haber estado siempre a mi lado compartiendo alegrías y tristezas, por apoyarme y aconsejarme, por su ayuda en todo intentando siempre hacernos la vida más sencilla, por levantarme el ánimo cuando entra en caída libre... gracias por tanto! Sumo a Nico y a Mari a estos agradecimientos especiales, por ser tan importantes para mi... por ser partícipes de los momentos importantes y por su apoyo y ayuda cuando uno más lo necesita.

Agradezco de corazón a mi segunda familia Rita, Gustavo, Tincho, Guada y Nico. Gracias por su cariño, paciencia, interés, apoyo, ayuda, por hacer más amenos mis recreos durante la escritura entre mates y charlas. A Guada, por su colaboración especial en la lectura de parte de esta tesis... cuñada como pocas.

A toda mi familia, de sangre y política, por su cariño, por su apoyo y por darme energía para seguir...

A mis hermanas por elección, Cele, Lali, Euge, Melu, Ile, Car, Debi, Flor, Paz, Maca, Juli, Bren, Cande, Nan, Ceci por su amistad, aguantarme en mi desaparición los últimos meses, por siempre estar, por los mates, comidas, salidas, viajes, y grandes noticias compartidas. Y a los muchachos grandes amigos que gané durante la carrera, a Javi y Davu, por las visitas, cenas y charlas compartidas.

A Pampa y Lihue por acompañarme al lado de la ventana durante mis días de escritura.

Gracias por ser parte...

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron diferentes alternativas de tratamiento de efluentes acuosos que contienen contaminantes orgánicos coloreados, basadas en procesos de oxidación avanzada homogéneos y heterogéneos.

Se investigó la eficiencia de los procesos Fenton y foto-Fenton-solar (a escalas laboratorio y piloto) en la degradación de un colorante modelo, el colorante azoico Orange G (OG), y de un efluente textil simulado. Se analizó el efecto de distintas condiciones de operación sobre la eficiencia del proceso Fenton homogéneo en la oxidación de soluciones acuosas de OG, y se propuso un modelo cinético global (“lumped kinetic model”) para estimar la velocidad de eliminación de carbono orgánico disuelto (COD). Se encontró que los procesos Fenton y foto-Fenton tradicionales se ven limitados en su eficiencia para alcanzar la mineralización del efluente textil simulado debido a la precipitación de complejos insolubles entre el Fe y la materia orgánica. Sin embargo, al promover la formación de complejos solubles, estables y fotoactivos de Fe mediante el agregado de ácido oxálico, se lograron niveles satisfactorios de oxidación en escala laboratorio y de planta piloto.

Posteriormente, se desarrollaron y caracterizaron catalizadores sólidos con el fin de llevar a cabo un proceso tipo-Fenton heterogéneo que permita eliminar las etapas de remoción de precipitados y catalizador posteriores a los procesos homogéneos. La fase activa de estos catalizadores es azul de Prusia (compuesto de hierro de valencia mixta), y se empleó carbón activado granular o esferas de γ -Al₂O₃ mesoporosa comercial como soportes. Se estudió la influencia del método de preparación sobre la actividad catalítica y estabilidad en la oxidación tipo-Fenton de soluciones de OG. Los mejores resultados se obtuvieron con catalizadores en los que se sintetizaron las nano-partículas de azul de Prusia por un método indirecto y adsorción inmediata de las mismas sobre γ -Al₂O₃. Este catalizador tipo egg-shell demostró ser activo y estable para la oxidación de OG en condiciones suaves de operación.

PALABRAS CLAVES: Fenton homogénea, Foto-Fenton-solar, oxidación tipo-Fenton heterogénea, Nanopartículas de azul de Prusia, Orange G, Alúmina, Efluente textil, Carbón activado.

ABSTRACT

The homogeneous and heterogeneous advanced oxidation processes were studied for the treatment of wastewaters with colored organic pollutants.

The efficiency of the Fenton and the solar-photo-Fenton processes (at laboratory and pilot scales) was studied for the degradation of the model azo-dye Orange G (OG), and a simulated textile wastewater. The effect of different operating conditions on the efficiency of the homogeneous Fenton oxidation of aqueous solutions of OG was analyzed, and a lumped kinetic model for the dissolved organic carbon (DOC) removal rate was proposed. The traditional Fenton and photo-Fenton processes are limited in their efficiency to degrade and mineralize the simulated textile wastewater due to precipitation of insoluble iron-organics complexes. However, by promoting formation of soluble, stable and photoactive iron complexes by adding oxalic acid, the simulated effluent could be successfully treated both at laboratory and pilot plant scales.

Afterwards, solid catalysts for a Fenton-like heterogeneous process were developed and characterized, to avoid separation stages that are required for homogeneous processes. The active phase for these catalysts is Prussian Blue (a mixed-valent iron compound), and granular activated carbon or γ -Al₂O₃ commercial mesoporous spheres were used as supports. The influence of the preparation method on the catalytic activity and stability in the Fenton-like oxidation of OG aqueous solutions was studied. The best results were obtained with the catalyst containing Prussian Blue nanoparticles synthesized using an indirect method, and immediate adsorption onto γ -Al₂O₃. The resulting egg-shell catalyst proved to be active and stable for the oxidation of model compounds under mild operating conditions.

KEY WORDS: Homogeneous Fenton, Solar-photo-Fenton, Heterogeneous Fenton-like oxidation, Prussian Blue nanoparticles, Orange G, Alumina, Textile wastewater, Activated carbon.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
INTRODUCCIÓN	xxiv
CAPÍTULO 1 Revisión Bibliográfica	1
1.1 El agua	2
1.2 La industria textil.....	2
1.3 Colorantes.....	3
1.3.1 Orange G	5
1.3.2 Colorantes tipo Procion	6
1.4 Tratamientos convencionales de efluentes de la industria textil	7
1.5 Procesos de Oxidación Avanzada	12
1.5.1 Procesos Fenton y tipo-Fenton homogéneos	13
1.5.1.1 Mecanismo Fenton homogéneo	15
1.5.1.2 Condiciones de operación del proceso Fenton	17
1.5.2 Procesos Foto-Fenton	20
1.5.2.1 Proceso Foto-Fenton mediado por oxalato.....	23
1.5.3 Procesos Tipo-Fenton heterogéneo	25
1.5.3.1 Catalizadores tipo-Fenton heterogéneo	26
1.5.3.1.1 Azul de Prusia (PB)	36
1.5.3.2 Mecanismo tipo-Fenton heterogéneo	40
CAPÍTULO 2 Proceso Fenton homogéneo	43
2.1 INTRODUCCIÓN.....	44
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
2.2.1 Sistema y procedimiento experimental.....	47
2.2.2 Caracterización de las muestras de reacción	48

2.2.3	Procedimiento para el análisis de resultados	49
2.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	50
2.3.1	Efecto de las condiciones de operación sobre la performance del proceso.	50
2.3.2	Modelo cinético	65
2.3.2.1	Etapa $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	66
2.3.2.2	Etapa $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	67
2.3.3	Efecto de la dosificación de oxidante	69
2.4	CONCLUSIONES PARCIALES	73
CAPÍTULO 3 Proceso foto-Fenton homogéneo		76
3.1	INTRODUCCIÓN.....	77
3.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	79
3.2.1	Preparación del efluente textil simulado	79
3.2.2	Sistema experimental.....	81
3.2.3	Procedimiento experimental.....	84
3.2.3.1	Experimentos de oxidación	84
3.2.3.2	Experimentos biológicos	85
3.2.4	Determinaciones analíticas y métodos	85
3.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	88
3.3.1	Tratamiento Foto-Fenton de una solución acuosa de Orange G	88
3.3.2	Efluente textil simulado.....	92
3.3.2.1	Características del efluente.....	92
3.3.2.2	Tratamiento biológico	94
3.3.2.3	Tratamiento mediante el proceso Foto-Fenton.....	95
3.3.2.4	Tratamiento por proceso Foto-Fenton mediado por complejos ferri-oxalato	99
3.3.2.5	Efecto de diferentes variables de reacción en el proceso foto-Fenton intensificado por ferri-oxalato	103
3.3.2.6	Proceso Foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato a escala piloto	109
3.4	CONCLUSIONES PARCIALES	115

CAPÍTULO 4 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: catalizadores de azul de Prusia soportado sobre carbón activado 118

4.1	INTRODUCCIÓN.....	119
4.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	122
4.2.1	Preparación de los catalizadores.....	122
4.2.2	Caracterización de los catalizadores.....	123
4.2.3	Sistema y procedimiento experimental.....	124
4.2.4	Determinaciones analíticas y métodos	125
4.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	126
4.3.1	Caracterización del soporte y los catalizadores.....	126
4.3.2	Experimentos sin H ₂ O ₂	131
4.3.3	Descomposición de H ₂ O ₂	133
4.3.4	Mineralización de Orange G	136
4.3.5	Efecto de la temperatura.....	140
4.3.6	Ensayos de estabilidad.....	142
4.4	CONCLUSIONES PARCIALES	145

CAPÍTULO 5 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: Catalizadores de azul de Prusia soportado sobre alúmina..... 148

5.1	INTRODUCCIÓN.....	149
5.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	152
5.2.1	Preparación de los catalizadores.....	152
5.2.2	Caracterización de los catalizadores.....	152
5.2.3	Experimentos de adsorción y oxidación heterogénea	154
5.2.3.1	Sistema y procedimiento experimental	154
5.2.3.2	Caracterización de las muestras de reacción	155
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	156
5.3.1	Caracterización de los catalizadores frescos	156
5.3.2	Ensayos preliminares	161
5.3.2.1	Efecto del soporte y de la luz (ensayos sin catalizador).....	161
5.3.2.2	Efecto de las PBNP sobre la adsorción	163
5.3.3	Actividad catalítica.....	167
5.3.4	Estabilidad del catalizador B1	176

5.4	Aplicación del catalizador PBNP- γ -Al ₂ O ₃ en el tratamiento de un efluente textil simulado: estudio preliminar	180
5.5	CONCLUSIONES PARCIALES	182
CAPÍTULO 6 Conclusiones finales y trabajo futuro.....		185
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		193
PUBLICACIONES.....		214

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1 Revisión Bibliográfica

Tabla 1.1 Estudios de procesos de oxidación tipo-Fenton catalizados por óxidos o hidróxidos de hierro de valencia mixta.....	31
---	----

CAPÍTULO 2 Proceso Fenton homogéneo

Tabla 2.1 Condiciones experimentales estudiadas y resultados alcanzados luego de 180 minutos.	51
---	----

Tabla 2.2 Parámetros de ajuste calculados a partir de los experimentos #1 - #10 a $\text{pH}_0=3$	67
--	----

Tabla 2.3 Condiciones estudiadas y resultados alcanzados a los 180 minutos. $\text{Fe}_0^{+2}=0.46 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{OG}_0=0.25 \text{ mmol L}^{-1}$	70
---	----

CAPÍTULO 3 Proceso foto-Fenton homogéneo

Tabla 3.1 Colorantes y productos auxiliares presentes en el efluente sintético.....	80
--	----

Tabla 3.2 Caracterización del efluente sintético.....	93
--	----

Tabla 3.3 Reacciones, constantes de equilibrio (K^*) y entalpías molares de reacción (ΔH) usadas en el software de modelado de equilibrio químico MINEQL+, para el desarrollo del diagrama de especiación ($T=30^\circ\text{C}$ y fuerza iónica= 0 mol L^{-1}).....	108
--	-----

Tabla 3.4 Evolución de la concentración de aniones durante el proceso FF/Ferrioxalato solar.	113
--	-----

CAPÍTULO 4 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: catalizadores de azul de Prusia soportado sobre carbón activado

Tabla 4.1 Resumen de los procedimientos utilizados para sintetizar los catalizadores.	123
---	-----

Tabla 4.2 Contenido de hierro de los catalizadores preparados, expresado como porcentaje de masa seca de catalizador.	126
Tabla 4.3 Área superficial BET (m^2g^{-1}) del soporte y de los catalizadores.....	127
Tabla 4.4 Composiciones superficiales de los sólidos determinadas por EDS.	129
Tabla 4.5 Porcentajes de H_2O_2 consumido y constantes de velocidad específica de primer orden para la descomposición del oxidante en ausencia y en presencia de OG.	134
Tabla 4.6 Lixiviado de hierro.	144
 CAPÍTULO 5 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: Catalizadores de azul de Prusia soportado sobre alúmina	
Tabla 5.1 Composiciones del soporte y de los catalizadores frescos determinadas por EDS, en el exterior y en tres posiciones internas próximas a la superficie, que distan de la misma aproximadamente $<1 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$	157
Tabla 5.2 Blancos realizados a $\text{pH}_0=3$, $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]=6.5\text{g L}^{-1}$ y $[\text{OG}]_0=0.2 \text{mmol L}^{-1}$	161
Tabla 5.3 Composiciones de los catalizadores usados en la reacción, determinadas por EDS en el exterior y en tres posiciones internas próximas a la pared a distancias de aproximadamente $<1 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$	171

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 Revisión Bibliográfica

Figura 1.1 Diagrama de flujo típico para una planta textil de algodón (Babuna y col., 1998).....	3
Figura 1.2 Estructura molecular del azo compuesto Orange G.....	6
Figura 1.3 Estructura molecular genérica de colorantes reactivos tipo Procion H-EXL (Martin y col., 1998).....	6
Figura 1.4 Estructura molecular del colorante reactivo Red 120 (Hyoung y Duk Zoh, 2007).....	7
Figura 1.5 Procesos de filtración (adaptado de Madaeni (1999)).	10
Figura 1.6 Estructura molecular de los colorantes azoicos Acid Orange 7, 8 y 10.....	11
Figura 1.7 Clasificación de procesos de oxidación avanzada (adaptado de Poyatos y col., 2010 y Babuponnusami y Muthukumar, 2014). (*)Técnicas utilizadas en esta tesis.	13
Figura 1.8 Estructura del mecanismo de reacción del proceso foto-Fenton (Gogate y Pandit, 2004).....	21
Figura 1.9 Estructura del azul de Prusia (adaptado de Schrolz y col., 2001).....	36
Figura 1.10 Representación esquemática de los métodos directo e indirecto utilizados para la síntesis del azul de Prusia (adaptado de Samain y col., 2013).....	38

CAPÍTULO 2 Proceso Fenton homogéneo

Figura 2.1 Sistema experimental utilizado para los ensayos de oxidación homogénea.	47
Figura 2.2 Espectros de absorción UV-Visible (muestras diluidas 1:3) durante ensayos realizados a pH=3, con $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6 \text{ mM}$. (a) Ensayo #13 (25°C); (b) ensayo #14 (50°C).....	53

Figura 2.3 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en reacciones a 25°C (símbolos vacíos) y 50°C (símbolos sólidos), bajo burbujeo de aire a pH=3, $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$. Evolución temporal de las concentraciones de (a) COD; (b) H_2O_2 . (*) $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \text{ mmol L}^{-1}$ (25°C); (○,●) $[\text{H}_2\text{O}_2]=6 \text{ mmol L}^{-1}$; (◇,◆) $[\text{H}_2\text{O}_2]=12 \text{ mmol L}^{-1}$; (□,■) $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$ 55

Figura 2.4 Efecto de la concentración de catalizador en reacciones a 25°C (símbolos vacíos) y 50°C (símbolos sólidos), bajo burbujeo de aire a pH=3, $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$. Evolución temporal de las concentraciones de (a) COD; (b) H_2O_2 . (◇) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=12 \text{ mmol L}^{-1}$; (□,■) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$; (△,▲) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$; (×) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.092 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=12 \text{ mmol L}^{-1}$ 56

Figura 2.5 Efecto de la concentración de OG_0 en reacciones a 25°C, bajo burbujeo de aire a pH=3 y $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$. Perfiles de concentración de (a) COD; (b) H_2O_2 . (□) $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$; (+) $[\text{COD}]_0 = 8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$; (△) $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$; (—) $[\text{COD}]_0 = 8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$ 57

Figura 2.6 Influencia del aumento de concentraciones de catalizador, oxidante y orgánico (manteniendo constante las relaciones entre sí) en los perfiles de (a) COD; (b) H_2O_2 . T = 25°C, bajo burbujeo de aire a pH=3. (◇) $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=12 \text{ mmol L}^{-1}$; (●) $[\text{COD}]_0 = 6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.65 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=18 \text{ mmol L}^{-1}$; (—) $[\text{COD}]_0 = 8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$ 58

Figura 2.7 Efecto de la temperatura en los perfiles de concentración de (a) COD; (b) H_2O_2 . pH=3, bajo burbujeo de aire, $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=22 \text{ mmol L}^{-1}$. (□) T = 25°C; (■) T = 35°C; (■) T = 50°C. 59

Figura 2.8 Perfiles temporales de concentración de COD correspondiente a los ácidos carboxílicos detectados durante la oxidación Fenton de OG (0.25 mmol L^{-1}). (a) T = 30°C (símbolos mitad sólidos); (b) T = 50°C (símbolos sólidos). Condiciones experimentales: $\text{pH}_0=2.8$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=12 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.46 \text{ mmol L}^{-1}$. (□,■) ácido oxálico; (◇,◆) ácido tartárico; (△,▲) ácido acético. 61

Figura 2.9 Perfiles temporales del (×,*) contenido de COD medido en las muestras de reacción; (○,●) COD correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados. (a) T = 30°C; (b) T = 50°C. 62

Figura 2.10 Evolución temporal de la concentración de oxígeno disuelto durante las reacciones. Perfiles para (a) 25°C, $OG_0 = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ ($COD_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$); (b) 25°C, $OG_0 = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($COD_0 = 8 \text{ mmol L}^{-1}$); (c) 50°C, $OG_0 = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ ($COD_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$). 64

Figura 2.11 Perfiles de COD experimentales y predichos por el modelo cinético propuesto. 69

Figura 2.12 Evolución temporal de la concentración de (a) COD; (b) H_2O_2 , en los experimentos con dosificación de oxidante. $pH_0 = 3$, con burbujeo de aire, $Fe_0^{+2} = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$, $OG_0 = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$. (*) experimento #15; (×) experimento #16; (●) experimento #17. 71

Figura 2.13 Perfiles de oxígeno disuelto para los experimentos de dosificación de oxidante. Se incluyen los perfiles de los ensayos #1 y #8 a efectos comparativos. 72

CAPÍTULO 3 Proceso foto-Fenton homogéneo

Figura 3.1 Representación esquemática del sistema experimental utilizado, conformado por el reactor de escala laboratorio y el simulador de radiación solar (reproducido de Soares y col., 2013). 81

Figura 3.2 Simulador de radiación solar SUNTEST XLS + (ATLAS) equipado con un colector parabólico compuesto (CPC). Fotos del exterior e interior del equipo. 82

Figura 3.3 Planta piloto solar. 83

Figura 3.4 Comparación de tratamientos (×) Fenton y (■) Foto-Fenton de una solución acuosa de Orange G (0.25 mmol L^{-1}). Perfiles temporales de (a) concentración de COD y (b) porcentaje de H_2O_2 consumido. Condiciones de operación: $pH_0 = 2.8$, $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41.3 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$, $[H_2O_2]_0 = 12 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[Fe^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ 89

Figura 3.5 Evolución temporal de la concentración de COD debida a los ácidos carboxílicos detectados en el proceso FF: (◆) ácido tartárico; (▲) ácido acético; (■) ácido oxálico..... 90

Figura 3.6 Perfiles temporales del contenido de COD medido en las muestras de reacción (símbolos sólidos) y COD correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados (símbolos vacíos + línea). 91

Figura 3.7 Evolución de la concentración de COD por efecto del tratamiento biológico (●) del efluente textil simulado y (▲) de una solución de ácido acético (45 mg C L⁻¹). 94

Figura 3.8 Tratamiento foto-Fenton del efluente textil simulado. Perfiles de (▲) COD; (△) H₂O₂ consumido; (▲) % de decoloración; (▲) hierro total disuelto (TDI). Condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [Fe²⁺]=60 mg L⁻¹; [H₂O₂]= 2.9-5.9 mmol L⁻¹; I=41.3 W_{UV}m⁻²..... 95

Figura 3.9 Evolución de las concentraciones de COD y de hierro total disuelto luego de agregar iones ferrosos o férricos al efluente simulado, en ausencia de H₂O₂ y radiación, a pH=2.8 y a temperatura ambiente (T ≈ 22°C). (◆,◇) [Fe²⁺]₀ = 60 mg L⁻¹; (■,▣) [Fe³⁺]₀ = 60 mg L⁻¹; (●,⊕) [Fe³⁺]₀ = 40 mg L⁻¹; (★,☆) [Fe³⁺]₀ = 20 mg L⁻¹; (▲,△) [Fe³⁺]₀ = 10 mg L⁻¹..... 96

Figura 3.10 Proceso FF aplicado a las soluciones individuales de colorantes y productos auxiliares. Evolución del COD (símbolos sólidos), H₂O₂ consumido (símbolos vacíos) y de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz). Condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [Fe²⁺]=40 mg L⁻¹; [H₂O₂]=1.5-2.9 mmol L⁻¹; I=41.3 W m⁻². (■,□, ⊞) Procion Yellow H-EXL; (●, ○, ⊕) Procion Deep Red H-EXL gran; (▲, △, ⊞) Sequion M150; (★, ☆, ☆) Mouillant BG/JT; (◆, ◇, ⊞) Sandozin NRW LIQ ALT C..... 99

Figura 3.11 Estrategias de tratamiento del efluente textil simulado examinadas. Símbolos sólidos: COD; símbolos vacíos: H₂O₂ consumido; símbolos mitad-sólidos: % de decoloración; símbolos cruz: hierro total disuelto (TDI). (▲,△,▲,△) Foto-Fenton; (●, ○, ⊕, ⊕) Foto-Fenton/Ferrioxalato; (■,□,■,⊞) Foto-Fenton/Ferrioxalato usando el

efluente *sin* ácido acético; (★, ☆, ★, ☆) Fenton/Ferrioxalato. Condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [Fe]=60 mg L⁻¹; [H₂O₂]= 2.9-5.9 mmol L⁻¹; I=41.3 W_{UV}m⁻²..... 100

Figura 3.12 Reacciones Foto-Fenton mediadas por ferrioxalato de las soluciones de los colorantes y productos auxiliares. Evolución del COD (símbolos sólidos), H₂O₂ consumido (símbolos vacíos) y de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz) bajo las siguientes condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹; [H₂O₂]= 1.5-2.9 mmol L⁻¹; I = 41.3 W m⁻², relación molar hierro/oxalato=1:3. (■, □, ⊞) Procion Yellow H-EXL; (●, ○, ⊕) Procion Deep Red H-EXL gran; (▲, △, ⊲) Sequion M150; (★, ☆, ★, ☆) Mouillant BG/JT; (◆, ◇, ⊕) Sandozin NRW LIQ ALT C..... 102

Figura 3.13 Proceso Foto-Fenton/Ferrioxalato realizado con diferentes concentraciones de hierro. Evolución de COD (símbolos sólidos); del H₂O₂ consumido (símbolos vacíos); del % de decoloración (símbolos mitad sólidos); de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz). (▲, △, ▲, △) [Fe³⁺]=20 mg L⁻¹; (■, □, ■, ⊞) [Fe³⁺]=40mgL⁻¹; (●, ○, ●, ⊕) [Fe³⁺]=60mgL⁻¹. Condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [H₂O₂]= 2.9-5.9 mmol L⁻¹; I=41.3 W m⁻², relación molar Fe/oxalato 1:3..... 104

Figura 3.14 Evolución de la concentración de COD (símbolos sólidos), H₂O₂ consumido (símbolos vacíos) y concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz) durante las reacciones Foto-Fenton/Ferrioxalato del efluente simulado sin HAc, usando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Condiciones de operación: pH=2.8; T=30°C; [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹; I= 41.3 W m⁻². (■, □, ⊞) [H₂O₂] = 1.5-2.9 mmol L⁻¹; (●, ○, ⊕) [H₂O₂] = 2.9-5.9 mmol L⁻¹; (▲, △, ⊲) [H₂O₂] = 5.9-8.8 mmol L⁻¹..... 105

Figura 3.15 Efecto del pH sobre la reacción FF/Ferrioxalato aplicada al efluente textil simulado sin HAc. Evolución del COD, H₂O₂ consumido (símbolos vacíos), de la concentración de hierro total disuelto (TDI), del aporte al COD de los ácidos carboxílicos y del % de decoloración (símbolos mitad sólidos). (■, □, ⊞, ■, ■) pH=2.8; (●, ○, ⊕, ●, ●) pH=3.5; (▲, △, ⊲, ▲, ▲) pH=4; (★, ☆, ★, ★, ★) pH=5; (◆, ◇, ⊕, ◆, ◆) pH=6. Condiciones de operación: T=30°C; [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹; [H₂O₂]= 1.5-2.9 mmol L⁻¹; I=41.3 W m⁻²..... 107

Figura 3.16 Diagrama de especiación de los complejos férricos en función del pH, para una solución que contiene 7.16×10⁻¹ mmol L⁻¹ (40 mg L⁻¹) de Fe³⁺, 2.15×10⁻³ mol L⁻¹

(189 mg L⁻¹) de oxalato, 2.14×10⁻² mol L⁻¹ de Cl⁻ y 2.5×10⁻² mol L⁻¹ de SO₄²⁻. Fuerza iónica = 0.13 mol L⁻¹ y T=30°C. 108

Figura 3.17 Tratamiento Foto-Fenton/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sintético sin ácido acético a pH=4, [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹, relación molar hierro/oxalato=1:3, [H₂O₂]= 1.5-2.9 mmol L⁻¹, I=24 W m⁻² y T= 25°C. Perfiles correspondientes a: (■) COD; (●) DQO; (□) H₂O₂ consumido; (◆) % de decoloración; (⊞) concentración de hierro disuelto total (TDI); (*) concentración de ácido oxálico..... 110

Figura 3.18 Evolución del color durante el tratamiento FF/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente textil simulado preparado sin ácido acético: (a) muestras sin diluir; (b) muestras diluidas 1:40. Condiciones de operación: pH=4, [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹, relación molar hierro/oxalato=1:3, [H₂O₂]=1.5-2.9 mmol L⁻¹, I=24 W m⁻² y T= 25°C..... 111

Figura 3.19 Tratamiento Foto-Fenton/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sintético sin ácido acético a pH=4, [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹, relación molar hierro/oxalato=1:3, [H₂O₂] = 1.5-2.9 mmol L⁻¹, I=24 W m⁻² y T= 25°C. Perfiles correspondientes a: (★) relación DBO₅/DQO; (▲) COS; relación LMCA/COD: (☆) incluyendo el ácido oxálico agregado (COAA) y (◇) sin incluir el COAA; y concentraciones de ácidos carboxílicos: (▽) Tartárico; (▲) Malónico; (●) Fórmico; (◆) Acético. 112

Figura 3.20 Tratamiento FF/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sin ácido acético a pH=4, [Fe³⁺]=40 mg L⁻¹, relación molar hierro/oxalato=1:3, [H₂O₂]=1.5-2.9 mmol L⁻¹, I=24 W m⁻² and T= 25°C. Evolución de la concentración de (●) Nitritos; (◆) Nitratos; (▲) Nitrógeno total; (▼) Hierro disuelto total; (■) Fosfato..... 114

Figura 3.21 Resultados del test de biodegradabilidad Zahn Wellens para las muestras tomadas durante la reacción FF/Ferrioxalato solar. (■) S₁: COD=65.5 mg L⁻¹; (◆) S₂: COD=104.2 mg L⁻¹; (▼) S₃: COD=105.5 mg L⁻¹; (*) S₄: COD=82.0 mg L⁻¹; (►) S₅: COD=65.3 mg L⁻¹; (▲) S₆: COD=43.8 mg L⁻¹; (★) S₇: COD=14.1 mg L⁻¹; (●) S₈: COD=8.2 mg L⁻¹; (□) referencia, COD=100 mg L⁻¹. 115

CAPÍTULO 4 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: catalizadores de azul de Prusia soportado sobre carbón activado

Figura 4.1 Sistema experimental utilizado para los ensayos heterogéneos..... 125

Figura 4.2 Fotografías SEM de la superficie del soporte y los catalizadores (50000x) (a) CAG, (b) CAG-PB3, (c) CAG-PBNP2, (d) CAG-PBNP3 vista externa, (e) CAG-PBNP3 vista interna, (f) CAG-PBNP4..... 128

Figura 4.3 Mapas de la distribución de átomos de Fe determinados por EDS, con sus respectivas imágenes SEM: (a) CAG-PBNP2 - exterior; (b) CAG-PBNP3 - exterior; (c) CAG-PBNP3 - interior. 130

Figura 4.4 Perfiles de (a) decoloración y (b) consumo de COD en ensayos realizados en ausencia de H_2O_2 para el soporte y los catalizadores. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=323K$, $[sólido]=2.6 g L^{-1}$, $[OG]=0.2 mmol L^{-1}$. (\square, \blacksquare) CAG soporte; ($-*-*$, $*$) CAG-PB3; (\circ, \bullet) CAG-PBNP2; (\diamond, \blacklozenge) CAG-PBNP3; ($\triangle, \blacktriangle$) CAG-PBNP4..... 131

Figura 4.5 Evolución temporal de los espectros UV-VIS en la experiencia realizadas en ausencia de H_2O_2 con el soporte CAG. 132

Figura 4.6 Espectros UV-visible para una solución fresca de OG (línea sólida - $COD=1.25 mmol L^{-1}$); y la muestra tomada a los 180 minutos en el ensayo de adsorción del soporte CAG (línea discontinua - $COD_{remanente}=1.25 mmol L^{-1}$). 133

Figura 4.7 Perfiles de descomposición de H_2O_2 con el soporte de CAG y con los catalizadores (a) en ausencia de OG; (b) en presencia de OG. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=323K$, $[sólido]=2.6 g L^{-1}$, $[OG]=0.2 mmol L^{-1}$ y $[H_2O_2] = 18 mmol L^{-1}$. (\square) CAG soporte; ($-*-*$) CAG-PB3; (\circ) CAG-PBNP2; (\diamond) CAG-PBNP3; (\triangle) CAG-PBNP4 135

Figura 4.8 Perfiles de decoloración de soluciones de OG ($0.2 mmol L^{-1}$) con el soporte de CAG y los catalizadores preparados. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=323K$, $[sólido]=2.6 g L^{-1}$ y $[H_2O_2] = 18 mmol L^{-1}$. (\square) CAG soporte; ($-*-*$) CAG-PB3; (\circ) CAG-PBNP2; (\diamond) CAG-PBNP3; (\triangle) CAG-PBNP4 136

Figura 4.9 Perfiles de consumo de COD en los ensayos de oxidación utilizando el soporte de CAG o los catalizadores preparados. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=323K$, $[sólido]=2.6\text{ g L}^{-1}$, $[OG]=0.2\text{ mmol L}^{-1}$ y $[H_2O_2] = 18\text{ mmol L}^{-1}$. (■) CAG soporte; (*) CAG-PB3; (●) CAG-PBNP2; (◆) CAG-PBNP3; (▲) CAG-PBNP4. . 137

Figura 4.10 Perfiles de consumo de COD por adsorción sobre el CAG-PBNP2 (sin agregado de H_2O_2) partiendo de (○) la solución resultante de un ensayo de oxidación luego del consumo completo de H_2O_2 y de (●) una solución de OG fresca con una COD inicial similar..... 138

Figura 4.11 Evolución temporal de los espectros UV-visible en ensayos de oxidación de OG con H_2O_2 usando (a) el soporte de CAG; (b) los catalizadores preparados..... 139

Figura 4.12 Efecto de la temperatura sobre la oxidación del Orange G con H_2O_2 utilizando el catalizador CAG-PBNP3: (a) consumo de H_2O_2 ; (b) decoloración; (c) remoción de COD. (◇) 298K y (◆) 323K..... 141

Figura 4.13 Resultados obtenidos al llevar a cabo 4 ciclos de 5hs de oxidación de OG con H_2O_2 sobre el CAG y los catalizadores. (a) Decoloración alcanzada a los 60 minutos; (b) remoción de COD a los 300 minutos; (c) consumo de H_2O_2 a los 300 minutos. 143

CAPÍTULO 5 Proceso tipo-Fenton heterogéneo: Catalizadores de azul de Prusia soportado sobre alúmina

Figura 5.1 Fotografías de los catalizadores frescos: (a) B1; (b) B2. 156

Figura 5.2 Mapas de la distribución de los átomos de Fe determinados por EDS, con sus respectivas imágenes SEM. (a) Catalizador B1 fresco; (b) catalizador B2 fresco. 158

Figura 5.3 Fotografías SEM (100000x): (a) soporte alúmina; (b) catalizador B1 fresco; (c) catalizador B2 fresco..... 159

Figura 5.4 Fotografía TEM de las nano-partículas de azul de Prusia sintetizadas según el procedimiento descrito para el B1 (método indirecto). 160

Figura 5.5 Espectros Mössbauer de los catalizadores (a) B1; (b) B2..... 161

Figura 5.6 Evolución temporal de la decoloración (símbolos vacíos) y de la conversión de COD (símbolos sólidos) en ensayos preliminares usando el B1 a (a) $\text{pH}_0=3$; (b) $\text{pH}_0=6$. Condiciones de operación: $[\text{sólido}]=6.5 \text{ g L}^{-1}$, $T=323\text{K}$, $[\text{OG}]_0=0.2 \text{ mmol L}^{-1}$. (□,■) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0 \text{ mmol L}^{-1}$; (△,▲) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$; (◇,◆) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=18 \text{ mmol L}^{-1}$	164
Figura 5.7 Aspecto del interior del catalizador B1 luego del ensayo realizado en ausencia de H_2O_2 a $T=323\text{K}$	164
Figura 5.8 Cantidad de colorante adsorbida en ciclos de 5 horas consecutivos usando el B1 bajo diferentes condiciones de pH_0 y temperatura. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{sólido}] = 6.5 \text{ g L}^{-1}$	166
Figura 5.9 Evolución temporal de (a) remoción de color (símbolos vacíos) y conversión de COD (símbolos sólidos); (b) descomposición de H_2O_2 . (□,■,▣) B1; (△,▲,▴) B2. Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=343\text{K}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{sólido}]=6.5 \text{ g L}^{-1}$	168
Figura 5.10 Espectros UV-visible registrados luego de 300 minutos de reacción usando el B1 (línea discontinua) y el B2 (línea continua). Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=343\text{K}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{sólido}]=6.5 \text{ g L}^{-1}$	169
Figura 5.11 Fotografías SEM (100kx) de los catalizadores frescos: (a) B1; (b) B2; y los usados: (c) B1; (d) B2.....	170
Figura 5.12 Fotografías de los catalizadores usados: (a) B1; (b) B2.....	171
Figura 5.13 Evolución temporal para diferentes temperaturas de (a) decoloración (símbolos vacíos) y remoción de COD (símbolos sólidos); (b) descomposición de H_2O_2 en la oxidación tipo-Fenton del OG. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{OG}]_0=0.2 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}_0=3$. (○,●,◐) $T=343\text{K}$, $[\text{PBNP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3] = 0 \text{ g L}^{-1}$; (□,■,▣) $T=343\text{K}$, $[\text{PBNP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3] = 6.5 \text{ g L}^{-1}$; (△,▲,▴) $T=323\text{K}$, $[\text{PBNP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3] = 6.5 \text{ g L}^{-1}$	173
Figura 5.14 Comparación del aspecto interior de los catalizadores usados en la reacción tipo-Fenton heterogénea de OG a diferentes temperaturas: (a) 323K; (b) 343K. Condiciones de operación: $[\text{OG}]_0=0.2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}_0=3$, $[\text{B1}] = 6.5 \text{ g L}^{-1}$	174

Figura 5.15 Evolución temporal de ácidos carboxílicos producidos durante la oxidación del OG con $[H_2O_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PBNP/\gamma-Al_2O_3]=6.5g \text{ L}^{-1}$, a $pH_0=3$ y $T=343K$. Concentración de ácidos (\square) succínico; ($*$) acético; (\triangle) fórmico; (\bullet) oxálico; (\blacklozenge) maleico.	175
Figura 5.16 Resultados obtenidos al final de cada ciclo de 5 horas de duración. $T=343K$, $pH_0=3$. (\blacksquare) Remoción de COD; (\square) Decoloración; (\boxtimes) Descomposición de H_2O_2	177
Figura 5.17 Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la velocidad de descomposición de H_2O_2 en los sucesivos ciclos de oxidación Fenton del colorante OG utilizando el catalizador B1, a $pH_0=3$ y $343K$ con $[H_2O_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$	177
Figura 5.18 Fotografía del interior del catalizador B1 usado en 13 ciclos de 5 horas.	178
Figura 5.19 Concentración de hierro total lixiviado al final de cada ciclo de reacción.	178
Figura 5.20 Oxidación Fenton de OG utilizando el catalizador B1 fresco y usado; comparación con el presumible aporte homogéneo máximo por el Fe lixiviado, en los perfiles de: (a) decoloración (símbolos unidos por líneas) y conversión de COD (símbolos sin unir); (b) consumo de H_2O_2 . Reacciones realizadas a $pH_0=3$, $T=343K$ usando $[H_2O_2]_0=9 \text{ mmol.L}^{-1}$ y (\blacksquare) B1 fresco; ($*$) B1 usado en 12 ciclos previos; (\circ) $0.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ homogéneo.....	179
Figura 5.21 Evolución temporal de (\circ) la decoloración y las conversiones de (\blacklozenge) COD y ($*$) H_2O_2 , durante el tratamiento tipo-Fenton heterogéneo de un efluente textil simulado usando el catalizador B1. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=343K$, $[catalizador]=10.5 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=12 \text{ mmol L}^{-1}$	181
Figura 5.22 Evolución de la concentración de COD debida a los ácidos carboxílicos generados durante el tratamiento tipo-Fenton heterogéneo del efluente textil simulado. Ácidos: (\blacksquare) Malónico; (\bullet) Fórmico; (\blacklozenge) Tartárico; ($*$) Acético.....	182

INTRODUCCIÓN

El vertido de efluentes industriales a cuerpos de aguas naturales contribuye significativamente a la contaminación de los recursos hídricos, dañando y destruyendo ecosistemas en el mundo entero. En particular, la industria textil consume grandes cantidades de agua y produce grandes volúmenes de efluentes. Debido a la considerable variedad de fibras, colorantes, auxiliares de proceso y productos de acabado utilizados, este tipo de efluentes posee gran complejidad química y variabilidad en composición y carga contaminante. En general, los efluentes textiles se caracterizan por poseer fuerte coloración, alto contenido de sales y pH, alta demanda química de oxígeno (DQO) y baja biodegradabilidad (Fu y Kyzas, 2014).

La presencia de colorantes en el agua es decididamente indeseable ya que una cantidad muy pequeña, en algunos casos menos de 1 ppm, produce importante coloración, afectando la transparencia y la solubilidad de gases en lagos, ríos y otros cuerpos de agua, puede presentar efectos tóxicos sobre las poblaciones microbianas y ser perjudicial para los animales mamíferos (Bouasla y col., 2010). Por ello, resulta de gran importancia realizar un tratamiento previo al vertido de dichos efluentes. Sin embargo, los colorantes suelen ser muy difíciles de tratar debido a que han sido diseñados con características que les confieren un alto grado de estabilidad química, biológica y fotocatalítica, resistencia al desgaste por el tiempo, a la exposición a la luz solar y a los microorganismos. Es decir, son compuestos en general resistentes a la degradación (Shah, 2014).

Se han desarrollado numerosos métodos (físicos, químicos o biológicos) para la eliminación de colorantes de aguas y efluentes, con el fin de disminuir su impacto sobre el medio ambiente. Los procesos físicos incluyen diferentes métodos de precipitación (coagulación/floculación/sedimentación), adsorción (sobre carbón activado, lodos biológicos u otros biosorbentes), filtración, intercambio iónico y procesos de filtración con membranas. Sin embargo, en general sólo permiten transferir los contaminantes de una fase a otra generando sedimentos o residuos que deben ser eliminados o regenerados por un proceso posterior (Robinson y col., 2001; Chang y Chern, 2010; Shah, 2014).

Por otra parte, los procesos biológicos, que consisten en la eliminación de materia orgánica biodegradable soluble o coloidal y de compuestos que contienen elementos nutrientes (nitrógeno y fósforo) utilizando microorganismos, son los más utilizados para el tratamiento de aguas residuales urbanas y de gran parte de los efluentes industriales. Sin embargo, no suelen ser adecuados para el tratamiento de los efluentes textiles: los procesos con lodos activados y otros tipos de biorreactores no suelen ser efectivos en la eliminación significativa del color y no permiten reducir la DQO y el contenido de tensioactivos y otros micro-contaminantes presentes en los efluentes textiles hasta niveles adecuados.

En general, los efluentes textiles no pueden ser biodegradados en forma significativa en medios aeróbicos y, en los casos en que se observa una disminución del color suele ser por causa de la adsorción de las moléculas intactas de colorante sobre los lodos activados (Mansilla y col., 2001; Chenini y col., 2011, Arslan-Alaton y col., 2008). La coagulación/floculación se utiliza a menudo con resultados variables y, aunque a veces la decoloración casi completa y la reutilización del agua son posibles, la disposición de los lodos contaminados continúa siendo un problema.

Por último, los procesos de tratamiento químico modifican las propiedades químicas de los contaminantes para facilitar su eliminación de las aguas residuales o para descomponerlos dentro del flujo de residuos. Entre ellos, los procesos de oxidación directa permiten alcanzar altas eficiencias de degradación en el tratamiento de efluentes biorecalcitrantes o con elevada carga de materia orgánica. Sin embargo, requieren el uso de altas temperaturas y presiones; la principal limitación para su aplicación son el elevado costo de capital y las cuestiones de seguridad asociadas con un sistema que opera en condiciones tan severas (Kolaczowski y col., 1999; Levec y Pintar, 2007).

En vista de la necesidad de una tecnología de tratamiento técnica y económicamente viable, se están proponiendo una variedad de tecnologías emergentes. Entre ellas, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se presentan como una alternativa viable y promisoría debido a su fácil implementación y a que son capaces de degradar compuestos orgánicos biorecalcitrantes, pero en condiciones de operación más suaves y generalmente con menores costos que la oxidación directa (Babuponnusami y Muthukumar, 2013).

Los POAs son tratamientos basados en la generación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), especies transitorias fuertemente oxidantes y no selectivas que, en algunos casos y en

condiciones adecuadas, tienen una alta eficiencia en la oxidación de materia orgánica para formar H_2O , CO_2 y sales minerales inocuas. Es muy común que el objetivo, al aplicar los procesos de oxidación avanzada, no sea lograr la mineralización completa del efluente, sino oxidar los contaminantes orgánicos hasta un cierto menor nivel de toxicidad y biodegradabilidad, a partir del cual los métodos convencionales pueden ser utilizados con éxito para obtener un mayor grado de degradación.

Entre los POAs, el proceso Fenton es muy atractivo debido a su simplicidad, sus condiciones de operación suaves o moderadas y el bajo precio, disponibilidad y poca toxicidad de sus reactivos. Los radicales hidroxilo en las reacciones Fenton son generados a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido, catalizada por iones ferrosos (o férricos en los procesos tipo-Fenton).

Alternativamente, la adición de radiación UV-visible al sistema Fenton da lugar al proceso llamado foto-Fenton. La presencia de radiación promueve nuevos caminos de reacción que, principalmente tienen que ver con el aumento de la velocidad de producción de radicales $HO\bullet$ (Malato y col., 2007; Guinea y col., 2009; Muruganandham y col., 2014; Gogate y Pandit, 2004; Machulek y col., 2007), sumado a la fotodegradación de ácidos carboxílicos refractarios a la oxidación por $HO\bullet$ (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Burbano y col., 2005; Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009). Este proceso permite aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos, alcanzar un mayor grado de mineralización y reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica ("en oscuridad").

Los procesos homogéneos descritos presentan importantes ventajas para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Sin embargo, su aplicación trae aparejados inconvenientes tales como, un elevado consumo de peróxido de hidrógeno y la necesidad de remover el catalizador del sistema mediante etapas adicionales, incrementando notablemente el costo del proceso (Mahamuni y Adewuyi, 2010). La alternativa que surge entonces es el desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos "Fenton heterogéneos". Los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar de los productos líquidos, son reutilizables, no son corrosivos, suelen ser materiales "amigables" para el medio ambiente, y la liberación de fase activa a solución es limitada al encontrarse inmovilizada sobre un soporte (Pignatello y col., 2007; Soon y Hameed, 2011). Los principales inconvenientes del proceso Fenton heterogéneo son el uso ineficiente del H_2O_2 y la desactivación de los catalizadores,

principalmente por lixiviado de la fase activa debido a las condiciones en que transcurre la reacción, y adicionalmente por envenenamiento y/o bloqueo de los sitios activos por el mismo contaminante tratado, o sus productos intermediarios de reacción (Busca y col., 2008).

Para los procesos de oxidación tipo-Fenton heterogéneos, se han investigado metales de transición, fundamentalmente Fe y en menor medida Cu, Co y Mn, inmovilizados sobre distintos soportes, como zeolitas, arcillas, sílice, carbón activado y alúmina, entre otros (Cuzzola y col., 2002; Feng y col., 2004, Kusic y col., 2006; Ramírez y col., 2007; Navalon y col., 2010; Rodríguez y col., 2010; Hassan and Hameed, 2011; Duarte y col., 2012). Para llevar a cabo la síntesis de catalizadores tipo-Fenton de Fe inmovilizado sobre los soportes utilizados en esta tesis (carbón activado y alúmina), se encuentra que el procedimiento más comúnmente aplicado es el de impregnación húmeda incipiente y posterior calcinación del sólido. En general se reporta que las especies de hierro presentes en los catalizadores tras su calcinación son óxidos de hierro, los cuales poseen en su estructura al catión Fe^{3+} , a excepción de la magnetita que contiene una mezcla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La presencia de Fe^{2+} es deseable en los catalizadores tipo-Fenton ya que acelera la velocidad de descomposición de H_2O_2 . Sin embargo, la magnetita en estos catalizadores es poco estable ya que el Fe^{2+} presente en su estructura es oxidado a Fe^{3+} bajo las condiciones de operación habitualmente utilizadas en estos procesos de oxidación, convirtiéndola gradualmente en maghemita (que sólo contiene Fe^{3+}).

En este marco de antecedentes, el objetivo general del presente trabajo es el estudio y la aplicación de nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos presentes en efluentes coloreados, como lo son los de la industria textil. Con este fin, se ha estudiado la degradación de soluciones de un colorante azoico (Orange G) y de un efluente textil simulado utilizando distintos POAs homogéneos (Fenton y foto-Fenton), y Fenton heterogéneo.

El estudio de las reacciones en fase homogénea persigue el objetivo de evaluar la factibilidad y eficacia del tratamiento oxidativo elegido para la degradación de los contaminantes considerados. Además, analizar la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia de los procesos oxidativos y mejorar los tratamientos mediante el uso de metodologías de intensificación de procesos. En particular, para la oxidación Fenton homogénea del Orange G, uno de los objetivos propuestos consiste en desarrollar y validar un modelo cinético global que estime la velocidad de remoción de

carbono orgánico disuelto. En cuanto al proceso foto-Fenton, el fin es estudiar el efecto de la radiación sobre la eficiencia del proceso de degradación, contrastando los resultados con los del tratamiento Fenton tradicional. Asimismo, evaluar la factibilidad de su aplicación a escala planta piloto en presencia de radiación solar.

El principal objetivo del trabajo realizado en relación a los procesos tipo-Fenton heterogéneo, es el de desarrollar un catalizador activo y estable basado en un compuesto de Fe de valencia mixta ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$): el azul de Prusia. Para ello, se depositó azul de Prusia sobre soportes porosos comerciales (carbón activado granular o esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporosa). Se desprenden objetivos específicos tales como: estudiar el efecto del método de preparación sobre las características finales del catalizador y sobre su actividad y estabilidad, analizar el aporte de la adsorción sobre el proceso y evaluar las condiciones de operación en las que, de ser posible, prevalezca la reacción de degradación sobre la adsorción de los contaminantes en el sólido.

A modo de resumen, en el capítulo 1 se incluye una breve reseña de los procesos involucrados en la industria textil, los efluentes generados y su impacto ambiental. Se describen los métodos de tratamiento de aguas residuales convencionales utilizados para este tipo de efluentes y, en especial, los denominados Procesos de Oxidación Avanzada. Se presenta además una revisión de los antecedentes existentes en bibliografía sobre los tratamientos aplicados en la tesis, y los catalizadores de Fe inmovilizado.

El capítulo 2 muestra los resultados correspondientes a la oxidación Fenton homogénea en escala laboratorio de soluciones acuosas de Orange G. Se analiza el efecto de distintas condiciones de operación sobre la decoloración y mineralización del OG, y en la eficiencia del proceso. Se propone además un modelo cinético global (“lumped model”) de dos etapas para describir el efecto del contenido inicial de carbono orgánico disuelto (COD), las concentraciones de catalizador y oxidante y la temperatura, sobre la velocidad de remoción de COD. Además, se examina la posibilidad de mejorar la eficiencia del proceso mediante un aumento de la temperatura o por dosificación del oxidante.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en la degradación de la solución de Orange G y de un efluente textil simulado usando el proceso foto-Fenton. Se estudia, en un foto-reactor de escala de laboratorio con luz solar simulada, el efecto de diferentes variables de operación sobre la performance del tratamiento, y la influencia del

agregado de un agente complejante. Finalmente, se examina la degradación del efluente textil simulado en un foto-reactor de escala planta piloto usando luz solar y las condiciones de operación optimizadas para el reactor de laboratorio.

Los resultados relacionados con la oxidación Tipo-Fenton heterogénea de soluciones acuosas de Orange G se presentan en los capítulos 4 y 5. En el capítulo 4, se describe la caracterización, actividad y estabilidad de los catalizadores de azul de Prusia soportado sobre carbón activado comercial, sintetizados mediante distintos métodos. El procedimiento de síntesis que proporcionó mejores resultados en términos de actividad y estabilidad, se utiliza para formar las nano-partículas de azul de Prusia (PBNP) sobre alúmina. En el capítulo 5 se presenta el estudio de caracterización y actividad de los catalizadores de PBNP soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su aplicación para la degradación de Orange G.

En el capítulo 6 se resumen las conclusiones generales que surgen en esta tesis y se propone una planificación de trabajo futuro en base a los resultados obtenidos en la tesis.

CAPÍTULO 1

Revisión Bibliográfica

1.1 El agua

El agua es un recurso natural esencial para la vida humana y el medioambiente. La Tierra es llamada el “Planeta Azul” debido a que el 70% de su superficie está cubierta por agua (un volumen aproximado de 1.4×10^9 km³). Sin embargo, según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), más de mil millones de personas no tienen acceso de modo regular a agua potable. Esta aparente contradicción se explica al considerar que el 97.5% del total corresponde a agua salada, no apta para uso doméstico, agrícola o industrial. Del 2.5% de agua dulce restante, más de dos tercios se encuentra en forma de hielo en glaciares. Así pues, solo una pequeña fracción, del orden del 1% del total del agua en la Tierra, está disponible en ríos o acuíferos.

Por otro lado, como consecuencia del desarrollo humano y económico, el uso doméstico, la actividad industrial, y el uso inadecuado que se ha hecho de ella, el agua ha sufrido un alarmante deterioro. La adopción progresiva de medidas legislativas para evitar la contaminación del agua y sus riesgos asociados, ha contribuido a paliar parcialmente esta situación. A pesar de esto, la creciente demanda de agua y el continuo descubrimiento de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos, generan la necesidad de seguir invirtiendo esfuerzos en hallar técnicas adecuadas y viables para el tratamiento de efluentes y aguas contaminadas.

1.2 La industria textil

Esta industria comprende numerosos procesos destinados a brindar a los hilos y tejidos determinadas propiedades y características, dependiendo del tipo de fibra y el efecto de acabado deseado. En general, las fibras textiles son sometidas en primer lugar al proceso de hilatura con el fin de transformarlas en hilados homogéneos y resistentes. Una vez confeccionados tanto los hilos como los tejidos, se llevan a cabo las operaciones de blanqueado y merceración. La primera tiene el fin de obtener hilados blancos que faciliten la producción de tonos claros y brillantes (el hipoclorito de sodio es uno de los agentes blanqueadores industriales más utilizado). La merceración consiste en el tratamiento de las fibras de algodón o hilo (normalmente bajo tensión) con hidróxido de sodio concentrado. Mediante este proceso, el algodón adquiere cierto brillo sedoso, se hace más resistente a la tracción, presenta mayor afinidad por las

tinturas y aumenta su reactividad química frente a diversos procesos de acabado (Babu y col., 2007). Finalmente se aplican los procesos de teñido, con el fin de impartir el color deseado al hilado o tejido, y los procesos de acabado, para mejorar algunas de sus propiedades (anti-manchas, impermeabilidad, ignífugo, anti-hongos, etc.) (Correia y col., 1994). En la Figura 1.1, se muestra a modo de ejemplo un diagrama de flujo de los procesos característicos involucrados en la tintura de hilos y/o tejidos de algodón.

La industria textil consume grandes cantidades de agua y produce grandes volúmenes de efluentes. Las principales fuentes de generación de efluentes en la industria textil son los procesos de lavado y blanqueado de fibras, y las etapas de tintura y acabado. Dada la gran variedad de fibras, colorantes, auxiliares de proceso y productos de acabado utilizados, las aguas residuales producidas poseen gran complejidad química y variabilidad en composición y carga contaminante. Se caracterizan por poseer fuerte coloración, alto contenido de sales y pH, alta demanda química de oxígeno (DQO) y baja biodegradabilidad (Fu y Kyzas, 2014). Por ello, no pueden ser adecuadamente tratados en plantas de tratamiento de efluentes convencionales (Vandevivere y col., 1998).

Considerando tanto el volumen de descarga como su composición, los efluentes coloreados generados en la industria textil contribuyen enormemente al deterioro del agua (Prigione y col., 2008) y constituyen una importante fuente de contaminación ambiental.

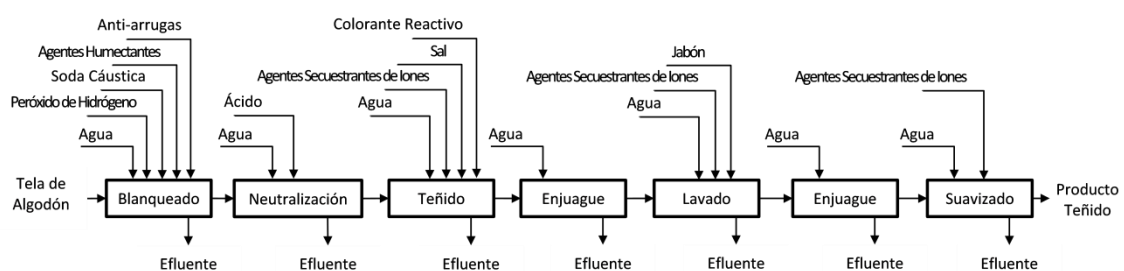


Figura 1.1 Diagrama de flujo típico para una planta textil de algodón (Babuna y col., 1998)

1.3 Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas, cuyas moléculas poseen al menos un grupo cromóforo (estructura aromática que absorbe la luz visible), que les confiere color. Se utilizan para impartir color a un sustrato por la absorción selectiva de la luz.

Actualmente, más de 100000 colorantes están disponibles comercialmente y son utilizados en muchos procesos industriales, tales como textiles, cosméticos, alimenticios, farmacéuticos, de producción de papel, fabricación de pasta de madera, tratamiento del cuero, impresión, etc. La producción mundial supera las 800 mil toneladas por año, y aproximadamente 10 a 15% de esta producción es descargada en efluentes durante los procesos de producción y de tinción (Zollinger y col., 1991). Los colorantes comerciales se venden en varios formatos, incluyendo granulares, polvos, soluciones líquidas y pastas. Pueden ser clasificados según su estructura química, o en función de su uso o método de aplicación. En particular, al clasificarlos según su estructura química se dividen en más de 12 clases, siendo los más comunes los colorantes azoicos, seguidos por las antraquinonas. Si se los clasifica según su modo de aplicación, se distinguen los colorantes ácidos, reactivos, dispersos, directos, mordientes, de cuba, básicos y de azufre.

La presencia de colorantes en el agua es decididamente indeseable ya que una cantidad muy pequeña, en algunos casos menos de 1 ppm, produce importante coloración, afecta la transparencia y la solubilidad de gases en lagos, ríos y otros cuerpos de agua, puede presentar efectos tóxicos sobre las poblaciones microbianas y ser perjudicial y/o cancerígenos para los animales mamíferos (Bouasla y col., 2010). Particularmente, los colorantes azoicos constituyen la clase de colorantes más ampliamente usada (Sauer y col., 2002; Stylidi y col., 2003) y representan el 60 a 70% del total de colorantes producidos (Carliell y col., 1998). Son compuestos aromáticos complejos, cuyo cromóforo principal es el grupo azo ($-N=N-$). De acuerdo al número de grupos azo presentes, estos pueden ser clasificados como monoazo, diazo o triazo. Esta clase de compuestos también se caracterizan por contener grupos auxocromos, como $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NHR_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-SR$, que son capaces de reforzar la acción del cromóforo brindando colores más intensos y una mayor afinidad con las fibras (Molinari y col., 2004; van der Zee, 2002).

Los azo compuestos son de naturaleza sintética y han sido diseñados con características que les confieren un alto grado de estabilidad química, biológica y fotocatalítica, resistencia al desgaste por el tiempo, la exposición a la luz solar, los microorganismos, el agua y jabón; en otros términos, los azo compuestos son resistentes a la degradación (Shah, 2014). Por otra parte, la ruptura de los grupos azoicos en condiciones reductoras puede conducir a la formación de aminas aromáticas, que son clasificadas como

especies tóxicas y carcinogénicas (Brown y De Vito, 1993; Gottlieb y col., 2003; van der Zee, 2002).

En esta tesis se han utilizado dos tipos de soluciones acuosas de distintas características. Por un lado, se usaron soluciones preparadas a partir de un colorante sintético, Orange G, seleccionado como contaminante modelo. Por otro lado, se trabajó con un efluente textil simulado, conformado por dos colorantes, tipo Procion H-EXL, y productos químicos auxiliares usados en el proceso de tinción del algodón. A continuación se describen con mayor grado de detalle los colorantes estudiados.

1.3.1 Orange G

El Orange G (OG), también conocido como Acid Orange 10, es ampliamente usado para la coloración de textiles, tales como lana y seda, y se utiliza para teñir papel, cuero, tintes para madera y tintas para colorear.

El OG es un colorante azoico (al clasificarlo por estructura química) y ácido (de acuerdo a la clasificación según su modo de aplicación). El mecanismo de acción de los colorantes ácidos se basa en la unión entre los aniones presentes en la estructura de los colorantes y los sitios catiónicos de las fibras a teñir, a través de enlaces iónicos.

La fórmula química del OG es $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ y tiene una masa molar de 452.38 g mol⁻¹. Según se reporta en fichas de datos de seguridad de proveedores del producto, tales como Sigma-Aldrich, Acros Organics BVBA, entre otros, este colorante es estable, presenta una solubilidad en agua de 5 g/100 ml a 20°C, su densidad es de 0.8 g ml⁻¹ a 20°C y su temperatura de fusión es de 141°C.

La estructura molecular del Orange G está caracterizada por un único enlace $-N=N-$ (Figura 1.2). A pesar de poseer dos grupos ionizables, el Orange G presenta sólo dos colores en solución acuosa: naranja brillante a pH ácido o neutro, y rojo a pH mayor que 9. Seals y Rippie (1966) reportaron que el efecto del pH sobre la absorbancia de soluciones acuosas de OG es despreciable entre pH 2.5 y 9.5. Para el rango de pH comprendido entre 9.5 y 11.3 observaron una importante disminución en la absorbancia medida, debida aparentemente a la disociación del grupo hidroxilo del anillo β -naftol.

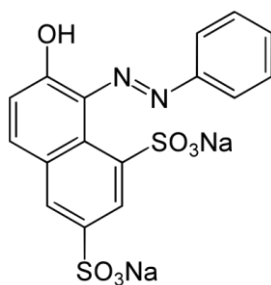


Figura 1.2 Estructura molecular del azo compuesto Orange G.

1.3.2 Colorantes tipo Procion

Los colorantes usados en la preparación del efluente simulado son Procion Yellow H-EXL gran y Procion Deep Red H-EXL gran. Ambos pertenecen al grupo de compuestos azoicos (Ntampeglitis y col., 2006; Rodrigues y col., 2009) y, de acuerdo a la clasificación según el modo de aplicación, son tinturas reactivas. Los colorantes reactivos son los más utilizados en el teñido de celulosa como el algodón o el lino, y también es posible su aplicación sobre lana y nylon. La información disponible sobre las estructuras químicas de estos compuestos es escasa, ya que los productores suelen considerarla secreto comercial. Se presentan, a continuación, algunas características generales del grupo al que pertenecen: colorantes reactivos tipo Procion H-EXL.

Los colorantes reactivos poseen uno o más centros reactivos que reaccionan con un grupo nucleófilo perteneciente al material a teñir, formando enlaces covalentes que unen firmemente el colorante a la fibra. Dichos centros reactivos son típicamente grupos electrófilos, generalmente asociados con un buen grupo saliente. En el caso de las tinturas tipo Procion H-EXL, los centros reactivos son dos grupos cloruro de cianurilo, con un átomo de cloro cada uno (Martin y col., 1998). La Figura 1.3 muestra la estructura molecular genérica común a las tinturas reactivas tipo Procion H-EXL. En la Figura 1.4 se presenta a modo de ejemplo la estructura completa de un colorante reactivo azoico Procion H-EXL: el reactivo Red 120 ($C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$).

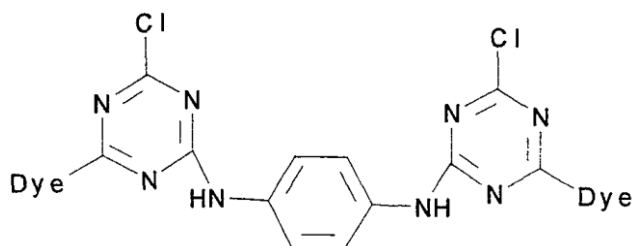


Figura 1.3 Estructura molecular genérica de colorantes reactivos tipo Procion H-EXL (Martin y col., 1998).

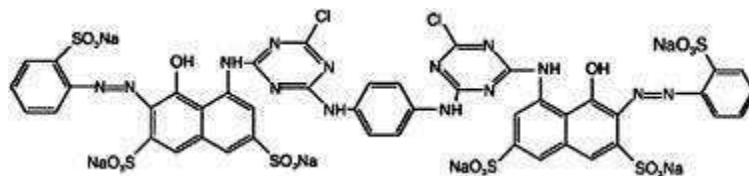


Figura 1.4. Estructura molecular del colorante reactivo Red 120 (Hyoung y Duk Zoh, 2007).

1.4 Tratamientos convencionales de efluentes de la industria textil

La presencia de colorantes en los efluentes es fácilmente reconocible y, como se ha mencionado, su descarga en cuerpos de agua naturales trae aparejados diversos problemas ambientales. Por ello resulta de gran importancia realizar un tratamiento previo al vertido de dichos efluentes. Sin embargo, los colorantes suelen ser muy difíciles de tratar debido a su naturaleza sintética y su estructura molecular con grupos aromáticos muy estables.

Se han desarrollado numerosos métodos para eliminar colorantes de aguas y efluentes y así disminuir su impacto sobre el medio ambiente. Los mismos pueden dividirse en tres grandes categorías: métodos físicos, químicos o biológicos. En los métodos físicos, por lo general, sólo se transfieren los contaminantes de una fase a otra, generando sedimentos o residuos que deben ser eliminados o regenerados por un proceso posterior. Sin embargo, los métodos biológicos y químicos implican la degradación de las moléculas de colorante.

Los **procesos físicos** incluyen diferentes métodos de precipitación (coagulación/floculación/sedimentación), adsorción (sobre carbón activado, lodos biológicos u otros biosorbentes), filtración, intercambio iónico, o procesos de membrana.

- *Coagulación/Floculación/Sedimentación:* la coagulación consiste en la adición de un coagulante al efluente y su agitación. El coagulante desestabiliza las partículas coloidales que se encuentran suspendidas permitiendo que las mismas puedan aglomerarse. La floculación es el proceso en el que las partículas desestabilizadas se ponen en contacto y forman flóculos, que al sedimentar pueden ser más fácilmente eliminados de la solución. Los coagulantes/floculantes inorgánicos más usados son sales de hierro y aluminio, sulfato ferroso, cloruro férrico e hidróxido de calcio. En general, el proceso es fuertemente dependiente del pH. Esta técnica es económicamente viable y por tanto, muy usada para la eliminación del color de efluentes líquidos (Robinson y

col., 2001). Sin embargo, su aplicación en el tratamiento de efluentes textiles y colorantes resulta ineficaz (Hao y col., 2000). De hecho, para la eliminación de colorantes muy solubles suelen ser necesarias grandes dosis de coagulante. La mayor desventaja de este método no solo es el problema de polución extra generado en caso de agregar químicos en exceso, sino también, la gran cantidad de sedimentos tóxicos que se generan y deben ser posteriormente tratados (Hao y col., 2000; Robinson y col., 2001; Shah, 2014).

- *Adsorción:* La remoción por este método implica la unión de contaminantes solubles o en suspensión a sólidos orgánicos o inorgánicos. La decoloración de efluentes mediante esta técnica depende del tipo de adsorbente usado, su área superficial, tamaño de partícula, tiempo de contacto, temperatura, pH, y de las características del efluente (Robinson y col., 2001; Mezohegyi y col., 2012). Los adsorbentes pueden ser materiales inorgánicos, orgánicos o biomasa (viva o muerta). Los de tipo inorgánico tienen la ventaja de tener buena estabilidad química y mecánica, alta área superficial específica y resistencia a la degradación microbiológica. Un material muy utilizado como adsorbente es el carbón activado. Éste es efectivo para la adsorción de colorantes catiónicos, mordientes y ácidos pero no para la remoción de la mayor parte de los colorantes reactivos, debido a su relativo bajo peso molecular, muy alta solubilidad en agua y baja afinidad con este adsorbente (Robinson y col., 2001, Arslan y col., 2000).

Se ha reportado la eficiente eliminación de algunos colorantes mediante el uso de distintos materiales como adsorbentes: carbón activado (Walker y Weatherley, 1997; Santos y col., 2009; Mezohegyi y col., 2012), microorganismos inmovilizados (Chen y col., 2003), y otros. Sin embargo esta técnica presenta sus desventajas. Un determinado adsorbente suele ser adecuado para la remoción de un tipo particular de compuestos y no ser apropiado para otros. Por lo tanto, se dificulta el tratamiento de un efluente de composición variada usando un único tipo de adsorbente. Además, puede haber competencia entre las moléculas contaminantes y otros compuestos orgánicos o inorgánicos presentes en el efluente (Hao y col., 2000). La regeneración de los adsorbentes implica altos costos, pérdida de material adsorbente y puede no resultar práctica (Hao y col., 2000; Robinson y col., 2001). Algunos adsorbentes de bajo costo pueden eliminarse directamente, pero en muchos países la eliminación de los lodos de tratamiento de aguas residuales y de los adsorbentes utilizados está prohibida por ley.

Los adsorbentes agotados son considerados como residuos sólidos peligrosos y requieren de un tratamiento adecuado (Chang y Chern, 2010).

- *Intercambio Iónico:* En esta técnica, las aguas residuales contaminadas se hacen pasar a través de resinas de intercambio iónico, hasta su saturación. Colorantes catiónicos o aniónicos pueden ser eliminados por este método. Entre sus ventajas se incluye que no hay pérdida de material durante la regeneración de la resina, es posible la recuperación del solvente tras su uso y la remoción de colorantes solubles. Su mayor desventaja es su elevado costo. Los solventes orgánicos son caros, y no es un método muy efectivo para la eliminación de algunos colorantes (por ejemplo los dispersos). No es una técnica muy usada debido a su poca versatilidad para el tratamiento de una amplia gama de colorantes, ya que las resinas son específicas para una determinada clase de compuestos (Robinson y col., 2001).

- *Filtración con membranas:* Los procesos que utilizan membranas representan una alternativa a los procesos de tratamiento convencionales. Son capaces de reducir la coloración, la DBO y la DQO de los efluentes, al separar continuamente el colorante de la corriente de efluente. Esta técnica se caracteriza por su alta resistencia a la temperatura, bajo costo operativo y escaso consumo de agua. Sin embargo, la necesaria eliminación de los residuos concentrados producidos, los elevados costos de capital, la posibilidad de obstrucción de la membrana y la necesidad de su sustitución, son sus principales desventajas (Robinson y col., 2001). Por lo general, esta técnica es aplicada luego de un tratamiento biológico y/o físico-químico, como etapa final. También es utilizada para concentrar y purificar colorantes dentro de la industria de producción de los mismos. En la Figura 1.5 se muestran en forma esquemática los distintos tipos de procesos de filtración con membranas y sus rangos de aplicación, dependiendo del tipo y tamaño de contaminante (Allegre y col., 2006; da Costa Ferreira Ramalho, 2005).

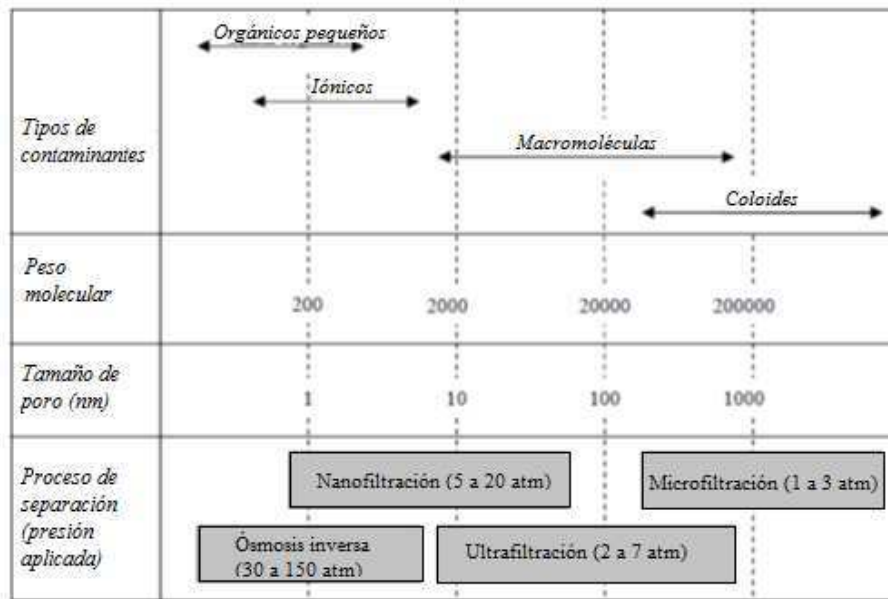


Figura 1.5 Procesos de filtración (adaptado de Madaeni (1999)).

Por otro lado se encuentran los **procesos biológicos**, que están destinados a la eliminación de contaminantes orgánicos del agua mediante la utilización de microorganismos (generalmente bacterias), aprovechando la actividad metabólica de dichos organismos sobre los compuestos orgánicos. Los tratamientos biológicos son utilizados para el tratamiento de aguas residuales urbanas y gran parte de efluentes industriales. Su aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable soluble o coloidal, como así también de compuestos que contienen elementos nutrientes (nitrógeno y fósforo).

En lo que refiere a la degradación de colorantes textiles, se demostró que la mayoría no pueden ser biodegradados en forma significativa en medios aeróbicos. La disminución del color de efluentes textiles, en caso de ocurrir, es atribuida principalmente a la adsorción de las moléculas intactas de colorante en los lodos (Mansilla y col., 2001; Chenini y col, 2011; Arslan-Alaton y col., 2008).

En particular, para los colorantes azoicos, su estabilidad en condiciones aerobias es proporcional a la complejidad estructural de la molécula. Por ejemplo, para los azo-compuestos mostrados en la Figura 1.6, el Acid Orange 7 es biodegradable en condiciones aeróbicas, mientras que su derivado 2'-metil (Acid Orange 8) es menos biodegradable, y el colorante disulfonado (Acid Orange 10) no es biodegradable (Vandevivere y col., 1998). Por otra parte, la ruptura de los enlaces azoicos puede ocurrir en condiciones anaeróbicas. Esta reducción anaeróbica implica la decoloración,

pero el compuesto azoico se convierte en aminas aromáticas generalmente incoloras pero potencialmente nocivas. Estas aminas, por lo general, no pueden ser degradadas en condiciones anaeróbicas, pero sí en ambientes aeróbicos, donde suelen ser removidas de la fase acuosa por medio de una combinación de procesos de biodegradación, auto-oxidación y adsorción. Por tanto, un tratamiento integral o secuencial anaeróbico-aeróbico podría ser una estrategia viable para la remoción completa de algunos colorantes azoicos en sistemas biológicos (van der Zee y Villaverde, 2005). Sin embargo, la velocidad con que ocurre la reducción anaeróbica de este tipo de compuestos es muy lenta y resulta necesaria la implementación de otro tipo de tratamiento previo a su descarga (van der Zee, 2004).

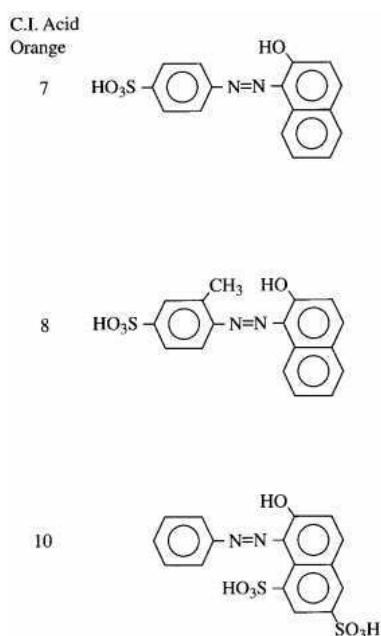


Figura 1.6 Estructura molecular de los colorantes azoicos Acid Orange 7, 8 y 10.

Por último, los **procesos de tratamiento químico** modifican las propiedades químicas de los contaminantes para facilitar su eliminación de las aguas residuales o para descomponerlos dentro del flujo de residuos. Por ejemplo, la precipitación química se utiliza para la eliminación de fósforo y para mejorar la eliminación de sólidos en suspensión. La desinfección consiste en la destrucción selectiva de agentes patógenos mediante la utilización de compuestos desinfectantes tales como alcoholes, cloro y compuestos clorados, peróxido de hidrógeno, entre otros. Los procesos de oxidación directa permiten alcanzar altas eficiencias de degradación en el tratamiento de efluentes

biorecalcitrantes o con elevada carga de materia orgánica ($COD=10-100 \text{ g L}^{-1}$). Sin embargo, requieren el uso de altas temperaturas ($\sim 400-600K$) y presiones ($\sim 20-200 \text{ bar}$). Las principales limitaciones para la aplicación de estas técnicas son el elevado costo de capital y las cuestiones de seguridad asociadas con un sistema que opera en condiciones tan severas (Kolaczowski y col., 1999; Levec y Pintar, 2007).

Como alternativa a estos métodos de tratamiento se encuentran los procesos de oxidación avanzada. Estos métodos también son capaces de degradar compuestos orgánicos biorecalcitrantes, pero en condiciones de operación más suaves y en general con menores costos que la oxidación directa (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

1.5 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), son tratamientos basados en la generación de radicales hidroxilo ($HO\cdot$). Los $HO\cdot$ son especies transitorias fuertemente oxidantes y no selectivas que, en algunos casos y en condiciones adecuadas, tienen una alta eficiencia en la oxidación de materia orgánica a H_2O , CO_2 y sales minerales inocuas.

Los procesos de oxidación avanzada son altamente eficientes en la depuración de aguas aunque también pueden aplicarse a gases y a suelos. Estas técnicas constituyen una de las alternativas más importantes a los tratamientos convencionales de aguas residuales (Safarzadeh-Amiri y col., 1996).

Entre las ventajas de los procesos de oxidación avanzada, se menciona que:

- se llevan a cabo a temperaturas y presiones moderadas
- son técnicas poco selectivas; se pueden tratar mezclas de contaminantes.
- son útiles para contaminantes refractarios a otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- no generan subproductos de reacción peligrosos o lo hacen en muy bajas cantidades.
- son capaces de tratar contaminantes presentes en muy baja concentración (ppb).
- permiten lograr altos porcentajes de mineralización.

Los POAs pueden ser clasificados de acuerdo a las fases reaccionantes (homogéneos o heterogéneos) y según el método utilizado para la generación de radicales hidroxilo (técnicas químicas, electroquímicas, fotoquímicas o sonoquímicas). La Figura 1.7

resume esquemáticamente los POAs clasificados en procesos heterogéneos u homogéneos, diferenciándolos entre los que utilizan un aporte externo de energía y los que no. Los procesos más usados incluyen: fotocátalisis heterogénea con TiO_2 (muchas veces combinada con H_2O_2 , y/o UV), sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, y reacciones Tipo-Fenton como procesos Fenton, foto-Fenton o electro-Fenton. Cada uno de ellos ofrece una forma distinta de producción de radicales hidroxilo. Incluso se utilizan combinaciones de dos o más métodos para producir un efecto sinérgico.

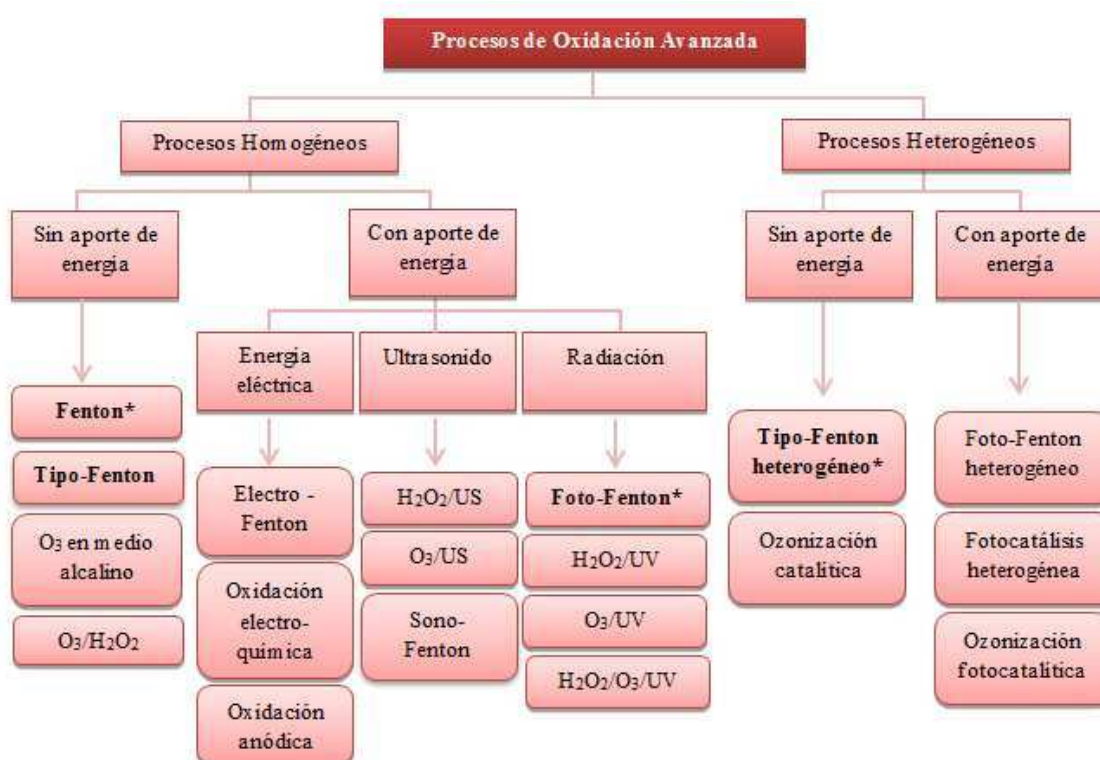


Figura 1.7 Clasificación de procesos de oxidación avanzada (adaptado de Poyatos y col., 2010 y Babuponnusami y Muthukumar, 2014). (*)Técnicas utilizadas en esta tesis.

1.5.1 Procesos Fenton y tipo-Fenton homogéneos

Entre los POAs, el proceso Fenton es muy atractivo debido a su simplicidad, sus condiciones de operación suaves o moderadas y el bajo costo, disponibilidad y poca toxicidad de sus reactivos. Los radicales hidroxilo en las reacciones Fenton son generados a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido, catalizada por iones ferrosos. Cuando la reacción de activación del H_2O_2 se lleva a cabo

por otros cationes, tales como Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} y Cu^{+2} en lugar de Fe^{+2} , el proceso es llamado “tipo-Fenton” (Pereira y col., 2012).

En comparación con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es relativamente barato, seguro, fácil de manejar, y no es persistente en el medio ambiente, ya que se descompone en agua y oxígeno. Del mismo modo, el hierro es comparativamente barato, seguro, abundante e inofensivo. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y las limitaciones de transferencia de masa entre fases no constituyen un problema por tratarse de un sistema homogéneo. Además, el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo (Bigda, 1995).

Los tratamientos Fenton y tipo-Fenton, llevados a cabo en las condiciones apropiadas de operación (temperatura, pH, concentración, estrategia de agregado del catalizador y oxidante, etc.) representan una técnica útil capaz de degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales en forma significativa. Según el caso, su aplicación puede oxidar la materia orgánica hasta un cierto nivel de toxicidad que permita la aplicación posterior de métodos convencionales (Gogate y Pandit, 2004), o incluso lograr la oxidación total a sustancias inocuas posibilitando su descarga segura sin requerir de un tratamiento posterior.

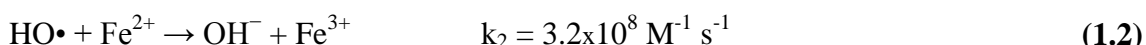
Si bien el reactivo Fenton ha demostrado ser un agente oxidante muy poderoso, determinadas especies muestran resistencia a la oxidación por este método. Entre ellas, se encuentran pequeños alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico). Estos últimos compuestos son muy importantes debido a que son típicos productos de oxidación intermedia de compuestos orgánicos más complejos (Bianco y col., 2011).

Entre las aplicaciones del proceso Fenton se incluyen el tratamiento de efluentes textiles, de la industria cosmética, de la industria farmacéutica, de la industria alimentaria, de plantas de celulosa, de la degradación del fenol, refinerías etc. (Bishop y col., 1968; Bigda, 1996; Lin y col., 2000; Martínez y col., 2003; Torrades y col., 2003; Burbano y col., 2005; Dantas y col., 2006; Caudó y col., 2007; Prasad y col., 2007; Bautista y col., 2008; Hasan y col., 2012).

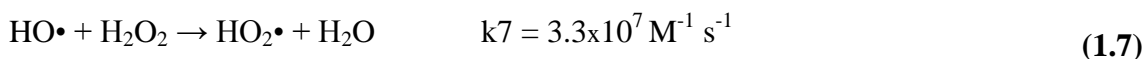
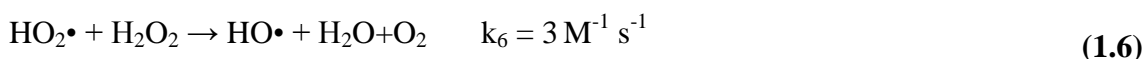
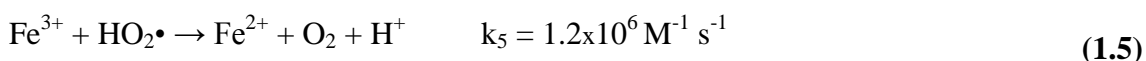
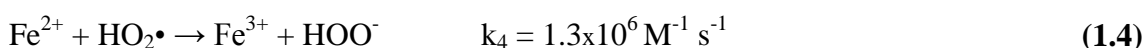
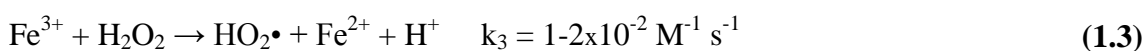
1.5.1.1 Mecanismo Fenton homogéneo

El complejo mecanismo del proceso Fenton ha sido presentado por varios autores. Se expone a continuación una representación del mismo basada en Neyens y Baeyens (2003), Pignatello y col. (2007) y Malato y col. (2009). En primer lugar, se muestran las reacciones que ocurren en ausencia de sustancias orgánicas. Luego se analizan las reacciones con compuestos orgánicos y por último, algunos posibles caminos de reacción que pueden tener lugar en presencia de oxígeno.

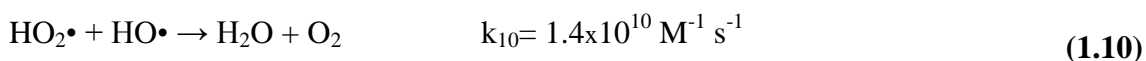
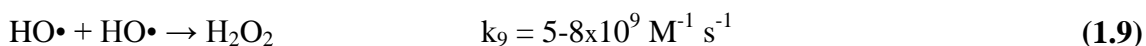
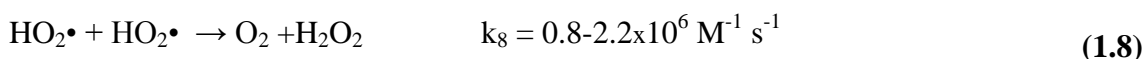
El ion ferroso (Fe^{2+}) inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 , dando como resultado la producción de radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$. La generación de estos radicales implica una compleja secuencia de reacciones en solución acuosa.



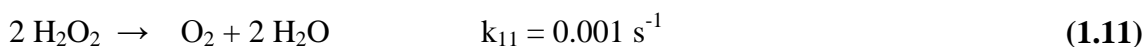
A su vez, los iones férricos formados pueden ser reducidos por peróxido de hidrógeno en exceso para formar nuevamente el ión ferroso, y más radicales, de acuerdo con la reacción (1.3). Esta reacción es llamada “Tipo-Fenton” y es la etapa limitante de la velocidad global. La reacción Tipo-Fenton permite la regeneración del Fe^{+2} , y además produce radicales hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), capaces de degradar moléculas orgánicas con un menor poder oxidante que los $\text{HO}\cdot$.



Este mecanismo de reacción en cadena se termina por la recombinación de radicales.



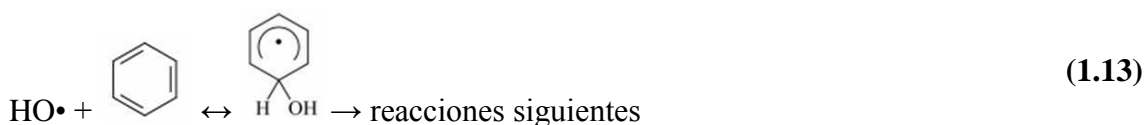
El estado de oxidación del hierro varía cíclicamente entre +2 y +3 y, en ausencia de cualquier otra sustancia oxidable la reacción neta es la conversión catalítica de H₂O₂ a oxígeno molecular y agua, según:



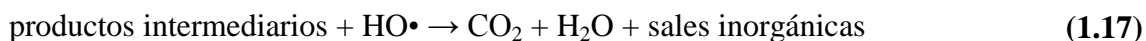
La reacción (1.11) ocurre en cierto grado incluso en presencia de contaminantes orgánicos, representando una utilización ineficiente del oxidante.

Las reacciones (1.1) a (1.10) presentadas demuestran que el proceso Fenton sigue un complejo mecanismo de reacción. La producción de radicales hidroxilo ocurre a partir de la reacción de iniciación (1.1). Sin embargo, las especies necesarias para la formación de HO•, también actúan como secuestrantes (“scavengers”) de los mismos: el Fe⁺² mediante la reacción (1.2) y el H₂O₂ según la reacción (1.7). Además, los radicales HO₂• generados también pueden ser scavengers de los radicales hidroxilo (reacción (1.10)), y hasta puede tener lugar el efecto auto-scavenger del propio HO• (1.9).

El radical hidroxilo es un oxidante fuerte con baja selectividad que puede oxidar rápidamente muchos compuestos orgánicos (RH) para producir radicales orgánicos (R•) (Lipczynska-Kochany y col, 1995; Du y col, 2007; Sun y col, 2007). El ataque inicial de los HO• puede ser por adición electrófila a enlaces C=C (reacción (1.12)) o a anillos aromáticos (reacción (1.13)), por transferencia electrónica (reacción (1.14)) o por abstracción de un átomo de H (reacción (1.15)).



Los radicales orgánicos formados son altamente reactivos y pueden seguir oxidándose hasta alcanzar, bajo condiciones de operación adecuadas, altas conversiones a CO₂, agua y sales inorgánicas (reacciones (1.16)-(1.17)).



Dependiendo del potencial de oxidación-reducción de los radicales orgánicos generados, pueden tener lugar las reacciones (1.18) a (1.22).



Cuando hay aire presente en el medio de reacción, los radicales orgánicos pueden reaccionar con el O₂ para formar peroxiradicales ROO• (reacción (1.23)), que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa (reacciones (1.24)-(1.25)) alcanzando en algunos casos la mineralización completa (1.26).



1.5.1.2 Condiciones de operación del proceso Fenton

Bianco y col. (2011) muestran que la eficiencia del tratamiento Fenton depende fuertemente del tipo de efluente o contaminante tratado y de las condiciones de operación utilizadas. Por ello, las variables de operación y las concentraciones necesarias para obtener altas eficiencias de degradación deben definirse para cada caso y en función de la carga orgánica presente. Los principales factores que influyen en la performance de los procesos Fenton son el pH, la temperatura, la naturaleza y las concentraciones de contaminante y catalizador, y la relación de concentraciones entre los reactivos. Además, se debe considerar la presencia de iones y especies orgánicas o inorgánicas, ya que pueden actuar como agentes complejantes del hierro o inhibidores de radicales.

El proceso Fenton homogéneo es fuertemente dependiente del pH. Un medio ácido favorece la descomposición del H₂O₂ y la formación de radicales hidroxilo (Pignatello y col., 2007; Malato y col., 2009). En general, un valor de pH cercano a 3 es el óptimo

para la degradación oxidativa de compuestos orgánicos. A pH mayores, la eficiencia del proceso disminuye debido a la formación de hidróxidos de hierro relativamente inactivos y a la precipitación del hierro en forma de hidróxido férrico (Babuponnusami y Muthukumar, 2014). La misma conlleva a la reducción de la concentración de hierro en solución disponible como catalizador y da como resultado la producción de un lodo indeseado. Por otra parte, el potencial de oxidación de los radicales hidroxilo decrece al aumentar el pH: para el par redox $\text{HO}\cdot / \text{H}_2\text{O}$ se han reportado valores de $E^0=2.59$ (V vs. NHE) a pH=0 y $E^0=1.64$ (V vs. NHE) a pH=14 (Bossmann y col., 1998). Si el pH es muy ácido la eficiencia del proceso también se ve perjudicada. Se favorece la formación de complejos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que reaccionan más lentamente con el H_2O_2 (Babuponnusami y Muthukumar, 2014), y se inhibe la regeneración del Fe^{+2} a partir de la reacción (1.3) entre Fe^{+3} y H_2O_2 (Bautista y col., 2008). Además, el peróxido de hidrógeno en presencia de altas concentraciones de H^+ se solvata formando el ion oxonio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, que es más estable que el H_2O_2 y por lo tanto, disminuye la reactividad con iones ferrosos perjudicando la formación de $\text{HO}\cdot$ (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

La temperatura de reacción es otro parámetro muy importante a tener en cuenta. Si bien un incremento en la temperatura beneficia la cinética del proceso, también favorece la descomposición del H_2O_2 para generar H_2O y O_2 (1.11), velocidad que se eleva alrededor de 2.2 veces cada 10°C en el rango comprendido entre 20 y 100°C (Bautista y col., 2008).

Las concentraciones de oxidante y catalizador son dos factores fundamentales en la eficiencia de la reacción Fenton. La dosis de H_2O_2 suele fijarse en función de la carga inicial de contaminante. Con frecuencia se utiliza una cantidad de peróxido de hidrógeno basada en la relación estequiométrica teórica necesaria para oxidar completamente el contaminante. Sin embargo, la respuesta de cada compuesto orgánico al proceso de oxidación es distinta. En general, cuando se usa el reactivo Fenton para la destrucción de compuestos solubles, se recomienda utilizar entre 2 y 10 veces la relación estequiométrica molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$ (Gogate y Pandit, 2004). Sin embargo, en la práctica la relación necesaria puede ser mucho mayor, ya que en muestras reales el compuesto a degradar suele estar acompañado por otras especies que pueden también oxidarse por los radicales $\text{HO}\cdot$, o actuar como inhibidores del proceso.

Distintos iones inorgánicos pueden estar presentes en el medio de reacción por ser agregados como reactivos, formar parte del propio efluente a tratar, o generarse durante la degradación de los compuestos orgánicos. Su presencia puede inhibir el proceso Fenton debido a: i) la formación de complejos insolubles con Fe(III), que conduce a una disminución del hierro en solución; ii) al efecto scavenger producido por las reacciones entre iones inorgánicos y radicales HO•, que pueden generar nuevos radicales inorgánicos menos reactivos; iii) la formación de complejos de coordinación con Fe(II) o Fe(III) que afectan la distribución y reactividad de las especies de hierro (De Laat y col., 2004; Pignatello y col., 2007).

Se ha reportado una reducción de la eficiencia del proceso Fenton debido a la presencia de iones fosfato. Estos iones forman complejos insolubles con el hierro en medio ácido o neutro haciendo que éste precipite, y además pueden actuar como secuestrantes de radicales hidroxilo (Pignatello y col., 2007). La inhibición por Br⁻ y Cl⁻, en cambio, no se debe a la precipitación del hierro ya que estos iones son ligandos relativamente débiles del Fe(III). El bromuro es un potente secuestrante de radicales hidroxilo (Zehavi and Rabani, 1972). El cloruro actúa como scavenger de HO• a partir de concentraciones 0.01 mol L⁻¹ Cl⁻ a pH=2.8 (Pignatello, 1992). La velocidad de oxidación en presencia de altas concentraciones de cloruros disminuye al generarse nuevas rutas de reacción para la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de hierro disuelto. Además, los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con estos iones creando radicales de cloro que son oxidantes más débiles y que pueden formar productos clorados como intermediarios de reacción indeseados (Pignatello y col., 2007).

Los iones sulfato y fluoruro son también inhibidores de la reacción Fenton aun formando complejos solubles con Fe y siendo débiles secuestrantes de HO•. Estos aniones reducen la reactividad del Fe(III) mediante la formación de compuestos de coordinación (Pignatello y col., 2007).

Por otra parte, los iones nitrato o perclorato no se complejan con Fe(II) ni Fe(III) en forma considerable, ni reaccionan con los radicales hidroxilo, por lo que no afectan la reacción Fenton (Pignatello y col., 2007).

El tratamiento Fenton presenta una importante limitación, especialmente cuando el objetivo de su aplicación es lograr la mineralización completa de los contaminantes orgánicos. Durante las reacciones de oxidación se forman ácidos carboxílicos, tales como ácidos fórmico, oxálico, acético, maléico y tartárico, como productos

intermediarios. Dado que éstos suelen ser refractarios a la oxidación por radicales HO•, no es posible, en muchos casos, superar un determinado nivel de mineralización (Burbano y col., 2005; Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009). Además, algunos ácidos carboxílicos y dicarboxílicos forman complejos estables con el Fe⁺³, dificultando la regeneración del Fe⁺² a través de la reacción tipo-Fenton (1.3) y reduciendo así la eficiencia del proceso (Guinea y col., 2009).

Estas limitaciones pueden ser parcialmente superadas al agregar radiación al sistema Fenton. El grado de remoción de ácidos carboxílicos mejora considerablemente utilizando procesos de oxidación avanzada foto-asistidos (Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009). Incluso, algunos complejos ferri-carboxilato son foto-activos y su presencia favorece la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos y mejora la eficiencia del tratamiento (Rodríguez y col., 2009).

1.5.2 Procesos Foto-Fenton

El tratamiento Foto-Fenton (FF) consiste básicamente en la adición de radiación UV/visible al proceso Fenton. La presencia de radiación promueve nuevos caminos de reacción que, principalmente tienen que ver con el aumento de la velocidad de producción de radicales HO• (Malato y col., 2007; Guinea y col., 2009; Muruganandham y col., 2014; Gogate y Pandit, 2004), sumado a la fotodegradación de ácidos carboxílicos refractarios a la oxidación por HO• (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Burbano y col., 2005; Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009). Este proceso permite aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos, alcanzar un mayor grado de mineralización y reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica ("en oscuridad"). A continuación se explican en detalle las reacciones involucradas.

- *Foto-reducción del ión férrico a ferroso*

El Fe³⁺ disuelto sufre foto-reducción a través de una transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y los complejos intermediarios generados se disocian, según la reacción (1.27), produciendo Fe²⁺ y otros productos. El ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el ión férrico (OH⁻, H₂O, HO₂⁻, Cl⁻, R-COO⁻, R-OH, R-NH₂, etc). Según cuál sea el ligando, el complejo férrico tiene diferentes

propiedades de absorción de luz, y la reacción (1.27) ocurre con diferentes rendimientos cuánticos, y a diferentes longitudes de onda.



Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en las ecuaciones (1.28) y (1.29) (Malato y col, 2009).



El pH es un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción Foto-Fenton, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos y en la especiación del hierro. En general, el proceso FF opera de manera eficiente a un pH de 2.8, debido a que la especie de hierro predominante en solución acuosa es el complejo más fotoactivo (FeOH^{2+}), y la precipitación de hierro aún no tiene lugar (Malato y col, 2009; Vedrenne y col., 2012). En estas condiciones, la reacción (1.29) contribuye directamente a la producción de radicales $\text{HO}\cdot$ y favorece la velocidad de regeneración del Fe^{2+} (etapa limitante del proceso Fenton), el cual en presencia de H_2O_2 , también genera $\text{HO}\cdot$ (1.1). La Figura 1.8 resume esquemáticamente el mecanismo del proceso, comenzando con la foto-reducción de los complejos disueltos de Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguida por la reacción Fenton y la subsecuente oxidación de los compuestos orgánicos. Los $\text{HO}\cdot$ adicionales generados en la fotólisis de los complejos férricos también participan en la reacción de oxidación. Al igual que en otros procesos de oxidación avanzada, tienen lugar las reacciones de terminación por recombinación de radicales, y el efecto scavenger del H_2O_2 en exceso (Gogate y Pandit, 2004).

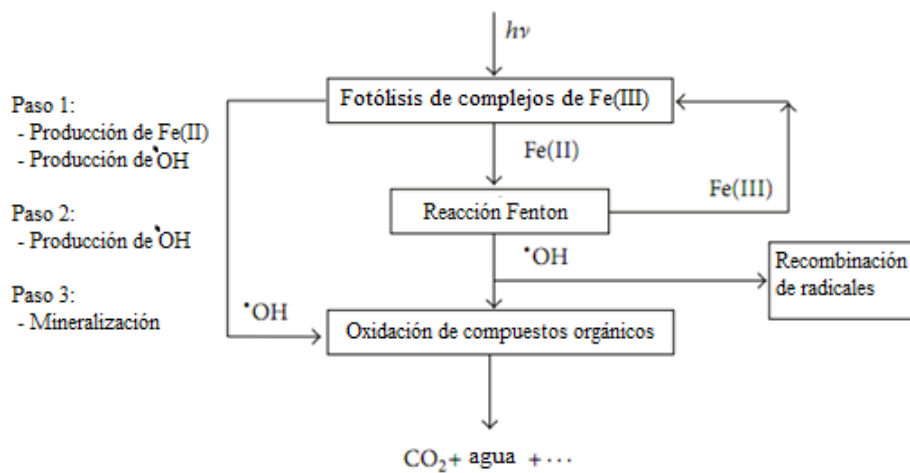


Figura 1.8 Estructura del mecanismo de reacción del proceso foto-Fenton (Gogate y Pandit, 2004)

- *Fotólisis del peróxido de hidrógeno*

La fotólisis directa del H₂O₂ (reacción (1.30)) también puede contribuir a la producción de radicales HO•.



En general, el aporte de esta reacción a la foto-degradación de compuestos orgánicos suele ser bajo debido a que la capacidad de absorción del H₂O₂ es considerablemente menor que la de los complejos de hierro (Pignatello y col., 2007; Babuponnusami y Muthukumar, 2014). Sin embargo, la reacción (1.30) puede representar una importante vía de producción de radicales en casos de bajas concentraciones de hierro y/o muy altas concentraciones de H₂O₂ (Pignatello y col., 2007). La relevancia de la fotólisis del peróxido de hidrógeno también reside en que constituye un mecanismo adicional para la eliminación del peróxido de hidrógeno residual (no consumido durante el tratamiento), más rápido que la reacción (1.11). Gracias a ello, el H₂O₂ es considerado un reactivo inocuo o “limpio”.

- *Fotodecarboxilación de complejos de carboxilatos férricos*

Como se ha mencionado, además de aumentar la velocidad de degradación de compuestos orgánicos, el proceso FF permite alcanzar niveles de mineralización mayores que el tratamiento Fenton. Esto se debe a que, si bien los ácidos carboxílicos generados como productos intermediarios de oxidación suelen ser altamente recalcitrantes a la oxidación por HO•; estos forman complejos solubles con el Fe³⁺, que son fotoactivos y sufren fotodecarboxilación de los ligandos orgánicos de acuerdo a:



El radical R• formado puede reaccionar con oxígeno y seguir degradándose, mientras que los iones ferrosos participan en la producción de HO• al reaccionar con H₂O₂ (reacción (1.1)) (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009).

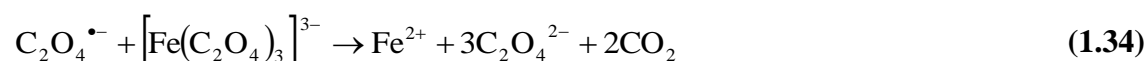
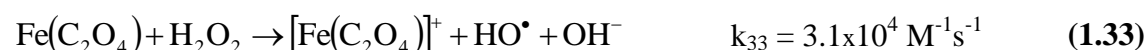
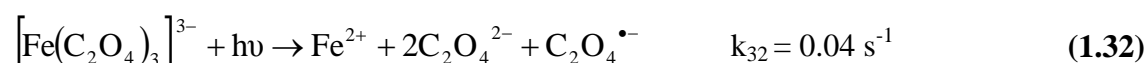
En general, la aplicación del proceso FF permite reducir, en relación al Fenton, las concentraciones de H₂O₂ y de Fe²⁺ a utilizar para un determinado tratamiento. Esto se debe, principalmente, a la aparición de una vía adicional de regeneración de Fe²⁺, la cual está promovida por radiación según las reacciones (1.28) y (1.29) y es más rápida que la reacción con H₂O₂ (1.1) (Gogate y Pandit, 2004). Vale la pena destacar que esta

técnica requiere un consumo de energía, que no es necesario en el proceso Fenton. En algunos casos, los requerimientos energéticos hacen que su costo al usar luz artificial sea demasiado elevado para aplicaciones prácticas. Sin embargo, el proceso foto-Fenton puede ser promovido por fotones de baja energía en la región UV-Visible del espectro. Es decir, es posible llevarlo a cabo aprovechando la radiación solar, convirtiéndolo en un proceso potencialmente de bajo costo (Monteagudo y col., 2008; Malato y col., 2007).

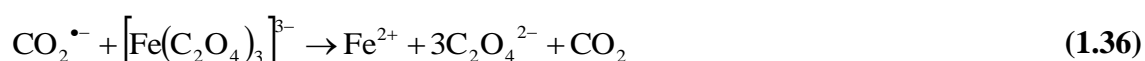
1.5.2.1 Proceso Foto-Fenton mediado por oxalato

La intensificación del proceso Foto-Fenton es posible mediante el uso de complejos de Fe^{3+} con policarboxilatos tales como oxalato, citrato o malonato (Zuo y Hoigne, 1992; Faust y Zepp, 1993; Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Malato y col., 2009; Wu y col., 2014; Hernández-Rodríguez y col., 2014). Si bien los policarboxilatos adicionados incrementan la carga orgánica del efluente, los complejos que forman con el Fe^{3+} son foto-d Descarboxilados al ser expuestos a radiación. El ferrioxalato ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$) es el más conocido y estudiado ya que, gracias a su elevado y bien definido rendimiento cuántico, ha sido ampliamente utilizado como actinómetro químico para la medición de intensidad de radiación (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Malato y col., 2009).

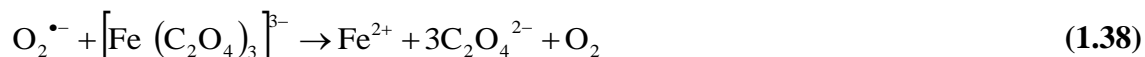
El $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ posee rendimientos cuánticos mucho mayores que los complejos con agua, razón por la cual su presencia aumenta la velocidad de fotólisis del Fe^{+3} (comparar velocidades de las reacciones (1.29) y (1.32)). Se acelera la tasa de regeneración de iones ferrosos (reacciones (1.32) y (1.34)) incrementándose, en consecuencia, la producción de radicales $\text{HO}\cdot$ (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Malato y col., 2009; Cheng y col., 2011). Además, aparece un mecanismo alternativo (reacción (1.33)), más rápido que la reacción (1.1), para la generación de radicales a partir de los reactivos Fenton (Arslan y col., 2000; Vedrenne et al, 2012).



Los radicales $C_2O_4^{\bullet-}$ generados, además de consumirse mediante la reacción (1.34), pueden ser descarboxilados para formar radicales del anión dióxido de carbono ($CO_2^{\bullet-}$) a través de la reacción (1.35). Estos últimos, a su vez, tienen la posibilidad de reaccionar con ferrioxalato (1.36), contribuyendo a la regeneración del Fe^{2+} , o con oxígeno disuelto (1.37). En presencia de concentraciones de ferrioxalato relativamente bajas prevalece la reacción con oxígeno, en la que se producen radicales del anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$).



Los radicales $O_2^{\bullet-}$ pueden ser oxidados por el ferrioxalato para formar nuevamente O_2 (reacción (1.38)), o bien ser reducidos a H_2O_2 al reaccionar con Fe^{2+} (reacción (1.39)). El H_2O_2 formado contribuye a la producción de radicales hidroxilo (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Cheng y col., 2011), y la velocidad de formación del mismo aumenta con la intensidad de radiación y las concentraciones de oxalato y de Fe^{3+} (Zuo y Hoigne, 1992).



El uso de agentes complejantes como el ácido oxálico presenta aún más ventajas sobre el proceso FF. La alta estabilidad de los complejos ferrioxalato permite reducir, o incluso inhibir, la formación de complejos entre los iones férricos y componentes orgánicos e/o inorgánicos presentes en los efluentes a tratar, evitando su posible precipitación y favoreciendo la oxidación de dichos contaminantes (Riga y col., 2007; Malato y col., 2009). Además, en presencia de ferrioxalato, la precipitación de hierro disuelto no ocurre hasta valores de pH cercanos al neutro (5-6) (Malato et al 2009; Vedrenne et al, 2012), reduciendo los costos generados por el consumo de ácidos y bases. Por otro lado, el ferrioxalato es un complejo fotosensible capaz de ampliar el intervalo de absorción a longitudes de onda de hasta 500 nm (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Hislop Y Bolton, 1999; Malato y col., 2009), convirtiendo al FF/Ferrioxalato en una técnica atractiva que aprovecha la radiación solar de manera más eficiente.

El resultado neto es que, en presencia de oxalato, la reacción foto-Fenton es intrínsecamente más eficiente, en algunos casos permite utilizar un rango más amplio de pHs, es inducida por un intervalo más amplio de longitudes de onda, y resulta en la mineralización del ion oxalato. Sin embargo, para cada caso, deben evaluarse los beneficios obtenidos en relación al costo adicional asociado a la adición del oxalato, dado que el mismo no actúa como catalizador, sino como un reactivo que se consume por reacción (Malato y col., 2009).

1.5.3 Procesos Tipo-Fenton heterogéneo

Si bien los procesos homogéneos descritos presentan importantes ventajas para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución acuosa, su aplicación puede traer aparejados ciertos inconvenientes. Algunos de ellos son: i) un limitado rango de pH dentro del cual son eficientes; ii) la formación de complejos entre iones de hierro y materia orgánica, productos de reacción e/o iones inorgánicos, que conlleva a una disminución de la velocidad de reacción y de la eficiencia en el consumo de H_2O_2 ; iii) la generación de lodos que deben ser correctamente eliminados o tratados; iv) un elevado consumo de H_2O_2 ; v) la necesidad de remoción del catalizador del sistema antes de ser descargado, agregando etapas adicionales al tratamiento. Estas desventajas generan limitaciones en la aplicación de los procesos Fenton homogéneos e incrementan notablemente sus costos (Kuznetsova y col., 2004; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Soon y Hameed, 2011).

El desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos “tipo-Fenton” heterogéneos surge como una interesante alternativa. Los sistemas catalíticos sólidos suelen ser eficientes en un rango de pH más amplio; los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar de los productos líquidos, son reutilizables, no son corrosivos, suelen ser materiales “amigables” para el medio ambiente; y la liberación de fase activa a solución es limitada, al encontrarse inmovilizada sobre un soporte (Pignatello y col., 2007; Soon y Hameed, 2011).

En fase homogénea, el proceso Fenton sólo depende de la naturaleza de las interacciones entre las especies reactivas, de la concentración de las mismas, y de los compuestos orgánicos que son degradados. En fase heterogénea, debe considerarse que, para que la reacción ocurra sobre los sitios activos del catalizador, es necesario que los

reactivos alcancen dichos sitios. Por esto, la velocidad de degradación puede estar limitada por resistencias a la transferencia de masa relacionadas con el transporte hacia la superficie del catalizador, difusión dentro de la matriz que contiene los sitios activos, adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie del sólido, y la posterior desorción de los productos formados, liberando los sitios activos que ocupaban (Soon y Hameed, 2011).

Los requerimientos generalmente deseados para los catalizadores heterogéneos en el proceso Fenton son: alta actividad y eficiencia en la remoción de contaminantes y descomposición de H_2O_2 , lixiviado mínimo de la fase activa, estabilidad durante largos períodos de aplicación y efectividad en amplios rangos de pH y temperatura. Por lo tanto debe tenerse en cuenta, no sólo la masa de catalizador, las concentraciones de oxidante, de compuestos orgánicos e inorgánicos y las condiciones de operación (pH, temperatura, etc.), sino también las características de la fase sólida heterogénea. La porosidad, densidad, volumen de poros, distribución de tamaño de poros y el área superficial constituyen factores fundamentales que deben ser tomados en consideración ya que pueden afectar significativamente la cinética de degradación, la eficiencia y la estabilidad en las reacciones tipo-Fenton.

1.5.3.1 Catalizadores tipo-Fenton heterogéneo

Para los procesos de oxidación tipo Fenton heterogéneo, se han investigado metales de transición, fundamentalmente Fe y en menor medida Cu, Co y Mn, inmovilizados sobre distintos soportes, como zeolitas, arcillas, sílice, carbón activado, alúmina, entre otros (Cuzzola y col., 2002; Feng y col., 2004, Kusic y col., 2006; Ramirez y col., 2007; Navalon y col., 2010; Rodriguez y col., 2010; Soon y Hameed, 2011; Duarte y col., 2012). La amplia disponibilidad de hierro en las rocas y en los suelos agrícolas en forma de óxidos y oxihidróxidos de hierro (Acevedo-Sandoval y col. 2004) ha estimulado el interés de los investigadores por el uso de estos compuestos como alternativa a los catalizadores formados por una fase activa de hierro inmovilizada sobre un soporte.

Se conocen 16 compuestos químicos formados por hierro y oxígeno, considerando óxidos y oxihidróxidos (Rahman y col., 2011), que incluyen compuestos sintéticos y naturales. Los óxidos son FeO (wustita), α - Fe_2O_3 (hematita), β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 (maghemita), ϵ - Fe_2O_3 y Fe_3O_4 (magnetita). Del mismo modo, entre los oxihidróxidos

más conocidos se encuentran α -FeOOH (goetita), γ -FeOOH (lepidocrocita) y $\text{FeOOH}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (ferrihidrita). Los nombres presentados indican la forma en que se conoce a los compuestos en su estado natural, como minerales.

Algunos de estos compuestos han demostrado ser catalizadores activos en la oxidación tipo-Fenton de contaminantes orgánicos (Chou y Huang, 1999; Kwan and Voelker, 2002, 2003; Baldrian y col., 2006; Costa y col., 2008; Garrido-Ramírez y col., 2010; Ortiz de la Plata, 2010; Araujo y col., 2011; Soon y Hameed, 2011; Liang y col., 2012; Pouran y col., 2014; entre otros). Su actividad catalítica depende del área superficial del sólido, el tamaño/volumen de poros, la estructura cristalina, la carga de catalizador, la concentración de H_2O_2 , las características del contaminante, el pH y la cantidad y tipo de hierro presente en el catalizador (Huang y col, 2001; Xue et al., 2009; Garrido-Ramírez et al., 2010; Wang y col., 2011; Minella y col., 2014).

En su gran mayoría, los óxidos y oxihidróxidos de hierro están formados por iones férricos. Del mismo modo que en fase homogénea, la reacción heterogénea de reducción del Fe^{3+} con H_2O_2 , para producir el Fe^{2+} que permite generar radicales $\text{HO}\cdot$ (1.3), es lenta. Es por esto que, así como en el caso homogéneo, también en fase heterogénea se ha evaluado la posibilidad de promover la formación de radicales mediante radiación, aunque implique mayores costos operativos debido al consumo energético y requiera que el catalizador se encuentre accesible para la incidencia de la radiación (Garrido-Ramírez y col., 2010; Liu y col., 2010; Minella y col., 2014; Pouran y col., 2014). Alternativamente, con el objetivo de evitar las desventajas del proceso foto-asistido, se ha propuesto el uso de compuestos que contengan en su estructura iones ferrosos además de los férricos: compuestos de hierro de valencia mixta (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Dentro de los materiales que cumplen con estas características, los más estudiados pertenecen al grupo de los óxidos-hidróxidos. En este sentido, se presenta en la Tabla 1.1 un resumen de resultados obtenidos en trabajos que estudian el uso de óxidos e hidróxidos de hierro de valencia mixta para el tratamiento de contaminantes orgánicos mediante la oxidación tipo-Fenton.

La actividad catalítica de estos materiales de valencia mixta parece estar íntimamente ligada al contenido de Fe^{2+} y a la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ presente en el sólido. La importancia del contenido de Fe^{2+} estructural en la velocidad de descomposición del H_2O_2 , y consecuente producción de radicales $\text{HO}\cdot$ en estos catalizadores, ha sido estudiada por varios autores (Matta y col., 2008; Xue y col., 2009; Hanna y col., 2010;

Rusevova y col., 2012; Minella y col., 2014). Se observa en general que un mayor contenido de Fe^{2+} favorece la velocidad de consumo de oxidante. Sin embargo, se ha reportado para la oxidación de fenol con magnetita (Rusevova y col., 2012), que un aumento del contenido de Fe^{2+} por encima de la cantidad estequiométrica propia de la magnetita no beneficia considerablemente la degradación del contaminante sino que promueve la ineficiente descomposición del H_2O_2 mediante reacciones scavenger.

A partir de la revisión bibliográfica realizada (ver Tabla 1.1), se encuentra que el compuesto de valencia mixta más estudiado es el óxido Fe_3O_4 , que contiene Fe^{2+} y Fe^{3+} en una relación molar 1:2. Además de contener en su estructura al ión ferroso, este material presenta otras características que lo hacen interesante desde el punto de vista catalítico para el proceso tipo-Fenton. La estructura de la magnetita es una espinela inversa ($[\text{Fe}^{+3}]_{\text{tet}}[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$), donde el catión divalente Fe^{+2} se encuentra en los huecos octaédricos, mientras que el catión trivalente Fe^{+3} se acomoda en los huecos tetraédricos y octaédricos. La capacidad de los huecos octaédricos para acomodar tanto al Fe^{2+} como al Fe^{3+} , permite que el ión ferroso pueda en forma reversible oxidarse y ser recuperado por una reducción dentro de la misma estructura (Costa y col., 2008; Rusevova y col., 2012; Pouran y col., 2014). Por otra parte, la magnetita posee propiedades magnéticas que permiten su fácil y completa remoción por separación magnética (Minella y col., 2014; Pouran y col., 2014). Es un material que puede sintetizarse por diferentes métodos, y además se encuentra presente en la naturaleza en forma de mineral, razón por la cual su utilización como catalizador puede ser una alternativa de tratamiento de bajo costo.

La magnetita ha demostrado ser un catalizador activo para la degradación de distintos contaminantes orgánicos mediante el proceso oxidativo tipo-Fenton, presentando además valores de lixiviado de hierro durante el tratamiento relativamente bajos (Tabla 1.1). Sin embargo, las condiciones de operación y la relación de reactivos a usar en el tratamiento de cada contaminante deben ser estudiadas ya que, en determinadas condiciones, dependiendo del compuesto a oxidar y de las características del material (especialmente la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y el contenido de Fe^{2+} accesible a los reactivos), las velocidades de degradación logradas pueden ser demasiado bajas (Rusevova y col., 2012; Minella y col., 2014). En general, se ha demostrado que algunos compuestos como el catecol o la hidroquinona favorecen la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y mejoran la degradación del contaminante orgánico. Minella y col. (2014) reportaron que el

agregado inicial de hidroquinona, que es un producto intermediario de reacción formado durante la oxidación del fenol, mejora significativamente los resultados de degradación de fenol con magnetita en la oscuridad (ver Tabla 1.1). Otras estrategias, como la sustitución iso-estructural del hierro por diferentes metales de transición, o la modificación de parte de la superficie de Fe_3O_4 por reducción controlada (para formar $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$), han sido aplicadas exitosamente con el objetivo de modificar las propiedades físico-químicas de la magnetita y obtener sistemas catalíticos más activos (Costa y col., 2008; Liang y col., 2012; Pouran y col., 2014).

Sin embargo, una importante desventaja de la magnetita es que, en las condiciones de operación habitualmente utilizadas en los procesos de oxidación tipo-Fenton, el Fe^{2+} presente en su estructura es oxidado a Fe^{3+} , convirtiéndola gradualmente en maghemita (caracterizada por una estructura espinela inversa que sólo contiene Fe^{3+}), y por ende generando su progresiva “desactivación” (Zhang y col., 2010; Rusevova y col., 2012). Además, se ha reportado un efecto de pasivación paulatina de la magnetita luego de repetidos ciclos de oxidación de fenol, probablemente causada por la interacción del hierro superficial con los intermediarios de reacción (Rusevova y col., 2012).

La actividad del llamado “Green rust $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ” (GR) u óxido verde como catalizador tipo-Fenton para remoción de algunos compuestos orgánicos ha sido también estudiada (Matta y col., 2008; Kone y col., 2009; Hanna y col., 2010). Los GRs son compuestos mixtos formados por hidróxidos férrico y ferroso que poseen una estructura en la que se alternan capas de hidróxido cargadas positivamente con capas de aniones hidratados. Su fórmula química general puede escribirse como $[\text{Fe}_{(1-x)}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [\frac{x}{n}\text{A}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, donde A^{n-} son los aniones intercalados ($\text{A}^{n-} = \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \dots$) y x es la fracción molar de Fe^{3+} (Kone y col., 2009; Hanna y col., 2010). En comparación con la magnetita “estequiométrica” ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), el óxido verde contiene aproximadamente el doble de especies Fe^{2+} (“ x ” generalmente está comprendida entre 0.25 y 0.33) (Hansen, 2001). El GR puede encontrarse como un producto de corrosión natural del hierro metálico y como un mineral en suelos hidromórficos. Además, puede ser sintetizado en el laboratorio por oxidación parcial de Fe^{2+} o por co-precipitación de sales de Fe^{2+} y de Fe^{3+} en solución acuosa (Génin y col., 1998; Hansen, 2001; Hanna y col., 2010).

Si bien el uso de GRs en la oxidación de compuestos orgánicos no ha sido tan investigado como el de la magnetita, su actividad en la degradación de fenol por

ejemplo, es considerablemente mayor (ver en la Tabla 1.1 los resultados de Hanna y col. (2010) y Rusevova y col. (2012)). No obstante, el análisis por difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR sugiere que la oxidación de GR con H₂O₂ conduce a la formación de óxidos/oxihidróxidos de Fe³⁺; dependiendo del tipo de GR usado se encuentran lepidocrocita, ferroxihita (δ -FeOOH) y/o goethita (α -FeOOH) (Matta y col., 2008; Kone y col., 2009; Hanna y col., 2010). Este fenómeno conduce a la pérdida de actividad catalítica del material, al reducirse el contenido de iones ferrosos presentes (Soon y Hameed, 2011).

Tabla 1.1 Estudios de procesos de oxidación tipo-Fenton catalizados por óxidos o hidróxidos de hierro de valencia mixta.

Catalizador	Contaminante	Condiciones	Resultados	Leaching	Referencia
Magnetita (Fe ₃ O ₄) S1: sintetizada a partir de ferrihidrita S2: sintetizada a partir de lepidocrocita S3: comercial (Prolabo) S4: comercial (Aldrich)	Fenol	pH= 3 fenol=0.1 mM H ₂ O ₂ =1mM Fe ₃ O ₄ = 0.2 g L ⁻¹ hidroquinona (HQ)*=50μM *si corresponde	En oscuridad no hay un nivel de degradación apreciable. <i>Degradación de fenol en 4 hs sin HQ / (con HQ):</i> S1= 0% / (14%) S2= 16% / (92%) S3= 0% / (100%) S4= 12% / (8%)	<i>Fe total en solución a las 4 hs:</i> S1= 0.60 ppm Fe S2= 0.20 ppm Fe S3= 1.75 ppm Fe S4= 0.25 ppm Fe	Minella y col., 2014
Nano-partículas de : C1: óxido de Fe(II,III) comercial (maghemita con Fe(II)) C2: magnetita sintetizada ("estequiométrica") C3: óxido de Fe(II,III) comercial reducido con NaBH ₄ (magnetita con Fe(II) sobre-estequiométrico)	Fenol	T=22 ± 2°C pH=7.0 ± 0.3 fenol=0.27mM H ₂ O ₂ =147mM catalizador=3 g L ⁻¹	<i>Degradación de fenol en 6 hs/24 hs:</i> C1= 35% / 65% C2= 30% / 55% C3= 15% /40%	< 0.01 mg L ⁻¹ (medido para C1)	Rusevova y col., 2012
C1: Fe ₃ O ₄ (magnetita) C2: Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ (preparado por reducción con H ₂ a 400°C por 2hs.)	Methylene Blue (MB)	T=25 ± 1 °C pH=6 ± 0.2 MB= 100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ =0.3 mol L ⁻¹ catalizador= 3 g L ⁻¹	<i>Decoloración:</i> C1= 10% (120 min) C2= 85% (90min) <i>Conversión TOC:</i> C1= 25% (120 min) C2= 75% (120min)	No reporta	Costa y col., 2008

M0: Fe ₃ O ₄ sintética		T=25 °C	Decoloración en 180 min:	No reporta valores de Fe en solución	
Magnetita natural con % de titanomagnetita (T):		pH=3	M0 = 72%	Verifica aporte homogéneo con ensayos usando el filtrado resultante de reacción	Liang y col., 2010
M1: Fe ₃ O ₄ (66% T)	Acid Orange II (AOII)	AOII= 0.2mM	M1 = 89%	heterogénea con AOII y H ₂ O ₂ :	
M2: Fe ₃ O ₄ (72% T)		H ₂ O ₂ =10mM	M2 = 94%	<10% de decoloración homogénea	
M3: Fe ₃ O ₄ (76% T)		catalizador= 1 g L ⁻¹	M3 = 98% (30% consumo de TOC en 180 min)		
<i>Colorantes:</i>			<i>Decoloración/(Adsorción) en 24 hs:</i>		
	Bromophenol Blue (BB)		BB = 99% (9%)		
	Chicago Sky Blue (CSB)		CSB = 98% (10%) / 90% decoloración en 2 hs		
	CuPhthalocyanine (CP)	T= 30°C	CP = 92% (18%)		
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Eosin Yellowish (EY)	pH=6.5	EY = 85% (15%)	< 0.5 mg L ⁻¹ (medido para CSB)	Baldrian y col., 2006
	Evans Blue (EB)	colorante = 50 mg L ⁻¹	EB = 99% (18%)		
	Naphthol Blue Black (NBB)	H ₂ O ₂ = 100 mM	NBB = 93% (16%)		
	Phenol Red (PR)	Fe ₃ O ₄ = 25 g L ⁻¹	PR = 81% (0%)		
	Poly B-411 (PB-411)		PB-411 = 38% (0%)		
	Reactive Orange 16 (RO16)		RO16 = 77% (6%)		

<p>Cr 0: Fe₃O₄ Cr 0.18: Fe_{2.82}Cr_{0.18}O₄ Cr 0.33: Fe_{2.67}Cr_{0.33}O₄ Cr 0.47: Fe_{2.53}Cr_{0.47}O₄ Cr 0.67: Fe_{2.33}Cr_{0.67}O₄</p>	Methylene Blue (MB)	<p>T=25 °C pH=7 MB= 0.2 mM H₂O₂=80mM catalizador= 1 g L⁻¹</p>	<p><i>Decoloración en 200 min:</i> Cr0= despreciable Cr0.18= 40.7% Cr0.33= 71.3% Cr0.47= 87.0% Cr0.67= 95.2%</p>	< 0.5 mg L ⁻¹	Liang y col., 2012
	Acid Orange II (AOII)	<p>T=25 °C pH=7 AOII= 0.2 mM H₂O₂=80mM catalizador= 1 g L⁻¹</p>	<p><i>Decoloración en 200 min:</i> Cr0= despreciable Cr0.18= 48.6% Cr0.33= 81.6% Cr0.47= 86.4% Cr0.67= 89.6%</p>		
Green rust (óxido verde) sintético (GR)	Fenol	<p>T= 20 ± 2°C pH=7.0 fenol = 0.5 mM H₂O₂ = 30 mM GR(X⁻²⁻)= 1 g L⁻¹</p>	<p><i>Degradación de fenol en 2hs:</i> con GR(Cl⁻)= 100% con GR(SO₄²⁻)= 100% con GR(CO₃²⁻)= 70%</p>	No detectan leaching de Fe	Hanna y col., 2010
			<p><i>% TOC 24hs:</i> con GR(Cl⁻)=38% con GR(SO₄²⁻)= 28% con GR(CO₃²⁻)= 20%</p>		

Óxido verde hidroxisulfato (GR(SO ₄ ²⁻))	Methyl Red (MR)	pH=7.0 MR= 0.22 mM H ₂ O ₂ = 195.8 mM (GRSO ₄ ²⁻)= no informado condiciones anóxicas	*Adsorción de MR despreciable *MR+(GRSO ₄ ²⁻)+H ₂ O ₂ (120min): 40% decolorización sin reducción de TOC *I°: MR+(GRSO ₄ ²⁻) (60min): 100% decolorización por <i>reducción de MR</i> sin reducción de TOC 2°: MR+(GRSO ₄ ²⁻)+H ₂ O ₂ (60min): <i>oxidación de</i> <i>intermediarios</i> 87% consumo TOC Luego, en 120 min(I°+2°): 100% decoloración y 87% mineralización	No detectan leaching de Fe	Kone y col., 2009
Cloruro de óxido verde (GR(Cl ⁻)) / magnetita	Fenol	T=22 ± 2°C pH=7.0 fenol = 0.53 mM H ₂ O ₂ = 155 mM GR(Cl ⁻)= 5-10 g L ⁻¹ Fe ₃ O ₄ = 5 g L ⁻¹	→ con GR(Cl ⁻): 100% de degradación de fenol en 1 min → con Fe ₃ O ₄ : 10% degradación de fenol en 60 min Consumo de TOC en 24hs: con 5 g L ⁻¹ de GR(Cl ⁻) = 52% con 10 g L ⁻¹ de GR(Cl ⁻) = 62%	< 0.02 μM	Matta y col., 2008

Esta revisión indica que la aplicación de catalizadores basados en compuestos de Fe de valencia mixta representa una opción conveniente en el tratamiento tipo-Fenton de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Como alternativa al grupo de óxidos e hidróxidos de hierro ya conocidos, surge el interés por el azul de Prusia o Prussian blue (PB). Liu y col. (2010) mostraron que la mezcla de PB coloidal y peróxido de hidrógeno puede funcionar como un reactivo foto-Fenton heterogéneo. Zhang y col. (2010) sintetizaron nano-partículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recubiertas con distintos contenidos de azul de Prusia (PBMNPs), y estudiaron su actividad catalítica en la oscuridad y en presencia de H_2O_2 utilizándolas en la degradación del 3,3',5,5'- tetrametilbencidina (TMB). La actividad catalítica de las PBMNPs aumenta con el contenido de PB, y resulta ser tres órdenes de magnitud mayor que la obtenida al usar nano-partículas de magnetita de tamaño similar. En base a estos resultados, Wang y col. (2011) también investigaron la actividad de nano-partículas de PB sintetizadas in situ sobre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PBMNPs) en el proceso de oxidación tipo-Fenton, pero aplicado a la degradación del colorante azul de metileno (MB). Comprobaron que la actividad catalítica de las PBMNPs es mucho mayor que la de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100% vs. 7% de remoción de azul de metileno en 120 minutos), atribuyéndose esta significativa mejora a la presencia de iones ferrosos en la superficie de las PBMNPs. Los autores también reportaron la reducción de 35 y 53.6% de COD y DQO respectivamente luego de 120 minutos de reacción a 25°C y $\text{pH}=5.5\text{-}6.0$ con $\text{MB}=20\text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.4\text{ mol L}^{-1}$ y $\text{PBMNPs}=0.3\text{ g L}^{-1}$. Vale la pena destacar que este catalizador de azul de Prusia resultó ser estable en la decoloración del MB, alcanzando un 90% de remoción de color luego de ser utilizado durante 5 ciclos de 120 minutos cada uno. La actividad catalítica y la estabilidad del azul de Prusia lo convierten en una fase activa de potencial importancia e interés en la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno.

Los trabajos consultados que utilizan al PB como catalizador, lo sintetizan como nano-partículas y lo utilizan generalmente sin soporte. Los catalizadores formados por nano-partículas (1-100 nm) presentan algunas ventajas adicionales desde el punto de vista de su actividad catalítica. Poseen altas áreas superficiales que permiten acelerar la velocidad de reacción en el proceso tipo-Fenton y suelen ser muy reactivos debido a que los sitios activos están situados en la superficie. Gracias a ello tienen una baja resistencia a la transferencia de masa, y son accesibles para las moléculas reactivas. Esto es muy favorable, especialmente en el tratamiento de contaminantes con moléculas

grandes, tales como los colorantes y los productos farmacéuticos, cuyas velocidades de degradación suelen estar limitadas por la difusión a través de los catalizadores microporosos (Garrido-Ramírez y col., 2010; Rusevova y col., 2012; Xu y col., 2012; Minella y col., 2014).

1.5.3.1.1 Azul de Prusia (PB)

El Azul de Prusia es un compuesto formado por especies de hierro de valencia mixta: Fe^{2+} y Fe^{3+} (unidas por iones cianuro), que posee un característico color azul intenso que da origen a su nombre coloquial. Gracias a su intenso color azul, el PB surgió como pigmento para pinturas y tintas, y como colorante para la tintura de textiles (Kirby y Saunders, 2004; Kraft y GmbH, 2008). En un comienzo se creía que el azul de Prusia sólo podía ser producido a partir de hierro (III) y hexacianoferrato (II), mientras que la combinación de hierro (II) con hexacianoferrato (III) daba como resultados el azul de Turnbull. Sin embargo, numerosos estudios espectrales Mossbauer e IR han demostrado que, independientemente de la combinación usada, el producto final resulta siempre ser hexacianoferrato (II) de hierro (III) (azul de Prusia, ferrocianuro férrico, ferrocianuro de hierro (III) o hexacianoferrato férrico) (Robin y Day, 1967; Buser y col., 1977; Reguera y col., 1999).

Experimentos de difracción de rayos X y neutrones revelan que el PB se ordena en una red cúbica (Figura 1.9), en la que los iones cianuro actúan como puentes vinculando los dos cationes de hierro estructuralmente distintos con coordinación octaédrica. Las terminales carbono de los aniones cianuro coordinan los Fe^{2+} , mientras que los Fe^{3+} se encuentran coordinados por las terminales nitrógeno. (Schrolz y col., 2001; Liu y col., 2010).

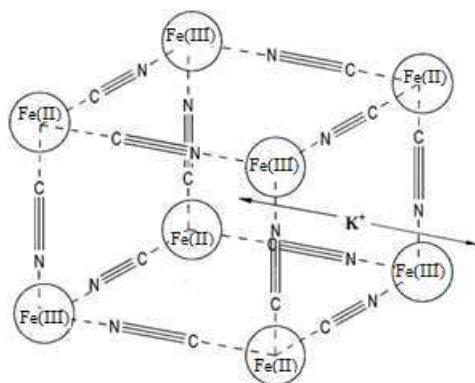


Figura 1.9 Estructura del azul de Prusia (adaptado de Schrolz y col., 2001)

La constante de red de la celda unitaria del PB es 10.20 Å y el canal formado por la red tiene un diámetro de 3.2 Å. Los canales atraviesan al sólido y conectan huecos, confiriéndole al azul de Prusia una estructura porosa similar a la de las zeolitas. Los huecos contienen cationes parcialmente hidratados, que pueden ser iones de hierro (III) o iones de metales alcalinos, como por ejemplo el potasio (según cuál sea la sal precursora usada). El catión predominante en la estructura del PB depende de la relación de reactivos usada en la síntesis.

Los métodos modernos para la producción del azul de Prusia están basados en la reacción de precipitación entre una sal de hierro y un complejo hexacianoferrato, y pueden ser de dos tipos: directos o indirectos (Figura 1.10). El método de preparación directo es un proceso de un paso en el que se ponen en contacto soluciones de una sal de hierro (III) y de una sal de hexacianoferrato (II), por ejemplo FeCl_3 y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Alternativamente, se combinan soluciones de sal de hierro (II) con sal de hexacianoferrato (III), tales como FeSO_4 y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Por otra parte, el método indirecto es un proceso en dos pasos basado en la reacción entre soluciones de una sal de hierro (II) y una sal de hexacianoferrato (II), a partir de las cuales precipita el llamado blanco de Prusia (ferrocianuro ferroso – $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Este precipitado es tratado con un agente oxidante fuerte como puede ser el peróxido de hidrógeno, o un cromato o clorato de un metal alcalino, para producir el azul de Prusia (ver reacción (1.41)). En el método directo, si la sal férrica es agregada en exceso se forma el llamado “PB insoluble” ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), cuyos huecos están ocupados mayormente por Fe^{3+} ; mientras que, si los reactivos son mezclados en una relación 1:1 o con un exceso de la sal de hexacianoferrato, el producto es el “PB soluble” ($\text{KFeFe}(\text{CN})_6$), que posee una cantidad mayoritaria de cationes potasio (Scholz y col., 2001; Kirby y Saunders, 2004; Samain y col., 2013).

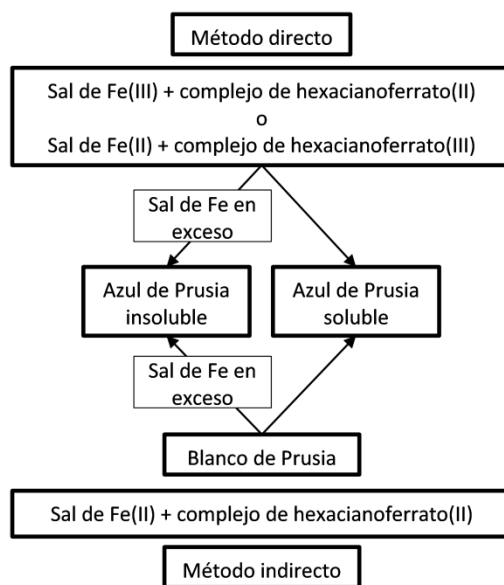


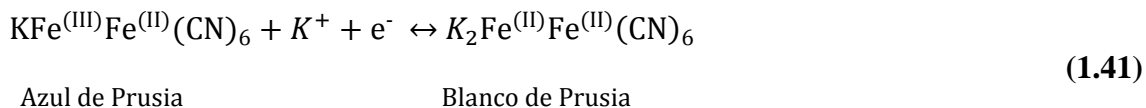
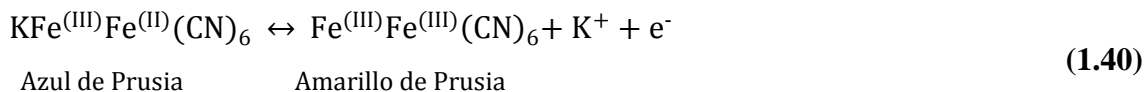
Figura 1.10 Representación esquemática de los métodos directo e indirecto utilizados para la síntesis del azul de Prusia (adaptado de Samain y col., 2013)

Los términos “soluble” e “insoluble” se refieren a la propiedad del azul de Prusia de mantenerse en forma de una solución coloidal, ya que el PB es en realidad muy insoluble en agua. El llamado “PB insoluble” no forma solución coloidal (o lo hace sólo en pequeñas cantidades) (Buser y col., 1977; Scholz y col., 2001; Tacconi y col., 2003; Liu y col., 2010). Meeussen y col. (1992) estimaron el log K_{ps} del PB en un valor de -84.6. Ambas formas de azul de Prusia pueden interconvertirse por intercambio iónico (Mortimer y Rosseinsk, 1984; Scholz y col., 2001).

La co-existencia de los dos estados de oxidación de hierro presentes en el PB genera una deslocalización parcial de los electrones de valencia, haciendo que el azul de Prusia se comporte como un semiconductor (Xidis y Neff, 1991; Wojdel y Bromley, 2006). Por otra parte, la misma interacción Fe^{2+} - Fe^{3+} se refleja en las propiedades magnéticas de este material: por debajo de 5.5 K, el PB se convierte en un material ferromagnético (Ito y col., 1968).

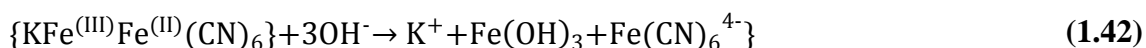
El PB posee propiedades electro-crómicas (relacionadas con variaciones de color generadas a partir de cambios de valencia inducidos electroquímicamente) bien conocidas (Moscone y col., 2001). El azul de Prusia puede ser reversiblemente oxidado para formar amarillo de Prusia o reducido dando lugar al blanco de Prusia. Los cationes K^+ penetrarán dentro o fluirán hacia fuera de los canales de la red a fin de mantener la

electroneutralidad de las especies formadas (Rosseinsky y col., 2004; Liu y col., 2010), según lo muestran las reacciones (1.40) y (1.41).



Además, el PB posee propiedades electro-catalíticas bien conocidas. Por un lado, su forma reducida, el blanco de Prusia, es catalíticamente activa en la reducción del O₂ y H₂O₂; la forma oxidada del PB actúa como catalizador para la oxidación del H₂O₂; y finalmente el propio PB es capaz de catalizar tanto la reducción como la oxidación del H₂O₂, gracias a la presencia del hierro en sus dos estados de oxidación (II y III) (Moscone y col., 2001).

Son estas características electro-catalíticas las que han motivado el uso del azul de Prusia como fase activa de catalizadores que promuevan el proceso tipo-Fenton heterogéneo. Sin embargo, para su efectiva aplicación en el tratamiento de contaminantes en solución acuosa, es conveniente inmovilizar al PB sobre un soporte de mayor tamaño, de forma tal de facilitar la recuperación del catalizador. Además, deben definirse las condiciones experimentales durante la síntesis y condiciones de operación durante el tratamiento teniendo en cuenta las características del PB como material. En este sentido es importante destacar que este material se descompone al ser sometido a temperaturas mayores a 200°C en presencia de aire. En base a análisis termogravimétricos, Zboril y col. (2004) establecieron que entre 200 y 270°C se descompone la estructura del ferrocianuro, con una pérdida de masa similar a la existente en la transformación del Fe₄[Fe(CN)₆]₃ a Fe₂O₃. Dependiendo de la atmósfera, temperatura y tiempo de calcinación, el PB conduce a distintas formas del óxido del hierro Fe₂O₃ (Zboril y col., 2004; Zakaria y col., 2014). Según reporta Scholz y col. (2001), el tiempo de vida medio del azul de Prusia disminuye al aumentar la temperatura y el pH. El azul de Prusia también se descompone a pH alcalino: los iones hidróxido son capaces de destruir el policristal inorgánico del azul de Prusia, de acuerdo a la reacción (1.42), en la cual los paréntesis identifican partículas coloidales.



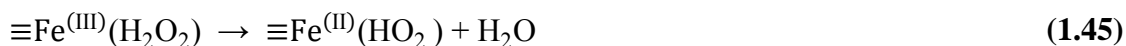
Esta reacción se ve favorecida por la baja solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Scholz y col. 2001). Por tanto, para minimizar la presencia de OH^- en la esfera de coordinación de los átomos de hierro durante la formación del complejo (Karyakin y col., 1998), es aconsejable aumentar la acidez del medio previamente a la deposición del azul de Prusia (Karyakin y col., 1999).

La presencia de grupos cianuro (CN^-) en el azul de Prusia podría llegar a resultar poco conveniente para un tratamiento de efluentes. Sin embargo, los CN^- son rápidamente capturados por iones de hierro formando complejos hexacianoferrato, y se encuentran fuertemente unidos a la estructura del compuesto PB. Además, se ha probado que a pHs ácidos los coloides de azul de Prusia precipitan sobre la superficie de sólidos, tales como la goethita y otros óxidos/hidróxidos de hierro, inmovilizando los grupos cianuro (Scholz y col., 2001). Inclusive, el azul de Prusia ha sido administrado en forma oral a personas y animales intoxicados con talio y cesio radiactivo. Ha proporcionado resultados efectivos en la desintoxicación de estos compuestos y, aun habiendo sido ingerido en grandes cantidades, no se han reportado efectos secundarios sobre la salud de los individuos tratados (Dresow y col., 1993; Meggs y col., 1994; Barroso-Moguel y col., 1994; Pearce, 1994).

1.5.3.2 Mecanismo tipo-Fenton heterogéneo

Mientras que la reacción Fenton homogénea es catalizada por las especies activas Fe^{2+} y/o Fe^{3+} en solución, los procesos heterogéneos son más complejos y los sitios activos pueden ser iones de hierro existentes en múltiples formas, algunas de las cuales han sido ejemplificadas en esta revisión bibliográfica. En general se proponen mecanismos para la descomposición heterogénea de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos de hierro, etc., que incluyen reacciones análogas a las del mecanismo homogéneo presentado en la sección 1.5.1.1. Así, la interacción entre las moléculas de H_2O_2 adsorbidas sobre la superficie del sólido y los sitios activos en superficie, conducen a la formación de radicales hidroxilo de acuerdo a las ecuaciones (1.43) a (1.45) (Lin y Gurol, 1998; Kwan y Voelker, 2002-2003; Dantas y col., 2006; Quintanilla y col., 2007; Costa y col., 2008; Xue y col., 2009).





Los sitios $\equiv\text{Fe}^{(\text{III})}$ representados en la ecuación (1.44) son regenerados a través de la reacción (1.43). Los radicales $\text{HO}\cdot$ formados pueden oxidar compuestos orgánicos (reacción (1.47)) o reaccionar con H_2O_2 en fase líquida para formar más radicales hidroxilo (reacción (1.48)).



Las especies $\text{HO}_2\cdot$ pueden también reaccionar con los contaminantes orgánicos más lentamente (reacción (1.49)), o promover reacciones no deseadas con el oxidante (1.50) o los sitios activos (1.51).



La reacción (1.43) es la que inicia la reacción en cadena y la generación de los radicales hidroxilo. Si el catalizador sólido contiene sólo al Fe^{3+} como fase activa, este reaccionará con el H_2O_2 generando lentamente Fe^{2+} mediante las reacciones (1.44) a (1.46), para entonces dar lugar a la reacción (1.43). En el caso de los compuestos de hierro de valencia mixta, tanto el Fe^{3+} como el Fe^{2+} se encuentran originalmente presentes en la superficie del catalizador. Así, la presencia del ión ferroso en catalizadores tipo-Fenton heterogéneos favorece la producción de radicales $\text{HO}\cdot$, acelerando los procesos de degradación de compuestos orgánicos (Valentine y Wang, 1998; Miller y Valentine, 1999; Kwan y Voelker, 2002, 2003; Xue y col., 2009).

La oxidación de compuestos orgánicos por efecto de los radicales hidroxilo puede ocurrir de diferentes formas. Algunos estudios sugieren que la degradación de los contaminantes ocurre en solución acuosa, una vez que los $\text{HO}\cdot$ difunden desde el sólido hacia el seno del fluido (Dantas y col., 2006; Ramirez y col., 2007). Por otro lado, Lin y Guroi (1998) postulan que los $\text{HO}\cdot$ formados en superficie son demasiado reactivos como para difundir hacia la solución. Por lo tanto, proponen que la oxidación de

compuestos orgánicos ocurre entre los contaminantes adsorbidos y las especies HO• cercanas a la superficie, o bien en solución por efecto de HO• generados por la reacción Fenton homogénea entre especies de hierro lixiviadas del catalizador sólido y el oxidante. En este sentido, algunos investigadores han sugerido que el mecanismo tipo-Fenton heterogéneo comienza en superficie y continúa mediante un efecto combinado de la reacción heterogénea con la reacción homogénea en el seno de la solución, con la participación de especies de hierro disueltas luego de lixiviar desde el catalizador sólido (Chou y Huang, 1999; Chou y col., 2001; Araujo 2011).

La importancia relativa de la contribución de los procesos heterogéneos u homogéneos es una cuestión importante para determinar si la formación de radicales hidroxilos es debida a la descomposición de H₂O₂ catalizada por el sólido o por iones de Fe en solución por lixiviado en solución ácida. Como ya se ha mencionado, el lixiviado de Fe en catalizadores sólidos está fuertemente influenciado por el pH, la temperatura, los productos intermedios, entre otros, por lo que es difícil predecir la contribución homogénea (Pereira y col., 2012; Ortiz de la Plata y col., 2010)

CAPÍTULO 2

Proceso Fenton homogéneo

2.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha discutido en el capítulo de revisión bibliográfica (sección 1.3) la presencia de colorantes azoicos en los efluentes de la industria textil constituye un problema ambiental. En esta tesis, se selecciona al Orange G (OG) como contaminante modelo para estudiar la eficiencia del proceso Fenton sobre su degradación. Existen pocas publicaciones referidas a la degradación oxidativa del OG mediante el proceso Fenton. Hsueh y col. (2005) reportaron que dicho colorante puede ser efectivamente degradado mediante un proceso Tipo-Fenton ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$), pero no investigaron el efecto de las condiciones de operación sobre la velocidad de degradación. Por otro lado, Sun y col. (2009) realizaron un detallado estudio de la oxidación Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) de soluciones acuosas de OG evaluada únicamente a partir de la decoloración. En dicho trabajo, se analizó sistemáticamente el efecto sobre la velocidad de decoloración, del pH, de la temperatura, de la dosis de H_2O_2 y de Fe^{+2} , de la concentración de colorante y de la presencia/ausencia de iones cloruro en solución. Los resultados reportados muestran que, bajo las condiciones de operación seleccionadas por los autores como más adecuadas ($[\text{OG}] = 0.022$ a 0.11 mmol L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 0.035 \text{ mmol L}^{-1}$ (1.96 mg L^{-1}), $\text{pH} = 4$ y temperatura de 20°C), el grado de decoloración alcanzado es de 95% en 60 minutos. Además, los resultados evidencian que la temperatura favorece la velocidad de decoloración y que la presencia de cloruros en solución tiene un efecto negativo en la degradación del colorante.

La reducción o eliminación del color en los efluentes textiles es un objetivo importante del tratamiento aplicado; sin embargo, no es necesariamente un parámetro indicativo del nivel de degradación alcanzado. La ruptura de los grupos cromóforos presentes en las estructuras químicas de los colorantes conlleva a la decoloración de las soluciones que los contienen. De todos modos, en muchos casos, los productos intermedios de reacción incoloros generados por oxidación parcial son más tóxicos que los compuestos originales. Por ello, resulta imprescindible evaluar la extensión de la mineralización en el tratamiento de efluentes con contaminantes orgánicos.

En este capítulo, se estudia la oxidación Fenton del contaminante modelo Orange G en términos de su decoloración y mineralización en un reactor agitado discontinuo. Se evalúa en forma sistemática la influencia del contenido inicial de Carbono Orgánico Disuelto (COD), de las concentraciones de catalizador y oxidante, y de la temperatura,

sobre la velocidad de degradación del OG y la eficiencia en el uso del peróxido de hidrógeno.

De acuerdo al complejo mecanismo de reacción del proceso Fenton, presentado en la sección 1.5.1.1, los radicales hidroxilo formados pueden reaccionar tanto con compuestos orgánicos, generando especies más oxidadas, como con H_2O_2 , iones ferrosos, u otros radicales (reacciones “scavenger” o parasitarias). La presencia de reacciones parasitarias afecta la eficiencia global de degradación y puede ocasionar un aumento significativo en los costos de operación. Muchas de estas reacciones están asociadas a la producción de oxígeno molecular (reacciones (1.8), (1.10) y (1.11)). Por lo tanto, un incremento en la concentración de oxígeno disuelto durante el transcurso de la reacción es un indicio del uso ineficiente de peróxido de hidrógeno (Santos-Juanes y col., 2011). En los ensayos que se describen en este capítulo, la concentración de oxígeno disuelto se monitorea en forma continua para evaluar la eficiencia del proceso.

Por otra parte, si bien el H_2O_2 es siempre necesario durante la reacción Fenton, se ha reportado que el oxígeno puede sustituirlo en forma parcial (reacciones (1.23) a (1.26)), especialmente en sistemas con altas cargas orgánicas y/o bajas concentraciones de H_2O_2 (Utset y col., 2000; Prieto-Rodríguez y col, 2011). Para valorar el aporte del oxígeno a la oxidación de compuestos orgánicos, se investiga el efecto de burbujear aire o nitrógeno en el sistema de reacción.

La caracterización cinética de la degradación del contaminante tratado, estimando los parámetros involucrados, permite establecer estrategias para la intensificación del proceso y evaluar la factibilidad de su aplicación en reactores continuos. Se han propuesto modelos cinéticos basados en el mecanismo de reacción para el ácido fórmico y el 4-clorofenol (Duesterberg y col., 2005; Du y col., 2007). Estos modelos conducen a un gran número de parámetros cinéticos que deben estimarse a partir de datos experimentales convenientemente diseñados y complican su aplicación. Las expresiones cinéticas globales que describen el proceso considerando las reacciones agrupadas en una única reacción (modelos globales o “lumped”) resultan en expresiones simples, con un menor número de parámetros de ajuste, y que pueden ser útiles para el diseño de reactores, a pesar de estar limitadas a un rango restringido de condiciones de operación. Este enfoque ha sido aplicado en la oxidación Fenton de colorantes y mezclas de compuestos orgánicos (Alaton y Teksoy, 2007; Ramirez y col., 2009; Wu y col., 2011). En esta tesis, se ha optado por proponer un modelo cinético de este tipo, agrupado en

dos etapas y que incluye el efecto del contenido inicial de COD, las concentraciones de catalizador y oxidante, y la temperatura, sobre el consumo de carbono orgánico total.

Por otra parte, la adición secuencial de oxidante se ha propuesto como una alternativa para minimizar las reacciones no deseadas y aumentar la velocidad de oxidación en el proceso Fenton (Zhang y col., 2005; Martins y col., 2010; Yamal-Turbay y col., 2011). Comparativamente, se ha sugerido la posibilidad de elevar significativamente la temperatura de reacción como técnica para intensificar el proceso (Lopez y col., 2005; Ramirez y col., 2009; Zazo y col., 2011). En particular, Zazo y col. (2011) estudiaron el efecto de la temperatura sobre el proceso Fenton en detalle y en un amplio rango (25 a 130°C), utilizando fenol como contaminante modelo. Observaron que la temperatura favorece la velocidad de oxidación y el grado de mineralización alcanzado, lo cual explican considerando que un aumento de la temperatura conduce a un consumo de oxidante más eficiente para generar radicales, antes de favorecer la generalmente aceptada descomposición térmica del H₂O₂. En este contexto, se decidió realizar algunas experiencias orientadas a verificar si las estrategias sugeridas presentan ventajas sobre la mineralización y la eficiencia en el consumo de oxidante.

En resumen, en este capítulo se describen y analizan los resultados de aplicar el proceso Fenton homogéneo bajo diferentes condiciones de operación, utilizando como contaminante modelo el colorante azoico Orange G. Se estudia particularmente el efecto de las variables de operación (concentraciones iniciales de OG, de oxidante y de catalizador, pH inicial y temperatura) sobre la decoloración, la mineralización, el consumo de oxidante y la concentración de oxígeno disuelto, evaluando la eficiencia del proceso. Para describir la velocidad de mineralización (o de consumo de COD), se propone un modelo cinético en dos etapas. Finalmente, se analiza si el aumento de la temperatura o la dosificación de oxidante resultan estrategias adecuadas para mejorar la eficiencia del proceso.

2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Sistema y procedimiento experimental

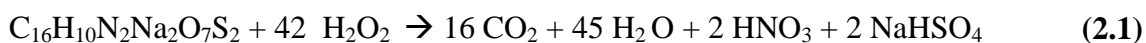
Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo en forma discontinua en un reactor de escala laboratorio (0.2 litros de capacidad), provisto de un agitador magnético (barra de agitación de 4 cm de longitud). Se suministró aire o nitrógeno al sistema, burbujeándolo desde la parte inferior del reactor a través de un tubo de vidrio con una boquilla de 2 mm de diámetro (situada al lado del agitador). La temperatura de reacción fue controlada mediante un termostato. La Figura 2.1 muestra el sistema experimental utilizado.



Figura 2.1: Sistema experimental utilizado para los ensayos de oxidación homogénea.

Para cada ensayo, se colocaron 175 ml de solución acuosa de Orange G dentro del reactor y se ajustó el pH hasta el valor deseado con ácido sulfúrico 1.0 mol L^{-1} o hidróxido de sodio 1.0 mol L^{-1} , según fuere necesario. La velocidad de agitación utilizada fue de 500 rpm y el caudal de burbujeo de aire o nitrógeno fue constante, y de 350 ml min^{-1} . Una vez alcanzada la temperatura deseada, se inició el proceso agregando las cantidades calculadas de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso. Para todos los experimentos, se utilizaron productos químicos de grado analítico sin purificación adicional y agua desionizada. Durante el transcurso del proceso, se retiraron periódicamente muestras que fueron analizadas en el momento. La reducción total de volumen (acumulado) de reacción fue siempre inferior al 10%.

La relación entre las concentraciones de oxidante y colorante fue establecida considerando la estequiometría de la reacción teórica de mineralización de OG según la ecuación (2.1).



2.2.2 Caracterización de las muestras de reacción

Las muestras extraídas a distintos tiempos de reacción fueron analizadas en términos de su absorbancia dentro del rango visible del espectro y de las concentraciones de COD y H_2O_2 . Además se monitorearon, en forma continua durante el transcurso de las reacciones, el pH, la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto.

El espectro de absorción se obtuvo con un espectrofotómetro UV-1800 Shimadzu. La decoloración se determinó a partir de los valores de absorbancia medidos a 492 nm. Para evaluar la mineralización, se determinó la concentración de COD utilizando un analizador Shimadzu TOC-V CPN carbono orgánico total. La concentración de oxígeno disuelto fue medida continuamente utilizando una sonda de oxígeno con compensación de temperatura (Mettler Toledo InLab®605-ISM), y el pH mediante un pH-metro (Mettler Toledo InLab®Expert Pro-ISM). La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó mediante la prueba enzimática Glucemia (Wiener Lab). Dado que la muestra extraída puede continuar reaccionando, todo el procedimiento de medición de absorbancia, concentración de COD y peróxido se llevó a cabo inmediatamente después de la toma de muestra. Los resultados presentados representan la media de al menos tres experimentos idénticos, y su reproducibilidad se encuentra dentro del 6%.

Para algunas muestras, se identificaron y cuantificaron los ácidos carboxílicos presentes por cromatografía líquida de alta presión (HPLC por sus siglas en inglés). Se utilizó un HPLC de exclusión de iones (VWR Hitachi ELITE LaChrom) con detector de arreglo de diodos (DAD), equipado con una columna Rezex™ ROA-Organic Acid H+ (8%) 300 × 7.8 mm (Phenomenex) y operado a 298K en modo isocrático, usando como fase móvil H_2SO_4 0.005 eq L^{-1} a un caudal de 0.5 ml min^{-1} . El volumen de inyección por muestra fue de 10 μL y el DAD (L-2455) se fijó en $\lambda = 210$ nm. El método permite la detección simultánea de 17 ácidos carboxílicos: cítrico, oxálico, tartrónico, maleico, oxámico, tartárico, málico, malónico, glicólico, succínico, shikímico, fórmico, acético, glutárico, fumárico, propiónico y acrílico.

Para verificar si hubo precipitación de hierro, a los 180 minutos de reacción, se midió la concentración de hierro total en la solución resultante de cada ensayo, filtrada y sin filtrar, utilizando el método FerroVer de HACH. Los resultados de contenido de hierro medidos en las muestras a 180 minutos sin filtrar coinciden con las concentraciones iniciales. El porcentaje de Fe total precipitado se calcula y reporta como “%Fe precipitado”.

2.2.3 Procedimiento para el análisis de resultados

El grado de decoloración y de mineralización alcanzado se cuantificó determinando el porcentaje de remoción de color y la conversión de COD de la siguiente manera:

$$\% \text{ REMOCIÓN COLOR} = \left(1 - \frac{A_{OG}}{A_{OG,0}} \right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$X_{\text{COD}} = \left(1 - \frac{\text{COD}}{\text{COD}_0} \right) \cdot 100 \quad (2.3)$$

donde A_{OG} y COD son la absorbancia a 492 nm y la concentración de COD a un determinado tiempo, respectivamente, y el subíndice “0” indica que el valor corresponde al inicial.

A partir de las medidas experimentales de la concentración de oxígeno disuelto, se calculó la velocidad de reacción neta de oxígeno (r_{O_2}). Esta velocidad representa la diferencia entre la velocidad de generación de oxígeno ($r_{O_2,G}$), y la de consumo de oxígeno ($-r_{O_2,C}$), que es intrínsecamente negativa. Planteando el siguiente balance de masa:

$$r_{O_2} = r_{O_2,G} - (-r_{O_2,C}) = \frac{dO_2}{dt} - k_L a (O_2^* - O_2) \quad (2.4)$$

donde O_2 y O_2^* son, respectivamente, la concentración de oxígeno disuelto medido a lo largo de la reacción y el valor de la solubilidad de oxígeno en agua, y $k_L a$ es el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa gas-líquido. Dicho coeficiente se midió in situ sin reacción y con burbujeo de aire siguiendo el llamado procedimiento de estado no estacionario, en el cual se parte de un líquido sin oxígeno (que se ha eliminado por consumo catalítico por agregado de sulfito en presencia de Cu^{2+}), y se mide la concentración de oxígeno que se genera una vez que todo el sulfito ha

reaccionado (ANSI/ASCE 2-91, 1993). Los valores de coeficientes globales obtenidos con burbujeo de aire fueron 0.0963 min^{-1} a 25°C y 0.1793 min^{-1} a 50°C .

Teniendo en cuenta que la generación de oxígeno ocurre a partir de reacciones parasitarias en las que se consumen radicales, impidiendo su aprovechamiento para la oxidación de materia orgánica, se evalúa la eficiencia en el uso de H_2O_2 para la mineralización, o la importancia de las reacciones parasitarias, a partir de la relación entre la velocidad de consumo de COD, intrínsecamente negativa, y la velocidad de generación de oxígeno. Como sólo es posible calcular la velocidad de reacción de oxígeno neta a partir de los perfiles experimentales de oxígeno disuelto, se determina una eficiencia (ϵ) aproximada según la ecuación (2.5).

$$\epsilon = \frac{(-r_{\text{COD}})}{r_{\text{O}_2,\text{G}}} = \frac{(-r_{\text{COD}})}{[r_{\text{O}_2} + (-r_{\text{O}_2,\text{C}})]} \cong \frac{(-r_{\text{COD}})}{r_{\text{O}_2}} \quad (2.5)$$

Esta aproximación sería estrictamente válida para los casos en que $r_{\text{O}_2,\text{C}}$ puede despreciarse y la concentración de oxígeno disuelto está determinada principalmente por la generación de oxígeno; esta situación es probable en efluentes con contenido orgánico relativamente bajo o para altas relaciones de peróxido de hidrógeno a concentración de materia orgánica. Si el consumo de oxígeno a lo largo de la reacción es importante y la concentración de oxígeno disuelto cae por debajo del valor de solubilidad, la aproximación presentada en la ecuación (2.5) no debe ser aplicada.

Se evaluó la eficiencia luego de 180 minutos de reacción considerando las velocidades medias de consumo de COD y de reacción de oxígeno, obtenidas como promedio temporal de las velocidades instantáneas determinadas a partir de la variación temporal de concentración de oxígeno disuelto.

2.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.3.1 Efecto de las condiciones de operación sobre la performance del proceso.

En primer lugar, se realizaron blancos en ausencia de H_2O_2 , con y sin burbujeo de aire, en los que no se evidenciaron cambios en el color, ni en las concentraciones de COD u oxígeno disuelto de la solución. Estos resultados indican que, en las condiciones de operación usadas, no hay oxidación de Orange G por efecto del oxígeno y que los radicales orgánicos se forman sólo si el peróxido de hidrógeno está presente.

Con el objetivo de estudiar la influencia de las variables de operación sobre la performance del tratamiento Fenton homogéneo del OG, se realizaron experimentos con burbujeo de aire utilizando una concentración de oxidante muy por debajo, muy por encima o cercana a la cantidad estequiométrica teórica necesaria para mineralizar completamente la concentración inicial de Orange G (OG_0) (ecuación (2.1)). En la Tabla 2.1 se encuentran detalladas las condiciones de operación estudiadas: pH inicial, temperatura, y concentraciones iniciales de COD, de oxidante y de catalizador (pH_0 , T, COD_0 , $H_2O_{2,0}$, Fe^{+2}_0 , respectivamente). Las conversiones de COD y H_2O_2 , el porcentaje de hierro precipitado (% Fe ppdo) y la eficiencia en el uso del oxidante luego de 180 minutos de reacción (ϵ), también se incluyen en la Tabla 2.1. El COD inicial molar se refiere al contenido de carbono orgánico en la solución acuosa de OG original. La temperatura se varió entre 25 y 50°C. La mayor parte de los ensayos fueron realizados a pH inicial = 3, que es un valor comprendido dentro del rango óptimo de pH reportado en literatura para la oxidación Fenton homogénea (Neyens y Baeyens, 2003; Sun y col., 2009). El pH no fue controlado a lo largo de la reacción y se mantuvo prácticamente constante en todos los experimentos comenzados a $pH_0=3$.

Tabla 2.1: Condiciones experimentales estudiadas y resultados alcanzados luego de 180 minutos.

Ensayo #	pH_0	T (°C)	Fe^{+2}_0 (mM)	$H_2O_{2,0}$ (mM)	COD_0 (mM)	$\frac{H_2O_{2,0}}{OG_0}$	$\frac{H_2O_{2,0}}{Fe^{+2}_0}$	X_{COD}	$X_{H_2O_2}$	% Fe ppdo	ϵ
1	3	25	0.46	12	4	48	26	46	97	-	3.6
1b	6.3	25	0.46	12	4	48	26	43	98	1	3.5
2	3	25	0.46	22	4	88	48	48	88	-	1.1
3	3	25	0.46	22	8	48	48	34	67	-	3.4
4	3	25	0.69	18	6	48	26	38	94	-	0.7
5	3	25	0.91	22	4	88	24	53	100	-	1.0
5b	6.3	25	0.91	22	4	88	24	52	100	2	1.0
6	3	25	0.91	22	8	48	24	45	98	-	2.2
7	3	35	0.46	22	4	88	48	51	98	-	0.8
8	3	50	0.46	12	4	48	26	58	100	-	2.5
9	3	50	0.46	22	4	88	48	57	100	3	0.9
9b	6.3	50	0.46	22	4	88	48	49	100	7	0.7
10	3	50	0.91	22	4	88	24	60	100	4	0.9
10b	6.3	50	0.91	22	4	88	24	53	100	18	0.8
11	3	25	0.092	12	4	48	130	23	41	-	-
12	3	25	0.46	3	4	12	7	15	100	-	-
13	3	25	0.46	6	4	24	13	32	100	-	-
14	3	50	0.46	6	4	24	13	33	100	-	-

Si bien el costo del proceso Fenton está relacionado especialmente con el uso de peróxido de hidrógeno, los costos asociados a la utilización de ácido para reducir el pH hasta 3, y de base para neutralizar el pH del efluente previo a su descarga o a un post-tratamiento, pueden ser significativos en el caso de grandes volúmenes. Con el fin de evaluar la posibilidad de evitar la acidificación del efluente, se llevaron a cabo experimentos utilizando el pH original de la solución de Orange G ($\text{pH}_0 = 6.3$) (Tabla 2.1). En todos los casos el pH, no controlado, disminuyó hasta un valor cercano a 3 en los primeros cinco minutos de reacción, luego de la adición de H_2O_2 y FeSO_4 . Esta reducción del pH también ha sido observada por Gallard y col. (1998) y Utset y col. (2000). Dichos autores reportan que esto ocurre como consecuencia de la liberación de H^+ que acompaña la formación de hidróxido férrico a pHs cercanos al neutro, según la reacción (2.6). En concordancia, en todos los experimentos realizados a $\text{pH}_0=6.3$ se evidenció la formación de precipitado (Tabla 2.1). Además, algunas reacciones propias del mecanismo Fenton, tales como las (1.3) y (1.5), sumadas a la oxidación de materia orgánica para generar grupos ácidos, pueden también contribuir al aumento de la concentración de H^+ y la consecuente disminución del pH.



No se observa un efecto significativo del pH inicial de la solución sobre los perfiles de decoloración y concentración de H_2O_2 . Sin embargo, se evidencia una disminución en la conversión de COD alcanzada al utilizar un pH inicial mayor. Este efecto negativo del pH sobre la mineralización es marginal a temperatura ambiente pero se hace importante cuando se eleva la temperatura. La tendencia observada puede ser atribuida a la mayor formación de hidróxido férrico insoluble que ocurre al aumentar el pH_0 y la temperatura (ver Tabla 2.1)

La Figura 2.2 presenta la evolución temporal de los espectros de absorción UV-visible correspondientes a los ensayos #13 y #14 realizados a 25 y 50°C, respectivamente. La desaparición total del pico a 492 nm indica que la decoloración de la solución de OG es completa. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que los iones ferrosos reaccionan muy rápidamente con el peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo (reacción (1.1)), que atacan en primer lugar a los grupos cromóforos azo rompiendo los enlaces $\text{N}=\text{N}$. Por lo tanto, una gran cantidad de radicales orgánicos ($\text{R}\cdot$) es generada durante los primeros minutos de reacción (reacción (1.15)).

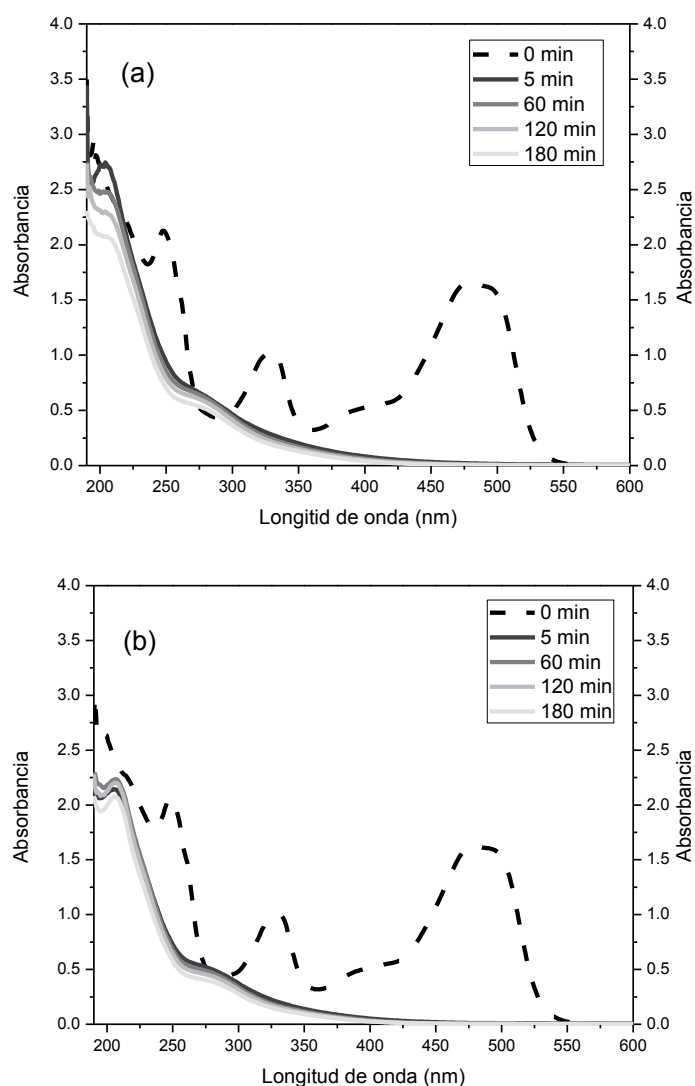


Figura 2.2: Espectros de absorción UV-Visible (muestras diluidas 1:3) durante ensayos realizados a $\text{pH}=3$, con $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6 \text{ mM}$. (a) Ensayo #13 (25°C); (b) ensayo #14 (50°C).

El pico presente a 331 nm, característico de anillos de naftaleno, prácticamente desaparece y el pico de absorción a 248 nm, propio de la estructura del anillo de benceno, se reduce significativamente durante los primeros minutos. El pico remanente en alrededor de 200 nm está también relacionado con estructuras aromáticas y es la única región que se ve influenciada por la temperatura. Las tendencias en la modificación de los espectros observadas para otras condiciones de operación resultaron similares.

La solución se decolora completamente en forma prácticamente instantánea en todas las condiciones estudiadas, excepto en el experimento #12, en el cual la pérdida de color

alcanzada luego de 1 minuto y 180 minutos, es de 87 y 98%, respectivamente. La decoloración completa e instantánea del Orange G lograda a partir del proceso Fenton homogéneo no ha sido reportada en literatura. Sun y col. (2009) observaron velocidades de decoloración de OG mucho más bajas trabajando con relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}_{2,0}/\text{OG}_0$ entre 90 y 450 y $\text{H}_2\text{O}_{2,0}/\text{Fe}_0^{+2}=285$, a $\text{pH}=4$ y 20°C . Esta diferencia con los resultados presentados en esta tesis podría justificarse según Ramírez y col. (2005) teniendo en cuenta las altas concentraciones de H_2O_2 utilizadas por estos autores, que podrían favorecer reacciones parasitarias, conduciendo a una disminución del grado de decoloración final.

Como se ha mencionado en la revisión bibliográfica, hay muchos trabajos publicados en los que sólo se reportan resultados relacionados con la velocidad de decoloración de los efluentes coloreados. Sin embargo, la remoción del color de la solución tratada no implica que el contaminante haya sido degradado. Por ello, es útil evaluar el contenido de COD a lo largo de la reacción como una medida del grado de mineralización alcanzado. Las Figura 2.3-Figura 2.7 (a) muestran los perfiles temporales de concentraciones de COD, mientras que las Figura 2.3-Figura 2.7 (b), los correspondientes perfiles de concentración de oxidante, obtenidos durante las reacciones de oxidación de soluciones de OG estudiadas.

A 25°C , cuando la concentración de oxidante está por encima de la cantidad estequiométrica teórica, un incremento de la concentración inicial de H_2O_2 no modifica significativamente la velocidad de remoción de COD (comparar perfiles de experimentos # 1 ($12 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) y # 2 ($22 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) en la Figura 2.3(a)). A pesar de que la descomposición de H_2O_2 se ve favorecida (Figura 2.3(b)) y teóricamente se producen más $\text{HO}\cdot$ (reacción (1.1)), el aumento de H_2O_2 promueve en mayor medida las reacciones parasitarias, especialmente a través de la reacción (1.7); en consecuencia, la eficiencia en el uso del oxidante (ϵ) disminuye (Tabla 2.1). Esta misma tendencia se observa a mayor temperatura (comparar en la Figura 2.3(a) los experimentos #8 ($12 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) y #9 ($22 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$)).

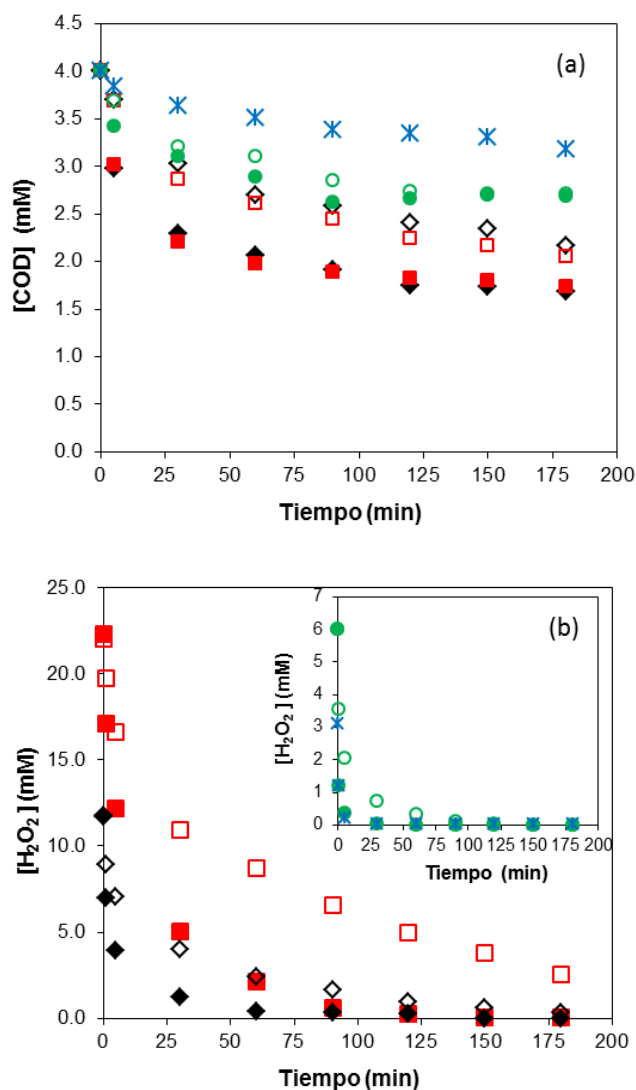


Figura 2.3 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en reacciones a 25°C (símbolos vacíos) y 50°C (símbolos sólidos), bajo burbujeo de aire a pH=3, $[\text{COD}]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$. Evolución temporal de las concentraciones de (a) COD; (b) H₂O₂. (*, ●) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$ (25°C); (○, ●) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6 \text{ mmol L}^{-1}$; (◇, ◆) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; (□, ■) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 22 \text{ mmol L}^{-1}$.

Por otro lado, si la concentración de H₂O₂ está muy por debajo de la dosis estequiométrica teórica, como en los experimentos #12 (3 mmol L⁻¹ H₂O₂) y #13 (6 mmol L⁻¹ H₂O₂), el oxidante se consume por completo (Figura 2.3(b)) y la oxidación procede principalmente a través de las reacciones (1.23) a (1.26), con consumo de O₂. Los radicales hidroxilo no son suficientes y la mineralización sólo alcanza el 15 y 32%, respectivamente. También se obtiene muy baja conversión en el experimento #11 ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.092 \text{ mmol L}^{-1}$), donde la concentración de catalizador resulta insuficiente y el oxidante deja prácticamente de consumirse rápidamente (Figura 2.4 (b)).

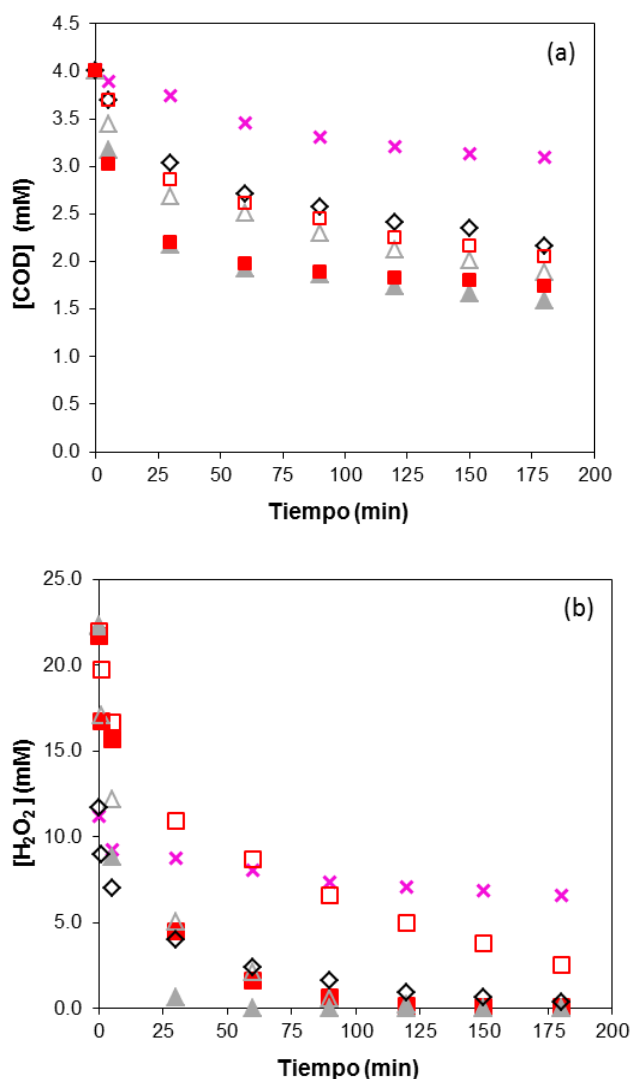


Figura 2.4 Efecto de la concentración de catalizador en reacciones a 25°C (símbolos vacíos) y 50°C (símbolos sólidos), bajo burbujeo de aire a pH=3, [COD]₀ = 4 mmol L⁻¹. Evolución temporal de las concentraciones de (a) COD; (b) H₂O₂. (◇) [Fe²⁺]₀ = 0.46 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 12 mmol L⁻¹; (□, ■) [Fe²⁺]₀ = 0.46 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 22 mmol L⁻¹; (△, ▲) [Fe²⁺]₀ = 0.91 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 22 mmol L⁻¹; (×) [Fe²⁺]₀ = 0.092 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 12 mmol L⁻¹.

La comparación entre los perfiles correspondientes a los experimentos #1 ([Fe²⁺]₀ = 0.46 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 12 mmol L⁻¹) y #5 ([Fe²⁺]₀ = 0.91 mmol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 22 mmol L⁻¹) (Figura 2.4 (a)) permite concluir que la conversión de COD a 25°C puede mejorarse al aumentar las concentraciones de catalizador y oxidante. Esto beneficia tanto el consumo de COD como el de oxidante, pero disminuye la eficiencia. A pesar de que se generan más radicales hidroxilo, los mismos son también consumidos en reacciones parasitarias. En efecto, si para una determinada relación H₂O_{2,0}:Fe⁺²₀ se incrementan conjuntamente las concentraciones de peróxido de hidrógeno y catalizador, aumenta la velocidad de oxidación del contaminante orgánico, pero se favorecen en mayor medida

las reacciones scavenger. Este efecto perjudicial ha sido también observado por Ramírez y col. (2005) en la oxidación Fenton de Orange II.

Se analiza la influencia de la concentración de Orange G sobre la velocidad de su degradación. En la Figura 2.5 se comparan los resultados de los ensayos #2 vs. #3 y #5 vs. #6 (Tabla 2.1) en los que, para cada par, el único parámetro de reacción modificado es la concentración inicial de OG.

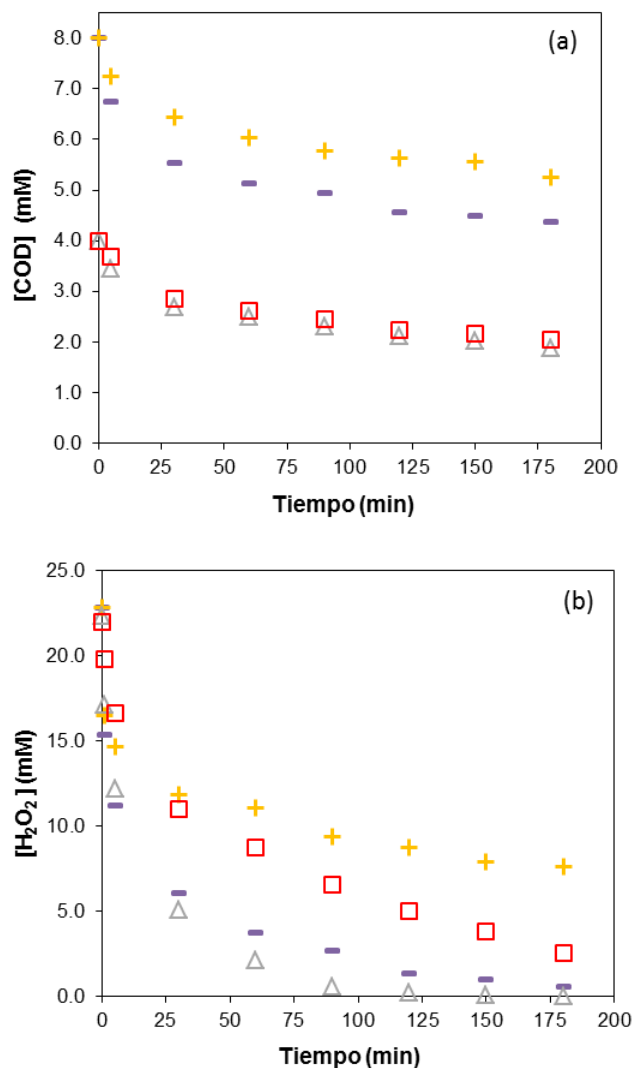


Figura 2.5 Efecto de la concentración de OG₀ en reacciones a 25°C, bajo burbujeo de aire a pH=3 y [H₂O₂]=22 mmol L⁻¹. Perfiles de concentración de (a) COD; (b) H₂O₂. (□) [COD]₀= 4 mmol L⁻¹, [Fe²⁺]₀= 0.46 mmol L⁻¹; (●) [COD]₀= 8 mmol L⁻¹, [Fe²⁺]₀= 0.46 mmol L⁻¹; (△) [COD]₀= 4 mmol L⁻¹, [Fe²⁺]₀= 0.91 mmol L⁻¹; (—) [COD]₀= 8 mmol L⁻¹, [Fe²⁺]₀= 0.91 mmol L⁻¹.

Se observa que un aumento en la concentración inicial de contaminante orgánico favorece la velocidad de consumo de COD (no su conversión), ya que se incrementa la probabilidad de reacción entre especies orgánicas y oxidantes. Estos resultados están de

acuerdo con los reportados por Burbano y col. (2005) para la oxidación del MTBE. Vale la pena destacar que, el consumo de oxidante se reduce cuando el COD_0 se incrementa, para una determinada carga de oxidante y catalizador; más radicales $HO\bullet$ reaccionan con el OG, por lo que la cantidad de H_2O_2 consumida en la reacción (1.7) (y en la (1.6) a una velocidad mucho menor) disminuye, dando como resultado una degradación más lenta del peróxido de hidrógeno. Es decir que, el oxidante y los radicales generados a partir del mismo, son utilizados en mayor medida para la oxidación de compuestos orgánicos, lo que se traduce en un aumento de la eficiencia en el uso de H_2O_2 , según puede verse en la Tabla 2.1. Bach y col. (2010) también observaron esta tendencia en la oxidación tipo-Fenton de fenol.

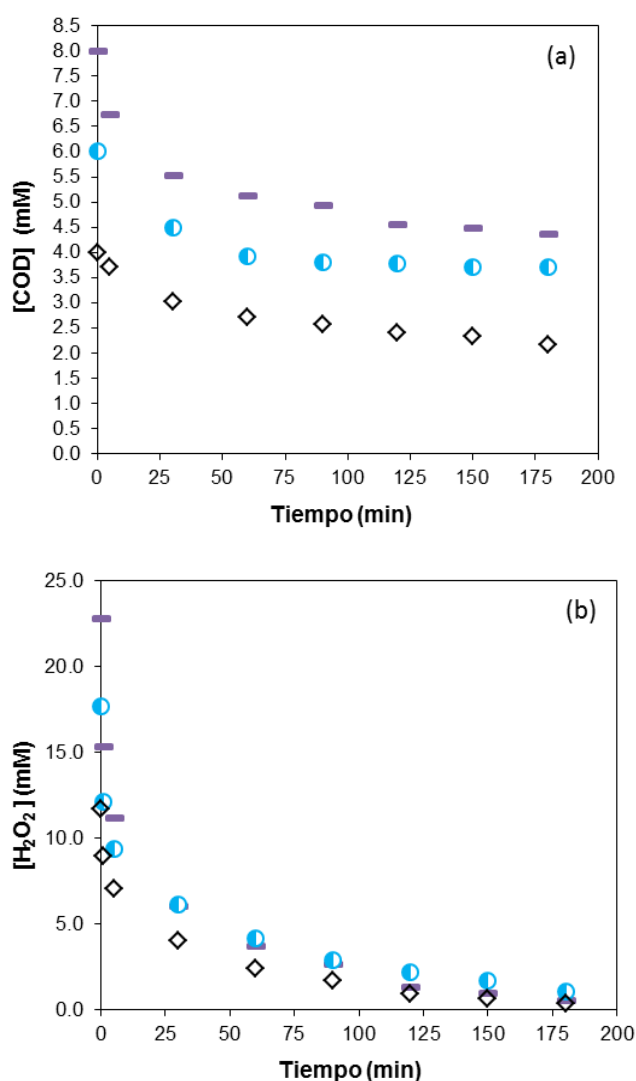


Figura 2.6 Influencia del aumento de concentraciones de catalizador, oxidante y orgánico (manteniendo constante las relaciones entre sí) en los perfiles de (a) [COD]; (b) $[H_2O_2]$. $T = 25^\circ C$, bajo burbujeo de aire a $pH=3$. (◇) $[COD]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; (●) $[COD]_0 = 6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0.69 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 18 \text{ mmol L}^{-1}$; (■) $[COD]_0 = 8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0.91 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 22 \text{ mmol L}^{-1}$.

Por otra parte, al aumentar el contenido de carga orgánica inicial, pero manteniendo la relación $COD_0: H_2O_2_0:Fe^{2+}_0$ (Figura 2.6), se observa también un aumento en la velocidad de degradación del OG (especialmente al inicio), pero también en la descomposición de oxidante, sin beneficiar la eficiencia en el uso de H_2O_2 durante el proceso. Cabe mencionar que en la literatura generalmente no se informa la velocidad de descomposición de H_2O_2 en la oxidación Fenton de compuestos orgánicos.

El efecto de las concentraciones de oxidante y de catalizador sobre la mineralización del OG fue también investigado a $50^\circ C$ (Tabla 2.1). Las tendencias en los resultados son análogas a las obtenidas a $25^\circ C$. La Figura 2.7 presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución temporal del consumo de COD y oxidante. Los perfiles de

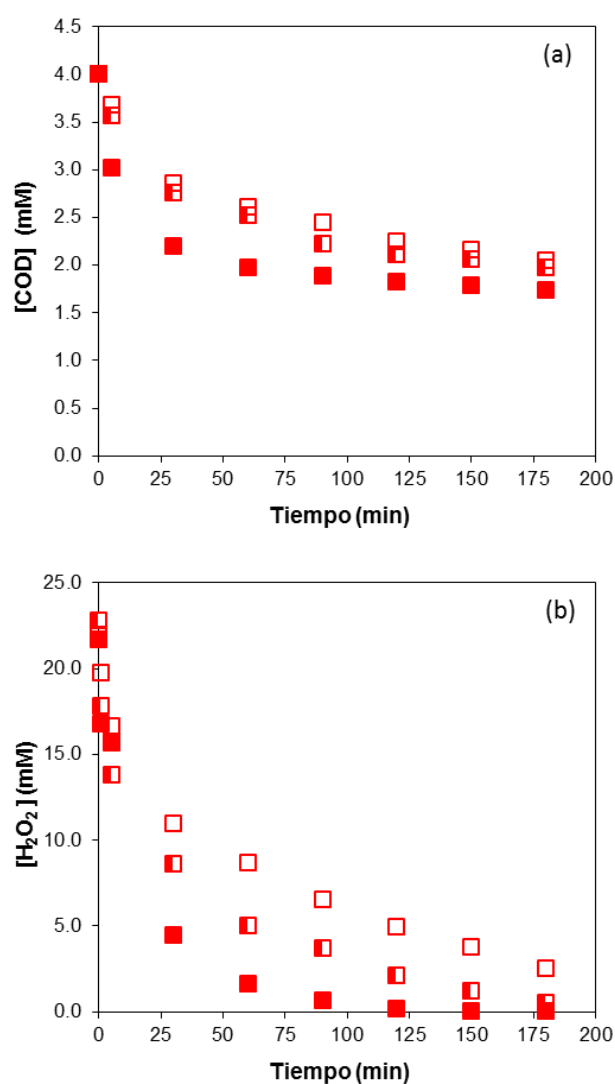


Figura 2.7 Efecto de la temperatura en los perfiles de concentración de (a) COD; (b) H_2O_2 . pH=3, bajo burbujeo de aire, $[COD]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[H_2O_2] = 22 \text{ mmol L}^{-1}$. (□) $T = 25^\circ C$; (◻) $T = 35^\circ C$; (■) $T = 50^\circ C$.

concentración de oxidante hasta ahora mostrados indican que el incremento de las concentraciones de catalizador y de oxidante, y de la temperatura, promueven la descomposición de H_2O_2 .

La Figura 2.7 (a) ilustra claramente que la velocidad de mineralización se ve favorecida por la temperatura de reacción, especialmente durante los primeros minutos. Esto está de acuerdo con Zazo y col. (2011), quienes estudiaron el efecto de este parámetro sobre la mineralización del fenol utilizando la dosis estequiométrica de H_2O_2 .

Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura sobre la distribución de intermediarios, se realizaron ensayos adicionales usando una solución de OG 0.25mM ($\text{COD}_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$) a $\text{pH}_0 = 2.8$ con $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 12 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.46 \text{ mmol L}^{-1}$. Se identificaron los ácidos carboxílicos presentes en cada una de las muestras mediante HPLC. Como se muestra en la Figura 2.8 (a) y (b), tanto a 30 como a 50°C se detectan mayoritariamente los ácidos oxálico, tartárico y acético. A 30°C, la concentración de los ácidos aumenta casi instantáneamente y luego se mantiene constante. A 50°C, los tres ácidos se detectan inmediatamente una vez agregado el oxidante. Las concentraciones de acético y oxálico permanecen aproximadamente constantes durante el proceso mientras que la de ácido tartárico aumenta en forma gradual.

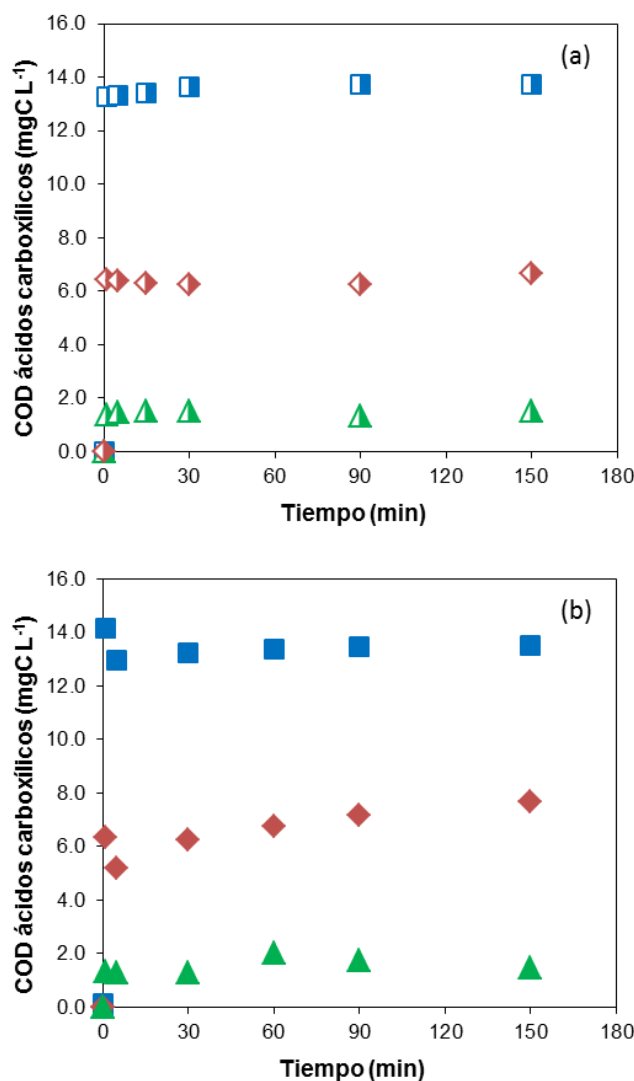


Figura 2.8. Perfiles temporales de concentración de COD correspondiente a los ácidos carboxílicos detectados durante la oxidación Fenton de OG (0.25 mmol L^{-1}). (a) $T = 30^\circ\text{C}$ (símbolos mitad sólidos); (b) $T = 50^\circ\text{C}$ (símbolos sólidos). Condiciones experimentales: $\text{pH}_0=2.8$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=12 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.46 \text{ mmol L}^{-1}$. (□, ■) ácido oxálico; (◊, ◆) ácido tartárico; (△, ▲) ácido acético.

Con el fin de analizar si existen otros intermediarios de reacción y estimar su proporción, en la Figura 2.9 se contrastan los perfiles temporales del contenido de COD medido en las muestras de reacción con el COD correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados. Se infiere que el cambio gradual de la concentración de COD a 30°C luego de los 30 minutos está relacionado con la oxidación de compuestos intermediarios aromáticos, los cuales se oxidan completamente a ácidos carboxílicos luego de 150 minutos de reacción. En la operación a 50°C , se observa que a partir de los 60 minutos sólo quedan ácidos carboxílicos en solución.

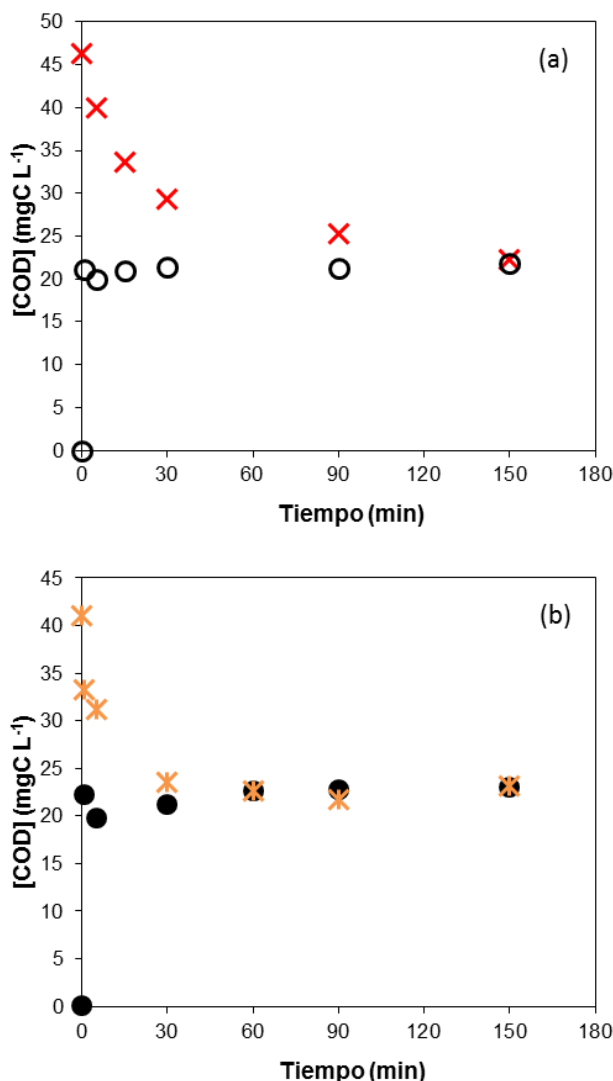


Figura 2.9. Perfiles temporales del (×,*) contenido de COD medido en las muestras de reacción; (○,●) COD correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados. (a) T = 30°C; (b) T = 50°C.

En líneas generales, la temperatura influye fundamentalmente sobre la velocidad de formación de ácidos carboxílicos de cadena corta, más que sobre el tipo de ácido, la cantidad y distribución de los mismos. El proceso a 50°C es claramente más rápido.

Si bien la operación a mayor temperatura puede mejorar la velocidad de mineralización en períodos cortos, en los procesos prolongados puede conducir a una disminución de la eficiencia, ya que las reacciones parasitarias son también favorecidas (Tabla 2.1).

A su vez es importante remarcar que este efecto depende de las condiciones de operación. La temperatura no representa una mejora significativa del proceso cuando la concentración de oxidante es inferior al valor estequiométrico, como se evidencia en los resultados para los experimentos #13 y #14 (Figura 2.3). A una temperatura de 50°C, el H₂O₂ se consume completamente dentro de los 90 a 120 minutos y la velocidad de

mineralización disminuye, dado que la concentración de radicales hidroxilo es insuficiente.

Los resultados pueden ser interpretados con mayor profundidad a través del análisis de los perfiles de oxígeno disuelto. La Figura 2.10 presenta la evolución de los perfiles de concentración de oxígeno disuelto obtenidos en diferentes condiciones experimentales, con burbujeo de aire. Típicamente, en $t = 0$ la concentración de oxígeno es igual al valor de saturación (O_2^*) a la temperatura de operación. Luego, el oxígeno disuelto generalmente disminuye debido a que la velocidad de consumo a través de la reacción (1.23) es mayor que la fuente de suministro de oxígeno (velocidad de generación y transporte de oxígeno desde el aire que se burbujea). Cuando se alcanza el valor mínimo de concentración de oxígeno disuelto estos términos son iguales. Posteriormente, la concentración de O_2 aumenta hasta un valor máximo debido a que prevalece la generación de oxígeno. La concentración de radicales orgánicos $R\bullet$ es pequeña en comparación con la de radicales hidroxilo y por lo tanto la reacción (1.23) no predomina por sobre las reacciones (1.6) - (1.7) (Santos-Juanes y col., 2011). Finalmente, la concentración de oxígeno disuelto vuelve lentamente al valor de solubilidad ya que las reacciones que ocurren mayormente no implican la generación de oxígeno. Bajo ciertas condiciones, no se observa consumo inicial de O_2 y la concentración de oxígeno disuelto aumenta a partir del valor inicial de solubilidad (Santos-Juanes y col., 2011).

Los perfiles de la Figura 2.10 (a) muestran que el consumo neto de oxígeno se reduce incluso hasta ser imperceptible cuando se utilizan mayores concentraciones de catalizador y oxidante, y teóricamente se forman más radicales hidroxilo. Como se mencionó previamente, si bien una mayor producción de $HO\bullet$ beneficia el consumo de COD, promueve en mayor medida las velocidades de las reacciones responsables de la generación de oxígeno, dando como resultado una disminución en la eficiencia en el uso del oxidante.

Al aumentar la concentración inicial de COD, disminuye la generación de oxígeno a través de las reacciones scavenger e incluso puede aparecer el período de consumo de O_2 , como se observa en las Figura 2.10 (a) y (b). Esto indica que, cuando aumenta la concentración de compuestos orgánicos, predominan las reacciones entre radicales hidroxilo y los productos orgánicos intermediarios.

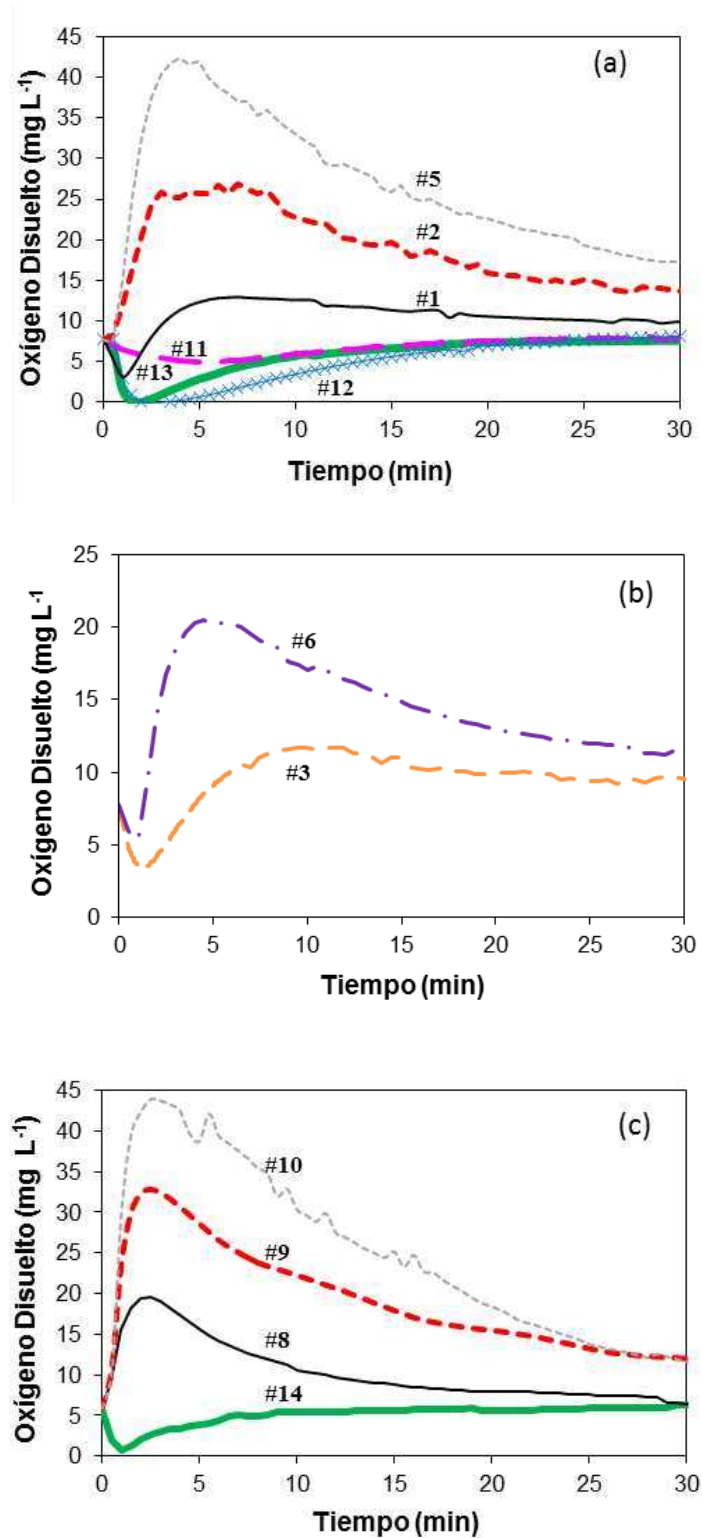


Figura 2.10: Evolución temporal de la concentración de oxígeno disuelto durante las reacciones. Perfiles para (a) 25°C, OG₀ = 0.25 mmol L⁻¹ (COD₀ = 4 mmol L⁻¹); (b) 25°C, OG₀ = 0.5 mmol L⁻¹ (COD₀ = 8 mmol L⁻¹); (c) 50°C, OG₀ = 0.25 mmol L⁻¹ (COD₀ = 4 mmol L⁻¹).

Los perfiles de oxígeno disuelto obtenidos a 50°C se presentan en la Figura 2.10 (c). A pesar de que el valor de la solubilidad de oxígeno es menor y el transporte de oxígeno se ve favorecido con la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto medida durante

los primeros minutos de reacción es mayor. La generación de oxígeno aumenta debido a que la temperatura acelera la producción de HO• y, si bien favorece el consumo de COD, promueve preferentemente las reacciones parasitarias.

Los perfiles de oxígeno disuelto determinados principalmente por el consumo de oxígeno son un indicio de la posible escasez de peróxido de hidrógeno y/o catalizador. Esto afectaría negativamente la velocidad de mineralización (experimentos #3, #11 - #14), ya que la reacción estaría procediendo principalmente a través de la reacción (1.23), y no hay suficientes radicales hidroxilo para lograr un mayor grado de mineralización.

Se llevaron a cabo ensayos de reacción burbujeando aire o nitrógeno para las condiciones experimentales de los ensayos #1 y #8, y para los casos en que prevalece el consumo de oxígeno (experimentos #12, #13 y #14), por ser los que podrían verse más afectados por el gas burbujeado. Los resultados obtenidos no presentaron diferencias significativas. Las diferencias halladas se observaron principalmente en los perfiles de oxígeno disuelto y al comienzo de las experiencias. Cuando se burbujea nitrógeno, la reacción se inicia en ausencia de oxígeno. Sin embargo, por ser la generación de oxígeno la que determina en mayor medida el perfil de oxígeno disuelto, el O₂ está prácticamente siempre presente durante el transcurso de la reacción. Teniendo esto en cuenta y considerando también los resultados de Utset y col. (2000), quienes no encontraron diferencias significativas entre experimentos llevados a cabo con distintos caudales de oxígeno o aire, puede explicarse la similitud entre los resultados obtenidos en presencia de burbujeo de aire o nitrógeno. El burbujeo de aire no es entonces realmente necesario para mejorar la mineralización del OG, pero la presencia de un flujo constante de gas permite la comparación entre experimentos realizados con burbujeo de aire y N₂, y contribuye a eliminar las limitaciones de transferencia de masa.

2.3.2 Modelo cinético

Los perfiles de concentración de COD presentados (Figura 2.3-Figura 2.7 (a)) muestran que la oxidación del Orange G y sus productos intermediarios procede en dos etapas. Durante los primeros 5-10 minutos el colorante azoico es rápidamente degradado (etapa Fe⁺²/H₂O₂) y luego, la velocidad de reacción disminuye (etapa Fe³⁺/H₂O₂). Este tipo de

comportamiento cinético ha sido reportado en bibliografía (Ramirez y col., 2009; Wu y col., 2011; Sun y col., 2009; Burbano y col., 2005).

En las siguientes secciones, se describe la influencia de la temperatura y de las concentraciones iniciales de colorante, peróxido de hidrógeno y catalizador sobre la mineralización durante estas dos etapas mediante un modelo cinético del tipo “lumped” que propone dos reacciones globales para representar cada etapa. Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente a regresiones lineales multivariadas mediante el uso del software de Análisis Estadístico de datos R (R Core Team, 2012). El modelo se valida dentro del rango de condiciones estudiado en los experimentos #1 a #10, en los que $H_2O_{2,0}/OG_0 > 42$, la relación $H_2O_{2,0}/Fe^{+2}_0$ se encuentra entre 24 y 48, y $pH_0 = 3$.

2.3.2.1 Etapa Fe^{2+}/H_2O_2

La velocidad inicial de remoción de COD ($-r_{COD,0}$) fue estimada siguiendo el procedimiento propuesto por Wu y col. (2011). Se grafica la relación (tiempo)/(X_{COD}) vs. tiempo, se obtiene una línea recta ($R^2 > 0.98$) con ordenada al origen "a" y pendiente "b", y se estima $(-r_{COD,0}) = \frac{COD_0}{a}$.

Asumiendo luego que la velocidad inicial de consumo de COD responde a la ecuación general:

$$-r_{COD,0} = k_0(T) \cdot (COD_0)^{x_0} \cdot (H_2O_{2,0})^{y_0} \cdot (Fe^{+2}_0)^{z_0} \quad (2.7)$$

que aplicando logaritmo y reordenando queda:

$$\ln(-r_{COD,0}) = \ln(k_0(T)) + x_0 \ln(COD_0) + y_0 \ln(H_2O_{2,0}) + z_0 \ln(Fe^{+2}_0) \quad (2.8)$$

se correlacionan los datos experimentales correspondientes a una dada temperatura mediante una regresión lineal multivariable para determinar los órdenes de reacción: $x_0=1$, $y_0=0$, $z_0=1$ (R^2 ajustado=0.9929 y valor-p=0.0035). Los valores de k_0 hallados para cada temperatura se ajustan según la ley de Arrhenius y se calcula la energía de activación (E_a). Los resultados se presentan en la Tabla 2.2.

2.3.2.2 Etapa Fe³⁺/H₂O₂

Independientemente de la complejidad del mecanismo Fenton, se puede suponer que la mineralización en este proceso se rige mayormente por la reacción (1.15). Por lo tanto, la velocidad de reacción podría representarse según la ecuación (2.9).

$$-r_{\text{COD}} = k \cdot \text{HO}^\bullet \cdot \text{COD}^n \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta que los radicales hidroxilo son especies altamente reactivas, es posible considerar que su concentración toma un valor de estado estacionario durante el proceso; en consecuencia, la expresión (2.9) puede simplificarse para dar la (2.10).

$$-r_{\text{COD}} = k_1' \cdot \text{COD}^n \quad (2.10)$$

En todos los experimentos, los datos medidos luego de los 30 minutos de reacción responden bien a una cinética de segundo orden ($R^2 > 0.98$). Además, siguiendo el enfoque utilizado por Ramírez y col. (2009) para la decoloración de Orange II, se propone que k_1' es una función de la temperatura, de las concentraciones iniciales de H₂O₂ y de Fe²⁺, y también de la concentración de otras especies que pueden reaccionar con los radicales hidroxilo, presentes en la mezcla de reacción; entonces:

$$k_1' = k_1(T) \cdot (\text{COD}_0)^{x_1} \cdot (\text{H}_2\text{O}_{2_0})^{y_1} \cdot (\text{Fe}_0^{+2})^{z_1} \quad (2.11)$$

Aplicando logaritmo y reordenando:

$$\ln(k_1') = \ln(k_1(T)) + x_1 \cdot \ln(\text{COD}_0) + y_1 \cdot \ln(\text{H}_2\text{O}_{2_0}) + z_1 \cdot \ln(\text{Fe}_0^{+2}) \quad (2.12)$$

Nuevamente, se ajustan los datos experimentales hallados a una dada temperatura por una regresión lineal multivariada. Los órdenes de reacción resultantes son: $x_1 = -1.7$, $y_1 = 0$, $z_1 = 0.2$ (R^2 ajustado = 0.9949 y valor-p = 0.0026). Luego, los valores de k_1 se correlacionan mediante la ley de Arrhenius. Los resultados obtenidos también se incluyen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Parámetros de ajuste calculados a partir de los experimentos #1 - #10 a pH₀=3.

	T (°C)	k ₀ (mM ⁻¹ .min ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
ETAPA Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	25	0.0313 ± 0.0052	34.06	0.988
	35	0.0545 ± 0.0027		
	50	0.0917 ± 0.0122		
	T (°C)	k ₁ (mM ^{0.5} .min ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
ETAPA Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	25	0.0100 ± 0.0013	7.84	0.999
	35	0.0111 ± 0.0006		
	50	0.0128 ± 0.0002		

El orden x_1 (-1.7) está de acuerdo con Ramírez y col. (2009), quién reportó un efecto negativo de la concentración inicial de COD sobre la constante cinética aparente para la etapa $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la oxidación Fenton de Orange II (según un orden de -0.67). El valor de energía de activación obtenido para la primera etapa del proceso está de acuerdo con el reportado por Gallard y col. (1998) ($34.84 \text{ kJ mol}^{-1}$) para la decoloración de Orange G usando el proceso Fenton. La comparación entre los valores de energías de activación de cada etapa confirma que la temperatura influye principalmente sobre la etapa $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$. Este modelo pone de manifiesto el efecto despreciable de la concentración inicial de oxidante sobre la velocidad de mineralización del OG dentro del rango de condiciones de operación estudiado (para una cantidad de oxidante mayor o igual a la estequiométrica teórica necesaria para mineralizar completamente la concentración inicial de Orange G (OG_0)).

A partir de los datos experimentales, se estima que la primera etapa tiene una duración de aproximadamente 10 minutos. La concentración de COD predicha a los 10 minutos considerando una velocidad de consumo de COD constante y dada por la ecuación (2.7) en ese período, se considera como el valor "inicial" para la segunda etapa.

En resumen, la velocidad de consumo de COD puede ser representada por:

$$\begin{aligned}
 0 < t \leq 10 \text{ min} \quad (-r_{\text{COD},0}) &= 30485 \cdot e^{\frac{-34.06 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}} \cdot (\text{Fe}_0^{+2})^1 \cdot (\text{H}_2\text{O}_{2_0})^0 \cdot (\text{COD}_0)^1 && (\text{mmol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \\
 t > 10 \text{ min} \quad (-r_{\text{COD}}) &= 0.237 \cdot e^{\frac{-7.84 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}} \cdot (\text{Fe}_0^{+2})^{0.2} \cdot (\text{H}_2\text{O}_{2_0})^0 \cdot (\text{COD}_0)^{-1.7} \cdot (\text{COD})^2 && (\text{mmol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})
 \end{aligned}$$

La Figura 2.11 muestra que las expresiones cinéticas propuestas predicen satisfactoriamente los datos experimentales con un error global del 3%, estimado como la desviación estándar de los errores calculados como la diferencia entre el valor predicho y el experimental.

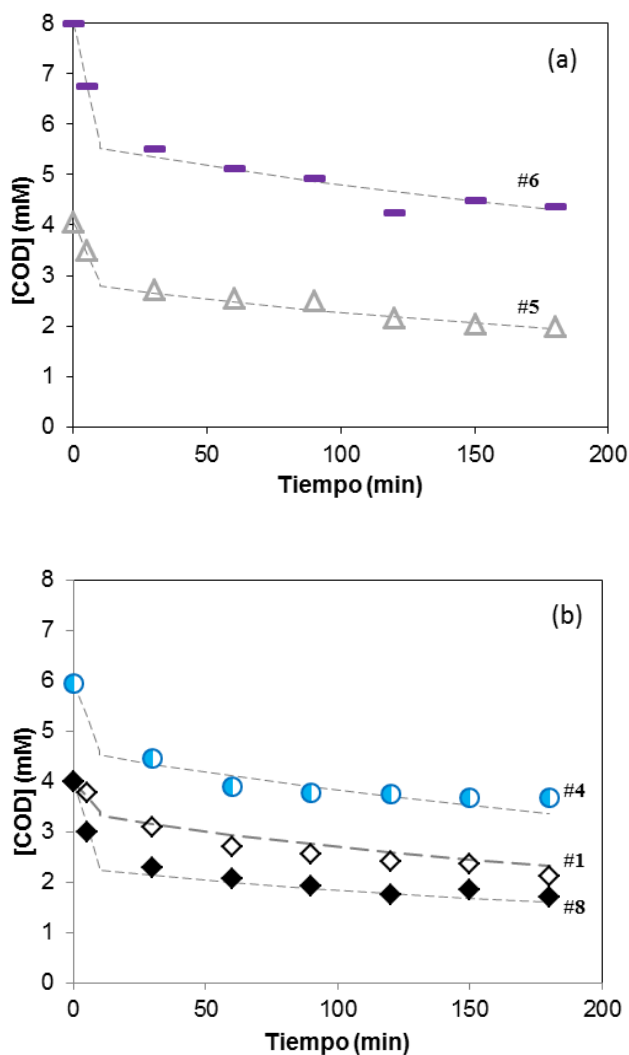


Figura 2.11: Perfiles de COD experimentales y predichos por el modelo cinético propuesto.

2.3.3 Efecto de la dosificación de oxidante

Hasta este punto, puede concluirse que es necesaria la generación de una cantidad adecuada de radicales hidroxilo durante los primeros minutos de reacción para lograr la decoloración completa e instantánea del OG (reacción (1.15)). Una vez que se forman los radicales orgánicos, tanto el peróxido de hidrógeno residual como los radicales hidroxilo contribuyen a la mineralización a través de las reacciones (1.16) - (1.17). Estas cuestiones demuestran la importancia de diseñar una adecuada estrategia de alimentación de oxidante, que permitirá lograr mejores resultados en términos de mineralización y de eficiencia en el proceso de Fenton.

La adición secuencial de H_2O_2 en la degradación del OG fue estudiada en las condiciones enumeradas en la Tabla 2.3. El experimento #1 fue seleccionado como

referencia, por lo que cantidad total de oxidante adicionado corresponde a una concentración de 12 mmol L⁻¹. En estos experimentos con dosificación, el peróxido de hidrógeno fue añadido en diferentes alícuotas pero la primera dosis se fijó en 6 mmol L⁻¹, una concentración suficiente para asegurar la decoloración instantánea y una velocidad de mineralización inicial apropiada, como se muestra en la Figura 2.3 (a). Las Figura 2.12 y Figura 2.13 presentan los perfiles de concentración de COD y H₂O₂, y los perfiles de oxígeno disuelto, respectivamente, para los experimentos realizados con múltiples dosis de H₂O₂. También se ha incluido, para facilitar el análisis, la evolución temporal de la concentración de COD en las reacciones con una única dosis de 12 mmol L⁻¹ a 25 y 50° C (experimentos # 1 y # 8). El efecto de la adición escalonada de oxidante sobre el proceso Fenton parece depender de la concentración de H₂O₂ añadida en cada paso, del número de dosis y de la temperatura. El mayor grado de mineralización alcanzado fue en el experimento #15, en el que se añadieron dos dosis de 6 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (a los 0 y 30 minutos) a 25° C. En este caso, el oxidante no se consume completamente dentro de los 180 minutos de reacción Figura 2.12(b). La adición de un segundo agregado de H₂O₂ favorece la oxidación de los productos intermediarios a través de las reacciones (1.16) y (1.17). Además, se evidencia un incremento del 43% en la eficiencia calculada para el experimento # 15 con respecto a la correspondiente al experimento realizado con una única dosis a 25° C (ensayo # 1). En estas condiciones, la formación secuencial de radicales hidroxilo parece reducir la extensión de las reacciones parasitarias y beneficia la eficiencia del proceso.

Tabla 2.3: Condiciones estudiadas y resultados alcanzados a los 180 minutos. Fe₀⁺²=0.46 mmol L⁻¹, OG₀=0.25 mmol L⁻¹.

Ensayo #	Múltiples dosis de H ₂ O ₂	T (°C)	% Fe ppdo	ε
15	6 mmol L ⁻¹ (0') + 6 mmol L ⁻¹ (30')	25	-	5.6
16	6 mmol L ⁻¹ (0') + 3 mmol L ⁻¹ (30') + 3 mmol L ⁻¹ (90')	25	-	4.4
17	6 mmol L ⁻¹ (0') + 6 mmol L ⁻¹ (30')	50	-	3.2

Para intentar mejorar aún más estos resultados, se evaluó la posibilidad de añadir el oxidante en tres dosis de 6, 3 y 3 mmol L⁻¹ (experimento #16), pero no se observó ninguna mejora. Después de la segunda dosis, el grado de mineralización y la concentración de oxígeno disuelto progresan lentamente. Luego de la tercera dosis, la mineralización prácticamente se detiene y el oxígeno disuelto aumenta apreciablemente

(según se observa en la Figura 2.13), sugiriendo que sólo son promovidas las reacciones parasitarias. Por lo tanto, la eficiencia mejora sólo un 11% con respecto al experimento de referencia (Tabla 2.3).

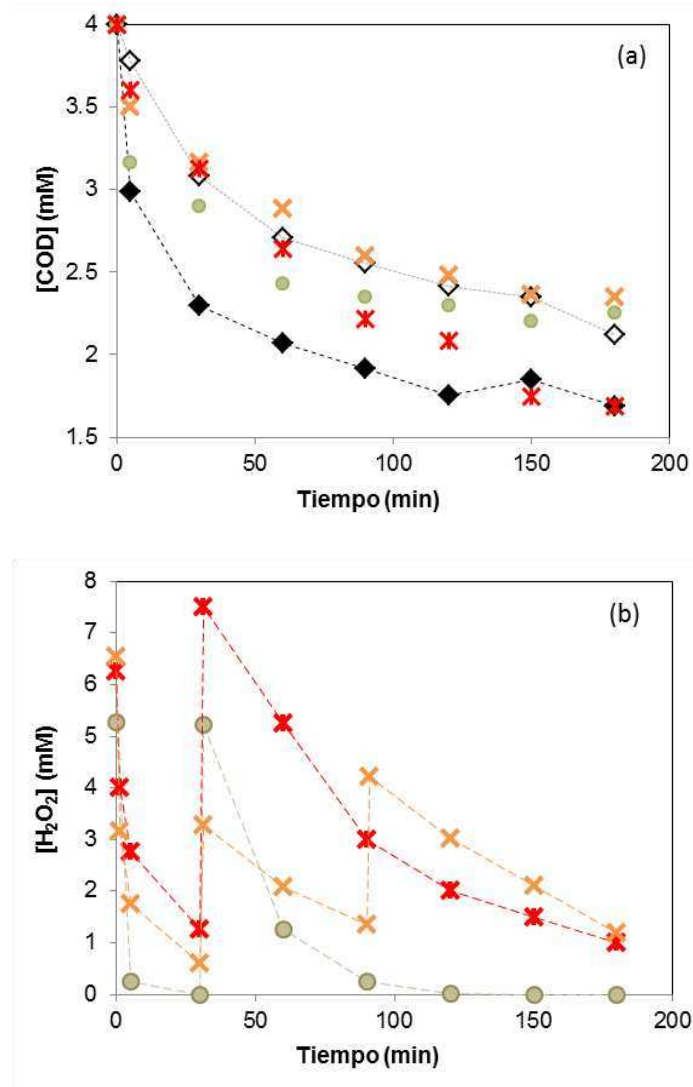


Figura 2.12 Evolución temporal de la concentración de (a) COD; (b) H₂O₂, en los experimentos con dosificación de oxidante. pH₀ = 3, con burbujeo de aire, Fe₀⁺² = 0.46 mmol L⁻¹, OG₀ = 0.25 mmol L⁻¹. (∗) experimento #15; (×) experimento #16; (●) experimento #17.

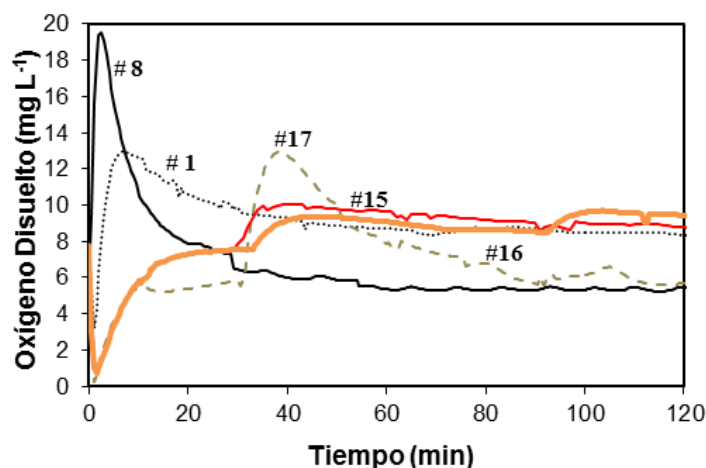


Figura 2.13 Perfiles de oxígeno disuelto para los experimentos de dosificación de oxidante. Se incluyen los perfiles de los ensayos #1 y #8 a efectos comparativos.

Por último, la dosificación del peróxido de hidrógeno fue investigada a 50°C en el experimento #17. El oxidante añadido inicialmente (6 mmol L^{-1}) se consume completamente durante los primeros 30 minutos de reacción (Figura 2.12 (b)). La segunda dosis de H_2O_2 se adiciona a los 30 minutos y se observa una ligera mejora en la velocidad de consumo de COD. Después del agregado de la segunda dosis, se observa un importante incremento en la concentración de oxígeno disuelto (Figura 2.13), sugiriendo que el oxidante añadido se consume principalmente en reacciones parasitarias. Luego de 90 minutos, el oxidante se agota nuevamente y la mineralización finaliza. Comparando los experimentos #15 y #17, surge la conclusión de que no siempre es recomendable la intensificación del proceso mediante la combinación de un aumento de la temperatura y la dosificación de oxidante.

Los resultados obtenidos indican que, en determinadas condiciones, es posible mejorar simultáneamente el grado de conversión de COD y la eficiencia del uso de oxidante; algo que no se logra con una única dosis de oxidante. Los parámetros de dosificación (número de dosis, concentración de oxidante por dosis y temperatura) deben ser cuidadosamente seleccionados. El agotamiento del oxidante antes de un nuevo agregado o la adición de muchas pequeñas dosis no resultan adecuados, ya que afectan negativamente la mineralización.

2.4 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se investiga la performance del proceso Fenton homogéneo de soluciones acuosas de un colorante modelo, OG, bajo diferentes condiciones de operación, tomando como parámetros el burbujeo de aire o N_2 , las concentraciones iniciales de contaminante orgánico, de oxidante y de catalizador, el pH inicial y la temperatura. En base al trabajo experimental y al análisis de resultados presentados en este capítulo, se concluye que:

- Dentro del rango de condiciones estudiado, se logra una decoloración completa e instantánea y una mineralización parcial de la solución de OG.
- El burbujeo de aire no mejora la mineralización del OG, pero un flujo constante de gas contribuye a eliminar las limitaciones de transferencia de masa. La performance del proceso no se ve afectada por la especie de gas utilizada ya que la generación de oxígeno por reacción predomina y el O_2 está siempre presente durante la reacción.
- No hay oxidación del Orange G por efecto del oxígeno en ausencia de H_2O_2 , y los radicales orgánicos se forman sólo si el peróxido de hidrógeno está presente. Por ello, la concentración de oxidante es un parámetro fundamental en el proceso Fenton. Los resultados referidos al efecto de la concentración de oxidante difieren significativamente dependiendo de si el contenido de H_2O_2 es mayor o menor que la cantidad estequiométrica teórica necesaria para oxidar completamente el contaminante:
 - * $[H_2O_2]$ por encima de la cantidad estequiométrica: un aumento de la concentración de oxidante no modifica considerablemente la velocidad de mineralización del OG. Sin embargo, la eficiencia disminuye en forma apreciable, por lo que se concluye que las reacciones scavenger son favorecidas en mayor medida.
 - * $[H_2O_2]$ muy por debajo de la cantidad estequiométrica: se consume completamente el oxidante y la reacción prácticamente se detiene o procede lentamente principalmente a través de las reacciones de oxidación con O_2 . Se obtienen bajos niveles de mineralización debido a que la cantidad $HO\bullet$ generada no es suficiente. En este caso resulta beneficioso incrementar la concentración de oxidante.
- Un aumento en la concentración inicial Orange G favorece la velocidad de consumo de COD (no su conversión), al incrementarse la probabilidad de reacción entre

especies orgánicas y oxidantes. Se observa además, una disminución en el consumo de H_2O_2 y un aumento de la eficiencia, probablemente debido a que el oxidante y los radicales generados a partir del mismo, son usados en la oxidación de compuestos orgánicos en mayor medida que en reacciones scavenger con el propio H_2O_2 .

- El pH inicial de la solución no tiene efecto significativo sobre los perfiles de decoloración y concentración de H_2O_2 (al comenzar con $pH \sim 6$, no controlado, este disminuye hasta un valor cercano a 3 en los primeros cinco minutos de reacción, luego de la adición de los reactivos Fenton). Sin embargo, se evidencia una disminución en la conversión de COD alcanzada al utilizar un pH inicial mayor (6.3), condiciones en las cuales se detecta la formación de precipitado. Este efecto negativo del pH sobre la mineralización es más importante cuando se eleva la temperatura. La tendencia observada puede ser atribuida a la mayor formación de hidróxido férrico insoluble al aumentar el pH_0 y la temperatura.
- En general, la mayor eficiencia y mineralización se logra cuando se genera una cantidad adecuada de radicales hidroxilo durante los primeros minutos de reacción, que es utilizada para la rápida decoloración del colorante. En este punto, los radicales orgánicos formados reaccionan con el peróxido de hidrógeno residual y con los radicales hidroxilo, promoviendo la mineralización de la solución modelo.
- La temperatura es un parámetro clave para mejorar la mineralización, siempre que la concentración de oxidante utilizada sea igual o mayor a la dosis estequiométrica. Se acelera el proceso y aumenta la velocidad de reducción de COD en períodos cortos. Sin embargo, en procesos prolongados puede conducir a una disminución de la eficiencia, ya que las reacciones parasitarias también son favorecidas. En líneas generales, mejora la conversión de COD pero se reduce la eficiencia en el uso de H_2O_2 .
- La adición secuencial de peróxido de hidrógeno, en las condiciones adecuadas, permite favorecer conjuntamente la mineralización y la eficiencia, lo cual no es posible con una única dosis de oxidante. Sin embargo, los parámetros de dosificación (número de dosis, concentración oxidante en las dosis y temperatura) deben ser cuidadosamente seleccionados. Por ejemplo, se encuentra que las estrategias que implican el agotamiento total de oxidante antes de añadir la siguiente dosis, o aplicar numerosas pequeñas adiciones, no resultan beneficiosas en términos de mineralización. Tampoco es necesariamente favorable la intensificación del

proceso mediante la combinación de un aumento de la temperatura y la dosificación de oxidante.

- Los perfiles de oxígeno disuelto representan una herramienta útil que contribuye a determinar si las condiciones de operación usadas son poco adecuadas. Se demuestra que los perfiles de oxígeno disuelto regidos principalmente por el consumo de oxígeno son un indicio de la posible escasez de peróxido de hidrógeno y/o catalizador. Esto afecta negativamente la velocidad de mineralización ya que la degradación procede principalmente a través de reacciones de oxidación de radicales orgánicos con O_2 y los radicales hidroxilo no son suficientes para lograr un mayor grado de mineralización. En este caso, aplicar dosis adicionales de peróxido de hidrógeno podría contribuir a lograr un mayor nivel de mineralización.

CAPÍTULO 3
Proceso foto-Fenton
homogéneo

3.1 INTRODUCCIÓN

Los tratamientos Fenton y tipo-Fenton, llevados a cabo en las condiciones apropiadas de operación han demostrado ser capaces de degradar en forma significativa contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Sin embargo, en la práctica, su aplicación en efluentes líquidos textiles es limitada. Estos efluentes suelen contener productos auxiliares y alto contenido de sales que también pueden ser oxidados por los radicales HO• o actuar como inhibidores del proceso, disminuyendo notablemente su efectividad.

El proceso Foto-Fenton (FF) surge como una técnica alternativa de tratamiento de contaminantes orgánicos. Las principales limitaciones del proceso Fenton y los beneficios de suplementar radiación al sistema, se encuentran detallados en las secciones 1.5.1.2 y 1.5.2. Por otra parte, el proceso Foto-Fenton presenta algunos inconvenientes adicionales al aplicarlo como tratamiento de efluentes textiles:

- i) la presencia de compuestos coloreados reduce la penetración de la luz (Pignatello y col., 2007; Malato y col., 2009);
- ii) los efluentes textiles suelen ser alcalinos mientras que el proceso FF requiere condiciones de reacción ácidas (pH=2.8) (Malato y col., 2009; Vedrenne y col., 2012);
- iii) la formación de complejos entre iones férricos y compuestos orgánicos que forman parte del efluente limita la foto-reducción del Fe^{3+} y hasta puede ocasionar la precipitación del hierro, reduciéndose en ambos casos la producción de radicales HO• y la eficiencia global del proceso;
- iv) la alta concentración de iones inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^-) interfiere, y promueve reacciones scavenger de radicales hidroxilo. Se forman complejos estables entre los iones inorgánicos y férricos (por ejemplo: FeCl^+ , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeSO_4^+ y $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$) que son mucho menos fotoactivos que el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, y se forman especies oxidantes (tales como Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}$), más débiles que el HO•. (De Laat y col., 2004; Machulek y col., 2007; Ignat'ev y col., 2009).

La adición de ácido oxálico al sistema de reacción Foto-Fenton (FF/Ferrioxalato) ha sido propuesta como una alternativa para superar algunos de estos inconvenientes (Zepp y col., 1992; Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Pignatello y col., 2007; Malato y col., 2009). En la

sección 1.5.2.1, se exponen las ventajas generadas por la adición de este agente complejante y las reacciones involucradas en el proceso FF/Ferrioxalato. En particular, el uso de ácido oxálico se ha ensayado con éxito en el tratamiento de soluciones con colorantes y efluentes textiles (Arslan y col., 2000; Monteagudo y col., 2008; Huang y col., 2007; Monteagudo y col., 2010; Vedrenne y col., 2012). Sin embargo, este método tiene como desventaja sus altos costos operativos, principalmente asociados con el consumo de energía y reactivos.

Desde el punto de vista económico, un tratamiento de efluentes eficiente puede requerir la combinación de procesos, tales como tratamientos biológicos con procesos de oxidación avanzada (Scott y Ollis, 1995; Sarria y col., 2002; Feng y col., 2010; Oller y col., 2011; Cesaro y col., 2013). Los efluentes refractarios pueden ser pre-tratados químicamente para aumentar su biodegradabilidad antes de ser expuestos a un tratamiento biológico convencional. En forma alternativa, puede aplicarse un pre-tratamiento biológico para eliminar la fracción biodegradable, y así reducir la cantidad de reactivos necesaria para llevar a cabo el subsiguiente proceso oxidativo (Sarria y col., 2002; Oller y col., 2011).

En este capítulo, se presenta un análisis de la eficiencia de los procesos Fenton, foto-Fenton (FF) y foto-Fenton asistido por ferrioxalato (FF/Ferrioxalato) para tratar un efluente representativo de la industria de tintura del algodón, preparado a partir de la información proporcionada por la empresa textil de teñido Erfoc-Acabamentos Têxteis S.A. (Famalicão, Portugal). El trabajo experimental se realizó durante una estadía de investigación financiada por la beca Arcoiris del Programa Erasmus-Mundus en el grupo de investigación del Prof. Vitor Vilar de la Universidad de Porto (Portugal).

El algodón es la fibra más utilizada a nivel mundial, y más del 50% de su producción es teñida con colorantes “reactivos” (ver sección 1.3.2). Desafortunadamente, esta clase de colorantes es muy desfavorable desde el punto de vista ecológico, ya que requiere el consumo de grandes cantidades de agua y los efluentes generados contienen elevadas concentraciones de sales, son fuertemente coloreados y tienen elevada relación entre la demanda biológica y la demanda química de oxígeno (DBO/DQO). Por ejemplo, para teñir 1 kg de algodón con colorantes reactivos se requiere un promedio de 70-150 litros de agua, 0.6-0.8 kg de NaCl y 30-60 g de colorante reactivo, de los cuales un 20-30% no se fijan a

las fibras y son eliminados en el efluente (Allegre y col., 2006; Babu y col., 2007). En este capítulo, se analiza la efectividad de los procesos estudiados teniendo en cuenta los límites de descarga (pH, DQO y DBO₅) establecidos en la Ordenanza 423/97 para el vertido de aguas residuales textiles en Portugal.

En primer lugar, se lleva a cabo la oxidación Fenton con y sin radiación solar artificial de una solución modelo de Orange G para comparar con los resultados presentados en el CAPÍTULO 2. Luego, se estudia el efecto de tratar el efluente textil simulado mediante las siguientes estrategias: oxidación biológica convencional y procesos FF, y FF/Ferrioxalato usando un reactor tubular equipado con un colector parabólico compuesto y radiación solar artificial. Se evalúa la eficiencia del proceso FF/Ferrioxalato en presencia de diferentes valores de concentración inicial de hierro, disponibilidad de H₂O₂ y pH inicial. Finalmente, se lleva a cabo un ensayo FF/Ferrioxalato solar en una planta piloto equipada con colectores parabólicos compuestos (CPCs) en las condiciones de operación que permitieron alcanzar los mejores resultados en escala laboratorio.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparación del efluente textil simulado

Se simuló un efluente textil de la industria de tintura de algodón mezclando dos colorantes reactivos (Procion Deep Red H-EXL Gran y Procion Yellow H-EXL Gran) con los productos auxiliares necesarios para el proceso de tinción, de acuerdo con la información proporcionada por la empresa textil de teñido Erfoc-Acabamentos Têxteis S.A. (Famalicão, Portugal). La concentración de cada componente en el efluente se calculó teniendo en cuenta el porcentaje de fijación de cada compuesto en las fibras de algodón. Las muestras de colorantes y productos auxiliares de tintura fueron suministrados gentilmente por la empresa mencionada y por DyStar Anilinas Têxteis, Unip Ltd (Porto, Portugal).

La Tabla 3.1 lista los colorantes y productos auxiliares utilizados, su función y principales características químicas. También se incluye la concentración de cada compuesto y su contribución al contenido de COD en el efluente final. Todos los productos químicos

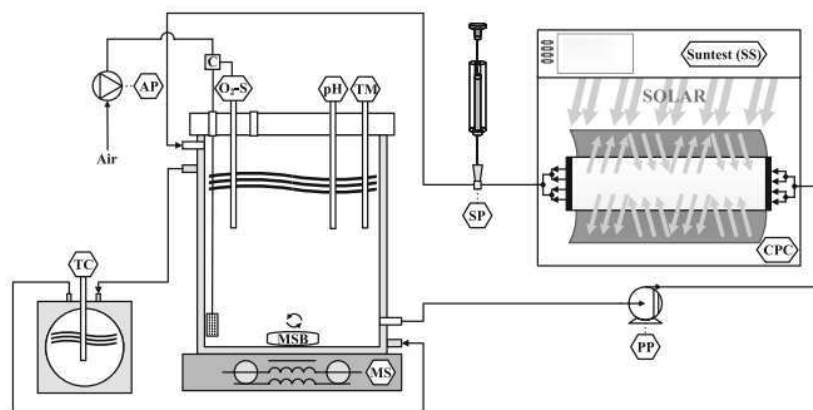
utilizados fueron de grado analítico sin purificación adicional. Se utilizó agua ultrapura producida por el sistema Millipore® (modelo directo-Q) y agua desionizada mediante un sistema de ósmosis inversa (Panice®).

Tabla 3.1. Colorantes y productos auxiliares presentes en el efluente sintético.

Compuesto	Etapa del proceso en que es agregado	Función	Características Químicas	Efluente	
				Concentración	COD (mgC L ⁻¹)
Procion Yellow H-EXL	Teñido	Teñido	Colorante reactivo azoico	0.006 g L ⁻¹	4.0
Procion Deep Red H-EXL gran	Teñido	Teñido	Colorante reactivo azoico	0.04 g L ⁻¹	12.5
Mouillant BG/JT	Preparación de la fibra	Anti-aceite	Composición basada en etoxilatos alifáticos	0.09 mL L ⁻¹	10.8
Anticassure BG/BD	Preparación de la fibra	Anti-arrugas	Solución acuosa de acrilamida	0.06 mL L ⁻¹	0
Hidróxido de Sodio 50% (w/v)	Preparación de la fibra	Sistema alcalino	Base	0.57 mL L ⁻¹	0
Peróxido de hidrógeno 200 vol.	Preparación de la fibra	Oxidante de colorantes	Reactivo oxidante	0.18 mL L ⁻¹	0
Ácido acético	Preparación de la fibra	Generador ácido	Ácido	0.11 mL L ⁻¹	45.2
Zerox	Preparación de la fibra	Neutralizado de peróxido de hidrógeno	Catalasa	0.08 mL L ⁻¹	0
Enzima BG/FB	Preparación de la fibra	Blanqueo	Celulasa fúngica	0.05 mL L ⁻¹	2.8
Sequion M150	Teñido	Corrector de agua	Compuesto por fosfonatos y carboxilatos	0.14 mL L ⁻¹	33.6
Cloruro de sodio	Teñido	Electrolito	Electrolito	1.16 g L ⁻¹	0
Carbonato de sodio	Teñido	Sistema alcalino	Base	2.6 g L ⁻¹	0
Sandozin NRW LIQ ALT C	Lavado	Detergente	Polietileno glicol éter isotridecílico	0.12 mL L ⁻¹	5.1

3.2.2 Sistema experimental

Los ensayos del proceso Foto-Fenton se llevaron a cabo en un foto-reactor de escala laboratorio con luz solar simulada. La Figura 3.1 muestra un esquema del sistema experimental utilizado, si bien en los experimentos descritos en este capítulo no se empleó la línea de burbujeo de aire ni se realizaron mediciones de la concentración de oxígeno disuelto.



TC: Controlador de Temperatura	TM: Termómetro
PP: Bomba Peristáltica	MSB: Barra de Agitación Magnética
AP: Bomba de Aire	MS: Agitador Magnético
C: Controlador	CPC: Colector Parabólico Compuesto
O ₂ -S: Sensor de Oxígeno Disuelto	SS: Sistema Solar
pH: pH-metro	SP: Punto de Muestreo

Figura 3.1. Representación esquemática del sistema experimental utilizado, conformado por el reactor de escala laboratorio y el simulador de radiación solar (reproducido de Soares y col., 2013).

El sistema básicamente consiste en:

- I) un vaso de precipitado de vidrio (1.5 L de capacidad) provisto de agitación y de una camisa de refrigeración acoplada a un baño termostático (Companion Lab, modelo RW-0525G);
- II) un simulador de radiación solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS +) con 1.100 cm² de superficie de exposición, una lámpara de arco de xenón de 1700 W refrigerada por aire, un filtro de luz de día y un filtro de cuarzo con recubrimiento IR (Figura 3.2);

III) un colector parabólico compuesto (CPC) con 0.023 m^2 de área iluminada con reflectores de aluminio anodizado y un tubo de borosilicato (Schott Duran de tipo 3.3, Alemania, longitud de onda de corte de 280 nm, diámetro interno de 46.4 mm, longitud de 160 mm y 1.8 mm de espesor) (Figura 3.2);

IV) una bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II);

V) un medidor de pH y temperatura (VWR sinfonía - SB90M5).

La intensidad de radiación UV (280-400nm) se midió utilizando un radiómetro UV de banda ancha (Kipp & Zonen BV, modelo CUV5) situado a nivel del centro del foto-reactor, en el interior del simulador SUNTEST. Con el fin de registrar la radiación incidente ($W_{UV} \text{ m}^{-2}$), el radiómetro fue conectado a una unidad de visualización de mano (Kipp & Zonen BV, modelo Meteon).



Figura 3.2. Simulador de radiación solar SUNTEST XLS + (ATLAS) equipado con un colector parabólico compuesto (CPC). Fotos del exterior e interior del equipo.

Además de los ensayos en escala laboratorio, se realizó un experimento bajo luz solar en una planta piloto de 50 L instalada en la terraza del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Porto, Portugal. Las condiciones de operación se fijaron teniendo en cuenta aquellas que permitieron alcanzar los mejores resultados en escala laboratorio. La planta piloto, operada en forma batch, está compuesta por un sistema fotocatalítico constituido por los CPCs (2.19 m^2), un tanque de almacenamiento de polipropileno (50 L), una bomba de recirculación (ARGAL, modelo TMB), un caudalímetro (Stube, modelo DFM 165-350), válvulas de polipropileno (FIP) y tuberías de conexión. Los colectores solares utilizados se componen de diez tubos de vidrio

de borosilicato (Schott Duran de tipo 3,3, Alemania, longitud de onda de corte de 280 nm, diámetro interno de 46.4 mm, 1500 mm de longitud y 1.8 mm de espesor) conectados en serie por uniones de polipropileno, montados sobre una plataforma fija inclinada 41° (latitud local) hacia el sur (Figura 3.3). La radiación solar UV fue medida mediante un radiómetro UV global (ACADUS 85-PLS) montado sobre la planta piloto con su mismo ángulo, el cual proporciona datos en términos de $W_{UV} m^{-2}$ incidente.

La energía UV acumulada hasta el tiempo t_n ($Q_{UV,n} kJ L^{-1}$) se calcula considerando la recibida durante el intervalo de tiempo Δt_n sobre la superficie del reactor en la misma posición con respecto al sol; expresada por unidad de volumen, según la ecuación (3.1).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{1000 \times V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.1)$$

donde Δt_n (s) es el tiempo transcurrido entre la toma de dos muestras sucesivas (n-1) y (n), t_n (s) es el tiempo en el que se recolecta la muestra (n), $Q_{UV,n-1}$ ($kJ L^{-1}$) es la energía acumulada desde el inicio del proceso y la toma de la muestra (n-1), V_t (L) es el volumen total de reactor, A_r (m^2) es el área de colector iluminada y $\overline{UV}_{G,n}$ ($W m^{-2}$) es la radiación solar ultravioleta promedio medida durante el período Δt_n (s).



Figura 3.3. Planta piloto solar.

Por último, los tratamientos biológicos realizados se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un vaso de precipitado de vidrio (1.5 L de capacidad) equipado con un agitador magnético. Se suministró aire a través de un difusor de aire situado en la parte inferior del reactor.

3.2.3 Procedimiento experimental

3.2.3.1 Experimentos de oxidación

Los experimentos realizados en el foto-reactor de escala laboratorio se llevaron a cabo utilizando 1 L de solución de Orange G o efluente simulado. El líquido fue bombeado hacia la unidad CPC y homogeneizado en la oscuridad por recirculación a un caudal de 1.15 L min^{-1} . El volumen de reactor iluminado es de 0.27 L. En todos los casos, la temperatura se controló con un baño termostático a 30°C . El pH se ajustó al valor deseado utilizando ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, y se controló durante las reacciones manteniéndolo en un valor aproximadamente constante. Para los ensayos Foto-Fenton (FF), el pH se ajustó en 2.8, y después se añadió la cantidad calculada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sólido para lograr la concentración deseada. Para los experimentos del proceso Foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FF/Ferrioxalato) se añadió, en primer lugar, ácido oxálico (relación molar Fe/oxalato = 1:3), y luego se ajustó el pH al valor deseado antes de la adición del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necesario para lograr la concentración deseada. Se tomaron muestras tras la adición de cada uno de los reactivos para evaluar las condiciones iniciales. Se encendió el SUNTEST y se fijó la intensidad de radiación en 500 Wm^{-2} ($41.3 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$). Luego, se añadió la dosis de peróxido de hidrógeno calculada para lograr la concentración deseada y dar comienzo a la reacción. Para el tratamiento del colorante Orange G sólo se agregó una única dosis de oxidante al comienzo, con el fin de trabajar en las mismas condiciones de reacción que en el tratamiento Fenton (CAPÍTULO 2 En el caso del efluente simulado, la concentración de H_2O_2 se mantuvo dentro de un intervalo deseado a lo largo del curso de la reacción: 50-100 (1.5-2.9), 100-200 (2.9-5.9) o 200-300 (5.9-8.8) mg L^{-1} (mmol L^{-1}), mediante la reposición de la cantidad de oxidante consumida. Se tomaron muestras a tiempos pre-definidos para la evaluación de los procesos de degradación. También se llevaron a cabo ensayos de reacción FF y FF/Ferrioxalato con soluciones de cada uno de los componentes que forman parte del efluente, siguiendo el mismo procedimiento.

Para la reacción FF/Ferrioxalato solar realizada en la planta piloto se prepararon 40 L de efluente simulado, que fueron colocados en el tanque de almacenamiento de la unidad, y recirculados a través de los CPCs (2.19 m^2 de superficie iluminada) a un caudal de 20 L min^{-1} . Se seleccionaron las mejores condiciones experimentales halladas en escala

laboratorio. El efluente fue homogeneizado durante 15 minutos en la oscuridad y luego se tomó la primera muestra. Se añadió ácido oxálico (relación molar Fe/oxalato de 1:3) y se ajustó el pH usando H_2SO_4 (se tomó otra muestra después de 15 minutos para confirmar el pH). Luego, se agregó el cloruro férrico y se homogeneizó durante 15 minutos antes de tomar la tercera muestra para el control de la concentración de hierro. Finalmente, se añadió el H_2O_2 y se destaparon los CPCs para exponerlos a la luz solar y dar inicio a la reacción. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para evaluar el proceso de degradación. La concentración de H_2O_2 se mantuvo dentro del rango deseado mediante la reposición de la cantidad consumida.

3.2.3.2 Experimentos biológicos

Para cada ensayo, se colocó 1 L de solución en el reactor y se ajustó el pH con NaOH y/o H_2SO_4 hasta un valor cercano a 7 (+/- 0.5). Luego, se agregaron los nutrientes minerales (KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , NH_4Cl , MgSO_4 , CaCl_2 y FeCl_3) y los lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de efluentes municipal. La cantidad de lodos centrifugados fue estimada teniendo en cuenta la relación entre inóculo y carbono orgánico disuelto establecida por la OECD (1992). La primera muestra se tomó luego de 15 minutos de agitación mecánica y burbujeo de aire. Además, se recolectaron muestras en forma periódica para evaluar el proceso de degradación biológica. El pH y la concentración de oxígeno disuelto se mantuvieron dentro de los rangos 6.5-7.5 y 1.0-3.0 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente.

3.2.4 Determinaciones analíticas y métodos

La concentración total de hierro disuelto (TDI) se midió por un método espectrofotométrico usando 1,10-fenantrolina, según la norma ISO 6332 (1988). La concentración de H_2O_2 a lo largo de los experimentos se midió siguiendo el método del vanadato (Nogueira y col., 2005). Se evaluó visualmente el color de las muestras diluidas 1:40. Se utilizó un espectrofotómetro UNICAM Helios para obtener los espectros UV-Vis entre 200-800 nm. Se midió la absorbancia de las muestras a 518 nm para determinar el grado de remoción de

color durante el tratamiento. También se registraron las absorbancias a 510 nm (método de fenantrolina) y a 450 nm (método vanadato). Dado que el efluente textil absorbe en estas longitudes de onda, se midió en cada caso la absorbancia de una muestra blanco/control a la longitud de onda correspondiente, para corregir los valores.

Se identificaron y cuantificaron los ácidos carboxílicos usando un HPLC de exclusión de iones (VWR Hitachi ELITE LaChrom) equipado con una columna Rezex™ ROA-Organic Acid H⁺ (8%) 300 × 7.8 mm (Phenomenex). El equipo fue operado a 298K en modo isocrático usando como fase móvil H₂SO₄ 0.005 eq L⁻¹ a un caudal de 0.5 ml min⁻¹. El volumen de inyección por muestra fue de 10 µL y el detector de arreglo de diodos DAD (L-2455) se fijó en $\lambda = 210$ nm. El método permite la detección simultánea de 17 ácidos carboxílicos: cítrico, oxálico, tartrónico, maleico, oxámico, tartárico, málico, malónico, glicólico, succínico, shikímico, fórmico, acético, glutárico, fumárico, propiónico y acrílico. Las concentraciones de iones fueron medidas por cromatografía iónica (Dionex ICS-2100 para aniones y Dionex DX-120 para cationes) usando un equipo Dionex IonPac (AS9-HC/CS12A columnas 4 mm × 250 mm; supresor ASRS®300 / CSRS®300 4 mm, aniones/cationes). El programa para la determinación de aniones / cationes comprende una corrida de 12 min de duración con 30 mmol L⁻¹ de NaOH / 20 mmol L⁻¹ ácido metanosulfónico a un caudal de 1.5 / 1.0 mL min⁻¹, respectivamente. Las muestras se filtraron usando filtros de membrana de nylon 0.45 µm antes de su análisis.

La concentración de carbono orgánico disuelto (COD) fue determinada mediante un analizador CT-TOC-TN (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) equipado con un auto sampler ASI-V (Shimadzu, modelo TOC-VCSN). El nitrógeno disuelto total (NT) se midió en el mismo analizador TC-TOC-TN acoplado a una unidad de TNM-1 (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) por descomposición térmica y detección de NO por el método de quimioluminiscencia. La alcalinidad fue evaluada por titulación con H₂SO₄ a pH 4.5 - Method2320 D (Clesceri, Greenberg et al 2005). El pH y la temperatura se midieron con un pH-metro VWR siphony-SB90M5, y la conductividad se midió utilizando un medidor de pH de HANNA HI 4522. La demanda química de oxígeno (DQO) fue determinada utilizando los kits Merck Spectroquant (ref: 1.14541.0001).

El parámetro de estado de oxidación del carbono (COS), indicativo de la eficiencia del proceso oxidativo (Amat, Arques et al 2007), se calculó según la ecuación (3.2).

$$\text{COS} = 4 - 1.5 \frac{\text{DQO}}{\text{COD}_0} \quad (3.2)$$

Donde COD_0 (mg C L^{-1}) es la concentración inicial de carbono orgánico disuelto y DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) es la demanda química de oxígeno de la muestra.

La demanda bioquímica de oxígeno en 5 días (DBO_5) se determinó según el test OECD-301F utilizando un OxiTop (respirometría manométrica), de acuerdo a lo descrito en métodos estándar (Clesceri, Greenberg et al. 2005).

Las concentraciones de sólidos suspendidos totales (TSS) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) se determinaron de acuerdo a métodos estándar (Clesceri, Greenberg et al. 2005). Antes de su análisis, excepto para la determinación de TSS, VSS y COD, las muestras fueron centrifugadas en una centrífuga HIMAC CT 6E a 4000 rpm durante 5 minutos.

Antes de realizar los ensayos biológicos y las determinaciones de DQO, se removió el H_2O_2 remanente: se ajustó el pH a 6.5-7.5 y se agregó un pequeño volumen ($\sim 0.4 \text{ ml L}^{-1}$) de una solución de catalasa 0.1 g L^{-1} (2500 U mg^{-1} de hígado bovino). Los valores de DQO medidos fueron corregidos usando blancos con la misma cantidad de catalasa que se agregó a las muestras del efluente textil tratado.

Se llevó a cabo un test de biodegradabilidad durante 28 días (Zahn-Wellens) de acuerdo al protocolo EC, Directiva 88/303/EEC (OECD 1992). Para ello, un volumen de 240 ml de cada una de las muestras recolectadas a lo largo de la reacción FF/Ferrioxalato solar se colocó en recipientes de vidrio abiertos, agitados magnéticamente a 25°C y en la oscuridad. Se agregó a cada muestra los lodos activados (provenientes de una planta de tratamiento de efluentes municipal) previamente centrifugados, y los nutrientes minerales (KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , NH_4Cl , CaCl_2 , MgSO_4 y FeCl_3). La cantidad de lodos activados centrifugados a adicionar a cada muestra se estimó teniendo en cuenta la relación másica inóculo:COD establecida por la OECD (1992). Experimentos de control y blancos con los nutrientes minerales y lodos activados fueron llevados a cabo utilizando glucosa (altamente biodegradable) como fuente de carbono y agua destilada, con y sin catalasa, respectivamente. El porcentaje de biodegradación (D_t) fue determinado mediante la ecuación (3.3).

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

donde C_t y C_B (mg C L^{-1}) son las concentraciones de COD medidas a un tiempo de muestreo t en la muestra y en el blanco, respectivamente; C_A y C_{BA} (mg C L^{-1}) son los valores de COD medidos 3 horas después de agregar los lodos activados en la muestra y en el blanco, respectivamente.

3.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.3.1 Tratamiento Foto-Fenton de una solución acuosa de Orange G

Con el objetivo de comparar la performance del tratamiento foto-asistido con el proceso Fenton para la degradación del Orange G, se realizaron ensayos con y sin radiación en el reactor tubular de escala laboratorio equipado con un colector parabólico compuesto, bajo idénticas condiciones experimentales. La Figura 3.4 compara los perfiles de contenido de COD y de porcentaje de H_2O_2 consumido durante el tratamiento de una solución de OG (0.25 mmol L^{-1}) utilizando los procesos Fenton y Foto-Fenton.

De acuerdo a lo esperado según lo expuesto en la sección 1.5.2, el tratamiento realizado en presencia de radiación UV-visible ($I = 41.3 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$) es significativamente más rápido y permite alcanzar un mayor grado de mineralización. Durante el primer minuto de reacción se consumen 6.4 mg C L^{-1} en el proceso Fenton (F) y 23.8 mg C L^{-1} en el Foto-Fenton (FF). Las concentraciones de COD remanente luego de 150 minutos son 22 mg C L^{-1} para el F y 3 mg C L^{-1} para el FF. La mayor velocidad de descomposición del oxidante en el proceso foto-asistido tiene que ver con un aumento de la producción de radicales $\text{HO}\cdot$, sumado a la fotólisis del H_2O_2 .

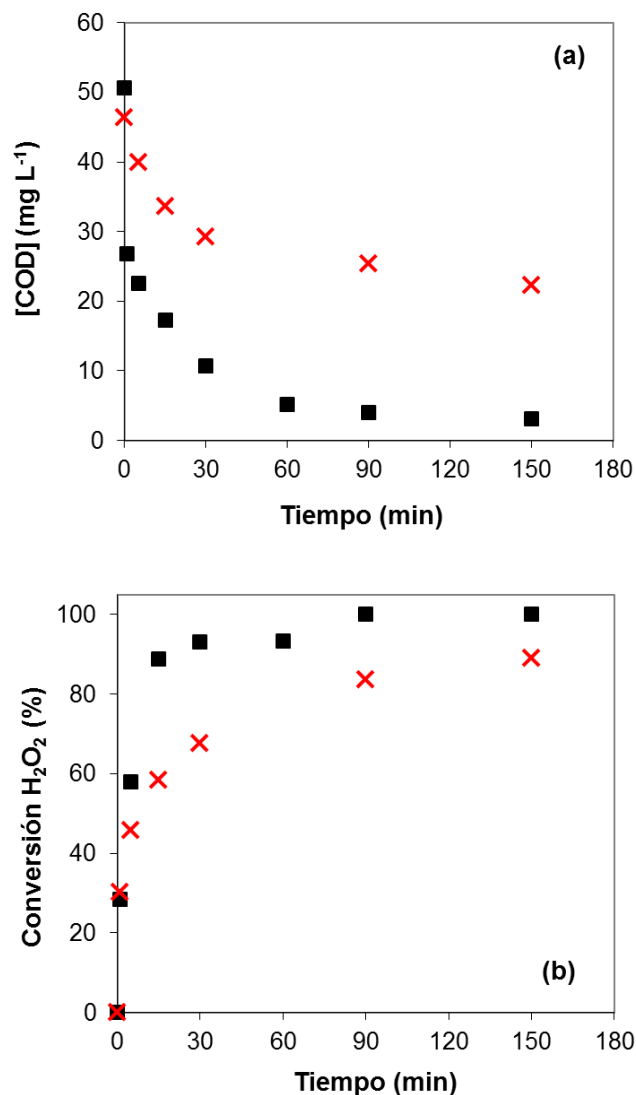


Figura 3.4 Comparación de tratamientos (x) Fenton y (■) Foto-Fenton de una solución acuosa de Orange G (0.25 mmol L⁻¹). Perfiles temporales de (a) concentración de COD y (b) porcentaje de H₂O₂ consumido. Condiciones de operación: pH₀=2.8, T=30°C, I = 41.3 W_{UV} m⁻², [H₂O₂]₀=12 mmol L⁻¹ y [Fe²⁺]₀=0.46 mmol L⁻¹.

Con el fin de conocer la distribución de intermediarios durante el tratamiento Foto-Fenton, se identificaron los ácidos carboxílicos presentes en cada una de las muestras utilizando un HPLC de exclusión de iones. Los ácidos detectados son oxálico, tartárico y acético (HAc). La evolución temporal de cada uno de ellos en términos de contenido de COD se muestra en la Figura 3.5.

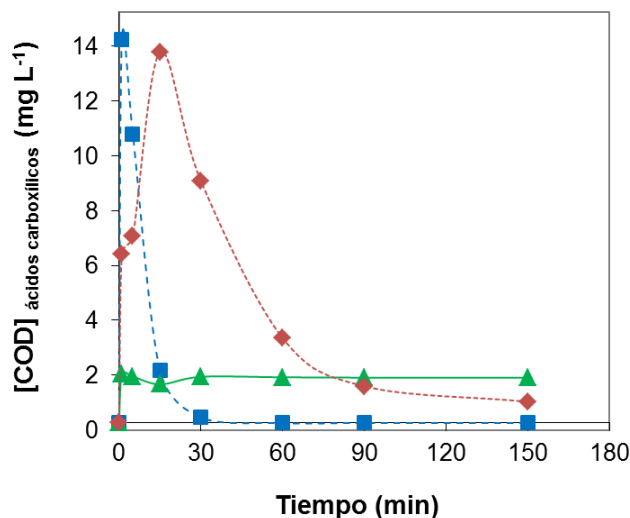


Figura 3.5 Evolución temporal de la concentración de COD debida a los ácidos carboxílicos detectados en el proceso FF: (◆) ácido tartárico; (▲) ácido acético; (■) ácido oxálico.

Si bien los ácidos detectados son los mismos que en el proceso Fenton (comparar la Figura 3.5 con la Figura 2.8 (a)), las significativas diferencias observadas en algunos de los perfiles evidencian el efecto de la radiación sobre la distribución de productos y el grado de mineralización. Al comienzo de las reacciones (1 minuto), las concentraciones de los tres ácidos carboxílicos son prácticamente iguales para ambos tratamientos. Posteriormente, las principales diferencias se observan para los ácidos oxálico y tartárico. La concentración de ácido oxálico disminuye desde el valor alcanzado inicialmente hasta agotarse por completo luego de 30 minutos. Esto se debe a la fotodescarboxilación de los complejos estables y solubles de ferri-oxalato, y la consecuente mineralización del ácido oxálico (Safarzadeh-Amiri y col., 1997; Pignatello y col., 2007; Guinea y col., 2009). El perfil de concentración de ácido tartárico crece durante los primeros 15 minutos, y luego desciende a medida que los complejos ferri-tartrato son fotodescarboxilados (Abrahamson y col., 1994). Por otra parte, la concentración de HAc permanece prácticamente constante con y sin radiación UV-vis, indicando no sólo que las moléculas de HAc son refractarias a la oxidación por radicales hidroxilo, sino también que los complejos solubles hierro-acetato poseen baja foto-actividad. Esto coincide con lo reportado por otros autores (Abrahamson y col., 1994; Guinea y col., 2009; Rodríguez y col., 2009).

Con el objetivo de estimar la existencia de otros intermediarios de reacción a lo largo del proceso, se compara el contenido de COD correspondiente a las concentraciones de los ácidos carboxílicos detectados, con el COD total medido durante el transcurso de la reacción. Los perfiles se presentan en la Figura 3.6 y muestran que luego de 15 minutos de reacción sólo quedan ácidos carboxílicos en solución. Antes de este tiempo se encuentran presentes compuestos intermediarios no detectados en el HPLC, cuyo aporte al COD total es muy bajo. El contenido más elevado de intermediarios que no corresponden a ácidos carboxílicos de cadena corta detectado luego de haberse iniciado la reacción, se registra al comienzo (1 minuto - 5 mg C L^{-1}).

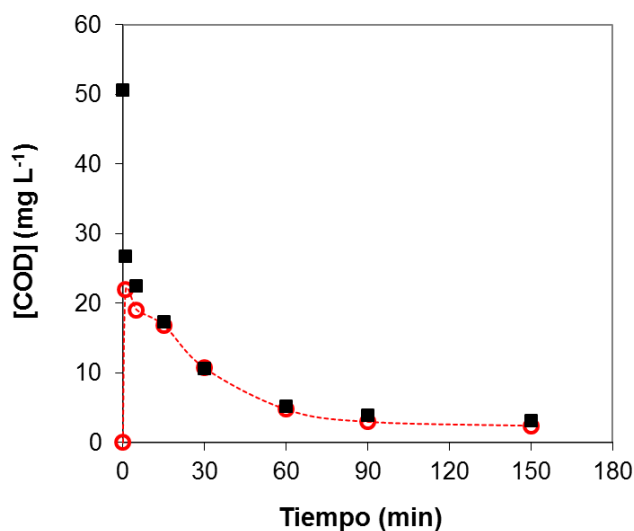


Figura 3.6 Perfiles temporales del contenido de COD medido en las muestras de reacción (símbolos sólidos) y COD correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados (símbolos vacíos + línea).

Al comparar la Figura 3.6 con la Figura 2.9 (a), se evidencia que el proceso Foto-Fenton es sensiblemente más rápido y efectivo que el Fenton para la degradación del colorante azoico Orange G. En el método foto-asistido, la materia orgánica degradada alcanza rápidamente un alto nivel de oxidación al formar ácidos carboxílicos de cadena corta. Además, la mayoría de las especies carboxilato forman complejos fotoactivos con el hierro favoreciendo su fotodescarboxilación y mineralización.

3.3.2 Efluente textil simulado

3.3.2.1 Características del efluente

La concentración de cada compuesto y su contribución al contenido de COD en el efluente final fueron detalladas en la Tabla 3.1. El ácido acético biodegradable representa el 40% del contenido total de carbono orgánico disuelto, mientras que los productos auxiliares Mouillant BG/JT, Sequion M150 y Sandozin NRW LIQ ALT C son responsables por el 9.5%, 29.5% y 4.5% del total de COD, respectivamente. Si bien los colorantes sólo representan un 15% (16.5 mg C L^{-1}) de la carga de carbono orgánico, son responsables del color del efluente.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de caracterización del efluente textil preparado. El mismo presenta un pH básico de 11.5 y un color rojo-anaranjado, con un pico máximo de absorbancia en el visible a 478 nm. Al acidificar, el efluente adquiere un color rojo bien definido; el pico principal se desplaza hasta una longitud de onda de 518 nm que continúa siendo visible a una dilución 1:40. El efluente presenta una alta alcalinidad ($4.1 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$), principalmente debido al carbonato e hidróxido de sodio añadidos. Posee alta conductividad (21.9 mS cm^{-1}), mayormente asociada con la elevada concentración de iones sodio ($2.1 \text{ g Na}^+ \text{ L}^{-1}$) y cloruros ($0.7 \text{ g Cl}^- \text{ L}^{-1}$). Estos iones se agregan asociados a las bases y sales que se incorporan durante los procesos de preparación y teñido de las fibras.

El efluente sintético presenta una carga orgánica baja-moderada ($\text{DQO}=346 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{COD}=110 \text{ mg C L}^{-1}$ y $\text{DBO}_5=150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), donde el 85% del COD está relacionado con los productos auxiliares. La relación DBO_5/DQO del efluente sintético es relativamente alta (0.43); los resultados del test de Zahn-Wellens indican un 56% de biodegradabilidad después de 28 días.

La Ordenanza 423/97 (Portugal) establece normas específicas para el vertido de aguas residuales textiles. Los parámetros de descarga regulados y sus correspondientes valores admisibles son: $\text{pH} = 5.5 - 9.0$; $\text{DBO}_5 \leq 100 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; $\text{DQO} \leq 250 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; color = no visible luego de una dilución 1:40. Teniendo en cuenta estos valores y los resultados de caracterización, es claro que el efluente no puede ser desechado sin un tratamiento previo.

Tabla 3.2. Caracterización del efluente sintético.

Parámetro	Unidad	Valor
pH	Escala Sorensen	11.5 (11.9)*
Alcalinidad	g CaCO ₃ L ⁻¹	4.1
Conductividad	mS cm ⁻¹	21.9
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	346 (226)*
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	150 (40)*
DBO ₅ /DQO	-	0.43 (0.19)*
COD	mg C L ⁻¹	110 (65)*
Biodegradabilidad Zahn Wellens	%	56 (21)
Absorbancia a 254 nm	-	1.262
Absorbancia a λ _{max} - 478 nm	-	0.525
Color luego de dilución 1:40	-	Visible
Ácido acético	mg L ⁻¹	113
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	6.2
Cloruro	g Cl ⁻ L ⁻¹	0.7
Fosfato	mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹	0.26
Sodio	g Na ⁺ L ⁻¹	2.1
Potasio	mg K ⁺ L ⁻¹	10
Magnesio	mg Mg ²⁺ L ⁻¹	29
Calcio	mg Ca ²⁺ L ⁻¹	170
Nitrógeno Total	mg N L ⁻¹	10.0
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹	4.9
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹	4.9
Sólidos Suspendidos Totales	mg TSS L ⁻¹	73
Sólidos Suspendidos Volátiles	mg VSS L ⁻¹	52

*Los valores entre paréntesis corresponden al efluente simulado preparado sin la adición de ácido acético (HAc).

3.3.2.2 Tratamiento biológico

Dado el alto porcentaje de HAc biodegradable que contiene el efluente simulado (Tabla 3.1 Tabla 3.2), se analizó la influencia de realizar un tratamiento biológico del mismo. El color del efluente no sufrió cambios al ser sometido a este tratamiento. El perfil de consumo de COD a lo largo del proceso se presenta en la Figura 3.7. La concentración de COD residual se redujo hasta 51 mg C L^{-1} luego de 30 horas aproximadamente. De acuerdo a resultados de análisis en HPLC, se verificó que los ácidos carboxílicos inicialmente presentes en el efluente son efectivamente biodegradados por este tratamiento.

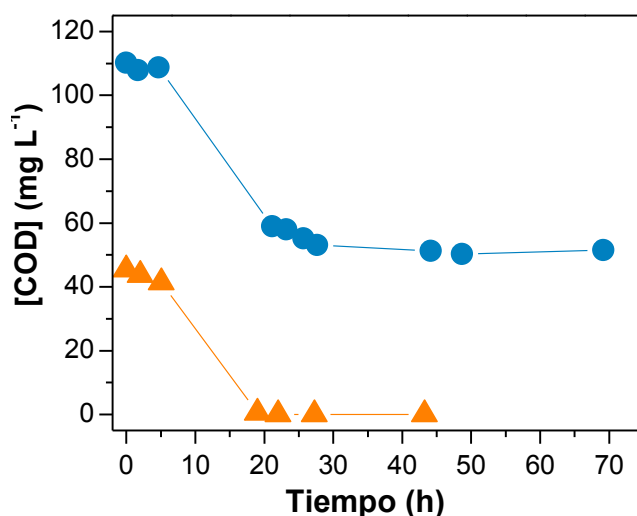


Figura 3.7. Evolución de la concentración de COD por efecto del tratamiento biológico (●) del efluente textil simulado y (▲) de una solución de ácido acético (45 mg C L^{-1}).

A modo de comparación, se aplica el mismo tratamiento biológico a una solución de HAc cuya concentración es la que este compuesto tiene en el efluente preparado (45 mg C L^{-1} , ver Tabla 3.1). Se obtienen velocidades de eliminación de COD similares (Figura 3.7), indicando que es principalmente el ácido acético el que se consume durante el tratamiento biológico. Se destaca que, a pesar de ser necesarias 20 horas para eliminar el HAc cuando se utiliza el lodo activado por primera vez, se requiere sólo la mitad del tiempo una vez que el lodo activado se adapta al efluente a tratar.

Al final del tratamiento biológico, el efluente cumple con la mayoría de los límites de descarga (pH, DQO y DBO₅) establecidos en la Ordenanza 423/97 para el vertido de aguas residuales textiles en Portugal. Sin embargo, no se logra una reducción apreciable del color (continúa siendo visible en una dilución 1:40), requiriéndose en consecuencia un tratamiento adicional. La aplicación de un proceso de oxidación avanzada representa una buena alternativa que además de eliminar el color incrementaría el grado de mineralización.

3.3.2.3 Tratamiento mediante el proceso Foto-Fenton

La Figura 3.8 muestra los resultados obtenidos en el tratamiento del efluente mediante el proceso Foto-Fenton usando $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$ y $I = 41.3 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ a $\text{pH} = 2.8$ y $T = 30^\circ\text{C}$. Al comienzo de la reacción, se observa una abrupta caída de la concentración de COD (36%) y una rápida decoloración (99% en 6 min $\approx 0.36 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$) acompañada por una disminución de la concentración de hierro disuelto. Posteriormente, la mineralización procede con una velocidad mucho menor.

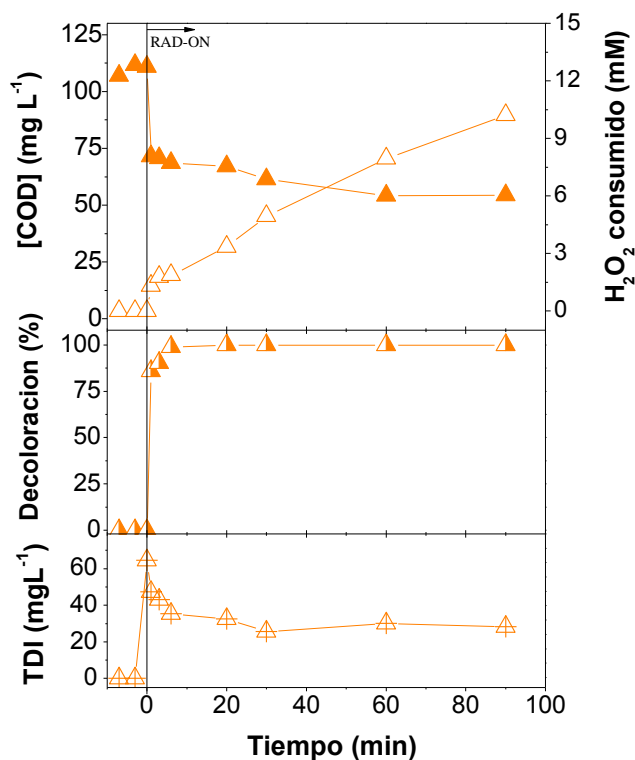


Figura 3.8. Tratamiento foto-Fenton del efluente textil simulado. Perfiles de (▲) COD; (△) H₂O₂ consumido; (▲) % de decoloración; (△) hierro total disuelto (TDI). Condiciones de operación: $\text{pH} = 2.8$; $T = 30^\circ\text{C}$; $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I = 41.3 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$.

Se verificó por HPLC que el COD remanente luego de la rápida caída inicial está asociado principalmente a ácido acético. Considerando los resultados de consumo de ácidos carboxílicos mediante el proceso FF mostrados en la Figura 3.5, se infiere que el HAc es recalcitrante a la degradación por radicales HO•, y los complejos solubles que forma con el hierro son poco fotoactivos. Esta es una de las razones que podría explicar la lenta velocidad de remoción de COD observada en la segunda etapa del tratamiento. La aparición de un precipitado color rojo luego de centrifugar la solución tratada sugiere la formación de complejos insolubles entre los iones férricos y los colorantes y/o productos auxiliares.

Con el objetivo de verificar y analizar la importancia de la formación de complejos insolubles entre los iones ferrosos o férricos y la materia orgánica disuelta, se añaden sales de hierro ferroso o férrico al efluente sintético agitado a temperatura ambiente y pH=2.8, en ausencia de peróxido de hidrógeno y de radiación. Las variaciones de las concentraciones de COD y de hierro total disuelto (TDI) medidas en el tiempo luego del agregado se muestran en la Figura 3.9.

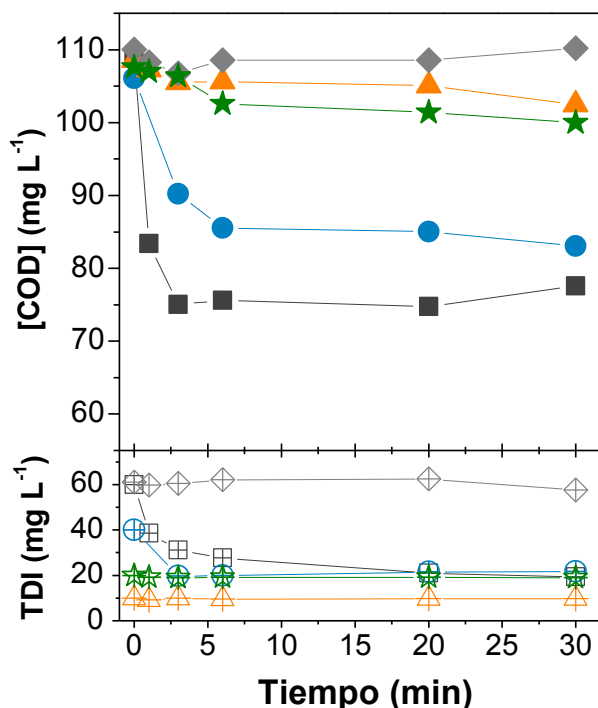


Figura 3.9 Evolución de las concentraciones de COD y de hierro total disuelto luego de agregar iones ferrosos o férricos al efluente simulado, en ausencia de H₂O₂ y radiación, a pH=2.8 y a temperatura ambiente (T ≈ 22°C). (◆, ◇) [Fe²⁺]₀ = 60 mg L⁻¹; (■, ▣) [Fe³⁺]₀ = 60 mg L⁻¹; (●, ⊕) [Fe³⁺]₀ = 40 mg L⁻¹; (★, ☆) [Fe³⁺]₀ = 20 mg L⁻¹; (▲, △) [Fe³⁺]₀ = 10 mg L⁻¹.

En presencia de 60 mg L^{-1} de Fe^{2+} no se observa ni precipitación de hierro ni disminución de la concentración de COD. Sin embargo, la misma concentración de Fe^{3+} da como resultado una rápida caída de la concentración de COD (31.5 mg C L^{-1}), acompañada por una disminución de 40 mg L^{-1} en la concentración de TDI. Estos resultados evidencian la formación de complejos estables insolubles entre el Fe^{3+} y los colorantes y/o productos auxiliares. La formación de precipitados se reduce al disminuir la concentración inicial de Fe^{3+} , siendo casi despreciable cuando ésta es de $10 \text{ mg Fe}^{+3} \text{ L}^{-1}$.

Este efecto no fue considerado ni discutido por Rodrigues y col. (2013), quienes reportaron que el tratamiento foto-Fenton aplicado a un efluente sintético del teñido de algodón permite lograr altas eficiencias en su decoloración y un considerable nivel de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el efluente. Estos autores observaron, durante los primeros minutos, tendencias similares a las expuestas en la Figura 3.8 (decoloración de 99% y remoción de COD $\cong 40\%$) usando $[\text{H}_2\text{O}_2]=3.75 \text{ g L}^{-1}$ y $[\text{Fe}^{2+}]=112.5 \text{ mg L}^{-1}$ a $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3.5$ y $I=500 \text{ W m}^{-2}$. Considerando los resultados de la Figura 3.9, se infiere que una reducción en la concentración del COD no implica necesariamente la mineralización de los contaminantes orgánicos; debe evaluarse si hay formación de complejos insolubles entre los iones de hierro y la materia orgánica.

Considerando estos resultados, podría explicarse la baja velocidad de mineralización observada luego de la rápida caída inicial de la concentración de COD en base a los siguientes factores:

- i) una baja concentración de hierro disuelto, que no alcanza a contrarrestar la absorción competitiva de fotones por otras especies que absorben luz presentes en el efluente;
- ii) una muy lenta foto-reducción vía transferencia de carga ligando-metal (LMCT) sobre la superficie del hierro que pudo haber precipitado.
- iii) el COD residual luego de la primera etapa se debe principalmente a HAc, compuesto recalcitrante a la degradación por radicales $\text{HO}\cdot$ y que forma complejos solubles con el hierro que son poco fotoactivos.

Para analizar la influencia de cada uno de los componentes del efluente sobre el proceso FF y su contribución a la precipitación del hierro, se tratan por separado soluciones de cada

uno de los colorantes y de los compuestos auxiliares que tienen un contenido de COD medible en el efluente textil simulado (ver Tabla 3.1). Se someten a un proceso FF en condiciones similares a las utilizadas para tratar el efluente simulado. Se excluye al HAC ya que su degradación en las condiciones estudiadas es despreciable (Guinea y col., 2009).

La Figura 3.10 muestra que las tinturas reactivas Procion Deep Red H-EXL Gran y Procion Yellow H-EXL, el Sandozin NRW LIQ ALT C y el Sequion M150 promueven la precipitación de hierro. Para estos compuestos, se observa una repentina caída en las concentraciones de COD y TDI que indican la posible formación de complejos insolubles entre el Fe^{3+} y la materia orgánica. Por el contrario, cuando se trata la solución de Mouillant BG/JT, la concentración de TDI permanece constante y la de COD disminuye progresivamente, indicando que la degradación por FF continúa.

La decoloración de efluentes textiles mediante coagulación/floculación usando Fe^{3+} como coagulante ha sido estudiada (Guendy, 2010; Verma y col., 2012). La remoción de COD depende del pH y del tipo de colorante (Kim y col., 2004).

Cabe mencionar que las publicaciones referidas específicamente a la oxidación Fenton y/o foto-Fenton homogénea de soluciones de los colorantes reactivos usados en esta tesis (Procion Deep Red H-EXL Gran o Procion Yellow H-EXL), no han tenido en cuenta la precipitación de complejos estables Fe^{3+} -colorantes (Riga y col., 2007; Ntampeglitis y col., 2006, Rodrigues y col., 2009).

El Sandozin NRW LIQ ALT C es un surfactante no-iónico y la coagulación de compuestos similares por adición de sales férricas es conocida (Ayguna y Yilmaz, 2010). La formación de complejos entre el hierro y el Sequion M150 puede explicarse teniendo en cuenta la presencia de grupos fosfonato en su estructura química, los cuales forman complejos estables con el Fe^{3+} . El Sequion M150 se utiliza frecuentemente como agente quelante de metales pesados en diversas aplicaciones de la industria textil y en la producción de papel (Nowack, 2003).

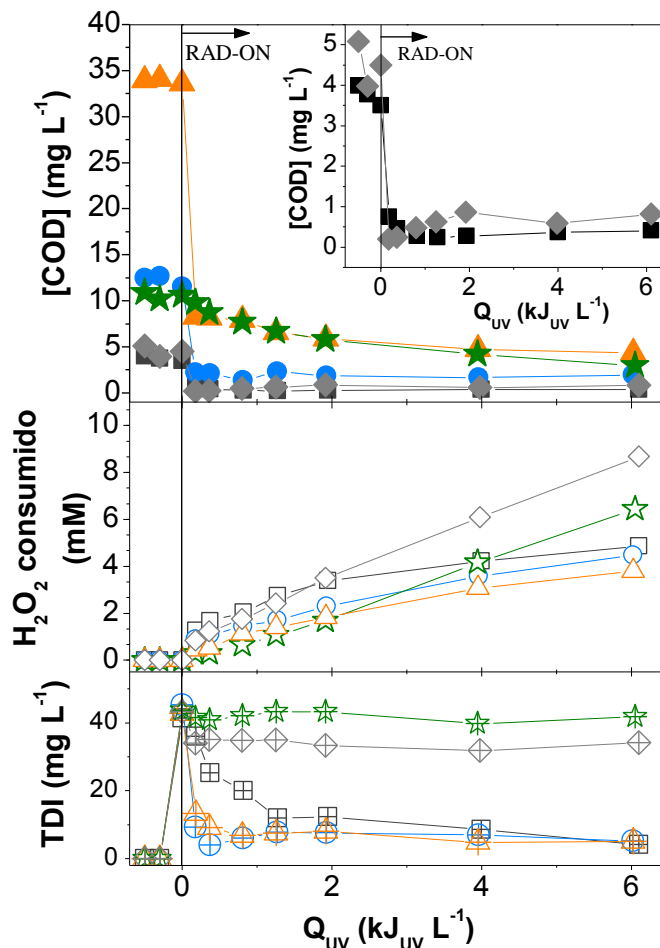


Figura 3.10 Proceso FF aplicado a las soluciones individuales de colorantes y productos auxiliares. Evolución del COD (símbolos sólidos), H_2O_2 consumido (símbolos vacíos) y de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz). Condiciones de operación: $\text{pH}=2.8$; $T=30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{2+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I=41.3 \text{ W m}^{-2}$. (■, □, ⊞) Procion Yellow H-EXL; (●, ○, ⊕) Procion Deep Red H-EXL gran; (▲, △, ⊡) Sequion M150; (★, ☆, ☆) Mouillant BG/JT; (◆, ◇, ⊠) Sandozin NRW LIQ ALT C.

3.3.2.4 Tratamiento por proceso Foto-Fenton mediado por complejos ferri-oxalato

Con el objetivo de inhibir la precipitación de complejos insolubles entre el hierro y la materia orgánica para que progrese la mineralización, se estudia en esta sección el proceso Foto-Fenton con agregado externo de ácido oxálico (FF/Ferrioxalato). Se utiliza la relación molar hierro a oxalato 1:3 para promover la formación del complejo más estable ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$) (Arslan y col., 2000; Pignatello y col., 2007; Monteagudo y col., 2010). Una concentración de oxalato inferior resultaría escasa, disminuyendo la velocidad de

regeneración del Fe^{2+} , mientras que un exceso actuaría como scavenger de radicales hidroxilo.

En la Figura 3.11 se compara la performance del proceso FF/ferrioxalato con la del FF. Se observa que, si bien la COD inicial es mayor por el agregado de ácido oxálico, finalmente se logra una mayor mineralización. Más aún, en estos experimentos, no se observa la formación de precipitados, indicando que la materia orgánica no desaparece por coagulación sino que es efectivamente degradada.

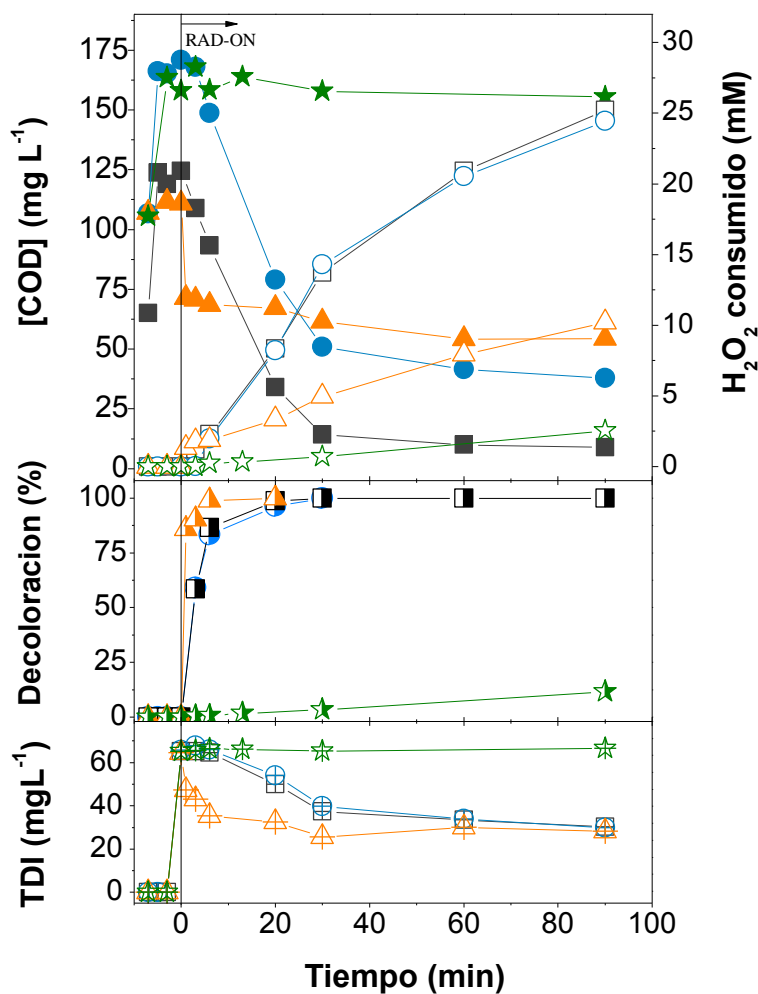


Figura 3.11 Estrategias de tratamiento del efluente textil simulado examinadas. Símbolos sólidos: COD; símbolos vacíos: H_2O_2 consumido; símbolos mitad-sólidos: % de decoloración; símbolos cruz: hierro total disuelto (TDI). ($\blacktriangle, \triangle, \blacktriangle, \triangle$) Foto-Fenton; ($\bullet, \circ, \bullet, \oplus$) Foto-Fenton/Ferrioxalato; ($\blacksquare, \square, \blacksquare, \boxplus$) Foto-Fenton/Ferrioxalato usando el efluente *sin* ácido acético; ($\star, \star, \star, \star$) Fenton/Ferrioxalato. Condiciones de operación: $\text{pH}=2.8$; $T=30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}]=60 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I=41.3 \text{ W}_{\text{UV}}\text{m}^{-2}$.

El efluente pierde completamente el color en 30 minutos ($1.9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$) con $[\text{Fe}^{3+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$, $I = 41.3 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$, a $\text{pH} = 2.8$ y $T = 30^\circ\text{C}$. En comparación con el tratamiento FF tradicional, se observa una velocidad de decoloración ligeramente menor y una mayor velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno.

La concentración de COD inicial aumenta por el agregado del ácido oxálico, pero los complejos ferri-oxalato formados se fotodescarboxilan cuantitativamente bajo radiación UV-visible. El tratamiento mediante FF/Ferrioxalato retrasa la precipitación de hierro y mantiene la materia orgánica en solución, permitiendo que sea atacada por los radicales libres formados. La concentración de hierro total disuelto disminuye en forma paulatina a medida que los complejos ferri-oxalato se degradan. El análisis por HPLC de los ácidos carboxílicos presentes indica que el COD remanente está principalmente relacionado con el contenido de ácido acético inicial que puede eliminarse por degradación biológica, como se ha discutido en la sección 3.3.2.2. Además, pasados los 40 minutos de reacción, no se detecta ácido oxálico residual.

Con el fin de analizar la posibilidad de complementar un pretratamiento biológico con el proceso FF/ferrioxalato, se preparó un efluente sintético sin agregar ácido acético, suponiendo que un bio-tratamiento inicial lo degradaría completamente. Los resultados de tratar dicho efluente con un proceso FF/ferrioxalato se incluyen también en la Figura 3.11. Comparando los perfiles del efluente libre de HAc con los del efluente original, se infiere que el contenido inicial de ácido acético tiene un efecto despreciable sobre la velocidad de degradación del efluente y sobre la velocidad de consumo de H_2O_2 en el proceso FF/Ferrioxalato. Notar que, si bien los valores absolutos de COD son distintos por la ausencia de HAc en un caso, las variaciones de concentración son análogas. La concentración de COD residual, inferior a 10 mg C L^{-1} en el caso del efluente sin HAc, está asociada a los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular remanentes: principalmente al ácido acético formado durante el proceso y, en menor medida, a ácidos tartárico, fórmico, succínico y fumárico.

Finalmente, se examina la contribución de la oxidación Fenton/Ferrioxalato realizando un experimento de control en oscuridad (ver Figura 3.11). En estas condiciones, la remoción de COD y el consumo de peróxido de hidrógeno son despreciables. La concentración de

hierro disuelto se mantiene constante ya que los complejos de ferri-oxalato no son degradados en ausencia de radiación. Resultados similares fueron obtenidos por Arslan y col. (2000), quienes reportaron que es insignificante el grado de degradación obtenido al aplicar la reacción Fe^{3+} -oxalato-Fenton (a oscuras) en el tratamiento de un efluente simulado constituido por colorantes reactivos Procion H y productos químicos auxiliares.

Para analizar el efecto de cada uno de los compuestos sobre el proceso FF/Ferrioxalato, se procede como en la sección 3.3.2.3 (texto relacionado con la Figura 3.10), trabajando con soluciones de los componentes por separado. Los resultados se presentan en la Figura 3.12.

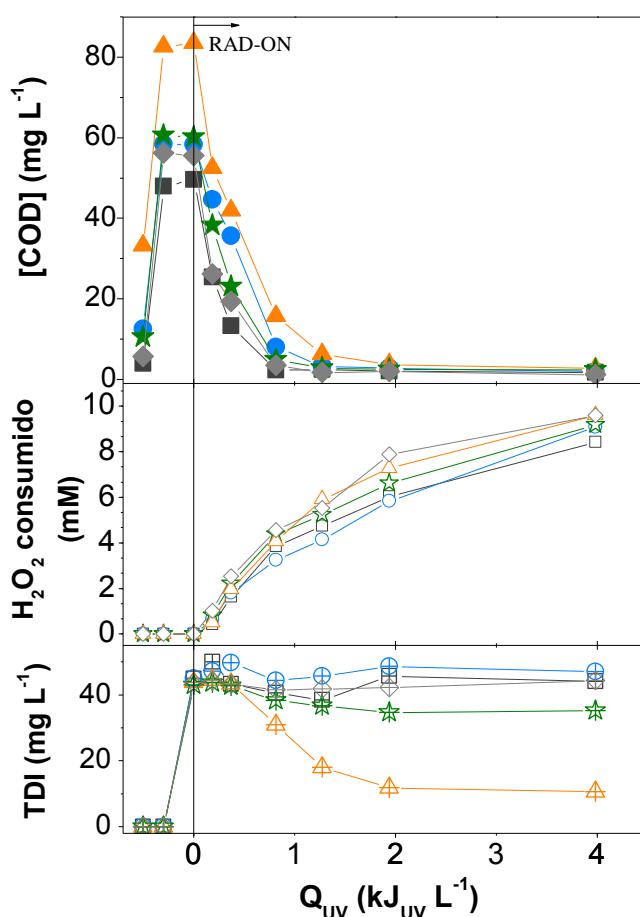


Figura 3.12 Reacciones Foto-Fenton mediadas por ferrioxalato de las soluciones de los colorantes y productos auxiliares. Evolución del COD (símbolos sólidos), H_2O_2 consumido (símbolos vacíos) y de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz) bajo las siguientes condiciones de operación: $\text{pH}=2.8$; $T=30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I=41.3 \text{ W m}^{-2}$, relación molar hierro/oxalato=1:3. (■, □, ⊞) Procion Yellow H-EXL; (●, ○, ⊕) Procion Deep Red H-EXL gran; (▲, △, ⊲) Sequin M150; (★, ☆, ☆) Mouillant BG/JT; (◆, ◇, ⊠) Sandozin NRW LIQ ALT C.

Para todos los componentes estudiados, se logra su mineralización prácticamente completa luego de $1.3 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energía acumulada. La pequeña concentración de COD residual se debe principalmente al ácido acético formado.

En el caso de los colorantes Procion Yellow H-EXL y Procion Deep Red H-EXL gran, y de los compuestos Mouillant BG/JT y Sandozin NRW LIQ ALT C, la concentración de hierro disuelto se mantiene prácticamente constante, incluso luego de la remoción total del ácido oxálico. Sin embargo, en el tratamiento del Sequion M150, estabilizante que tiene grupos fosfonatos en su estructura, se observa la precipitación de hierro. En este caso se midió la concentración de fosfatos, la cual crece hasta alcanzar un máximo en $1.3 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energía acumulada, sugiriendo que los grupos fosfonato se oxidan para generar fosfatos (Aguila y col., 2001). Cuando la energía acumulada supera los $1.3 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, la concentración de fosfatos comienza a disminuir debido a la precipitación de complejos insolubles fosfato-férricos (Wilhelmy y col., 1985) dado que el oxalato está prácticamente agotado. Por lo tanto, el Sequion M150 sería probablemente el responsable de la precipitación de hierro observada en el tratamiento FF/Ferrioxalato del efluente textil simulado estudiado.

3.3.2.5 Efecto de diferentes variables de reacción en el proceso foto-Fenton intensificado por ferri-oxalato

La adición de ácido oxálico permite lograr la decoloración total y mineralización parcial del efluente textil simulado. En esta sección, se examina la influencia de las principales variables de operación, la concentración de hierro, la disponibilidad de H_2O_2 y el pH, sobre la performance del proceso FF/Ferrioxalato. Teniendo en cuenta los resultados presentados en la sección previa, que evidencian un efecto despreciable del HAc sobre el proceso FF/Ferrioxalato, y que el HAc puede degradarse eficazmente por un pre-tratamiento biológico, se decide no incluirlo en la preparación de los efluentes utilizados en los experimentos de esta sección.

La Figura 3.13 muestra el efecto de la concentración de hierro ($20\text{-}60 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$). La velocidad de decoloración y el grado de mineralización alcanzado aumentan sustancialmente al incrementarse la concentración de hierro desde 20 a 40 mg L^{-1} . Sin

embargo, mayores concentraciones de hierro aceleran sólo ligeramente la velocidad de remoción de COD y promueven considerablemente el consumo de H_2O_2 . La velocidad de decoloración no sufre modificaciones al usarse un contenido de Fe^{3+} mayor a 40 mg L^{-1} . Por lo tanto, una concentración de hierro de $40 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ es suficiente para maximizar la absorción de fotones UV-visible, superando el efecto de la presencia de otras especies en solución que absorben la luz (por ejemplo, los colorantes).

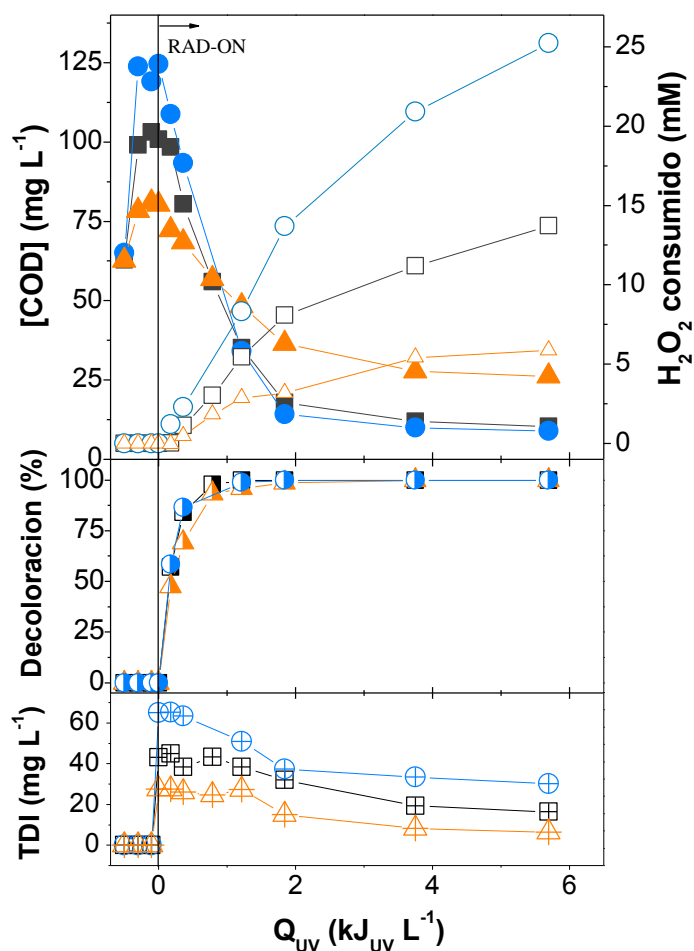


Figura 3.13 Proceso Foto-Fenton/Ferrioxalato realizado con diferentes concentraciones de hierro. Evolución de COD (símbolos sólidos); del H_2O_2 consumido (símbolos vacíos); del % de decoloración (símbolos mitad sólidos); de la concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz). (▲,△,▲,△) $[\text{Fe}^{3+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; (■,□,■,□) $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$; (●,○,●,○) $[\text{Fe}^{3+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$. Condiciones de operación: $\text{pH} = 2.8$; $T = 30^\circ\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I = 41.3 \text{ W m}^{-2}$, relación molar Fe/oxalato 1:3.

La concentración de peróxido de hidrógeno disponible juega un papel muy importante en el proceso Foto-Fenton, básicamente porque es, en gran parte, responsable de la generación de

radicales hidroxilo. Los resultados de los experimentos FF/Ferrioxalato realizados con diferente disponibilidad de oxidante se presentan en la Figura 3.14. En los ensayos, se mantiene la concentración de H_2O_2 dentro de un determinado rango (1.5-2.9, 2.9-5.9 o 5.9-8.8 mmol L^{-1}) agregando múltiples dosis de H_2O_2 a medida que se consume.

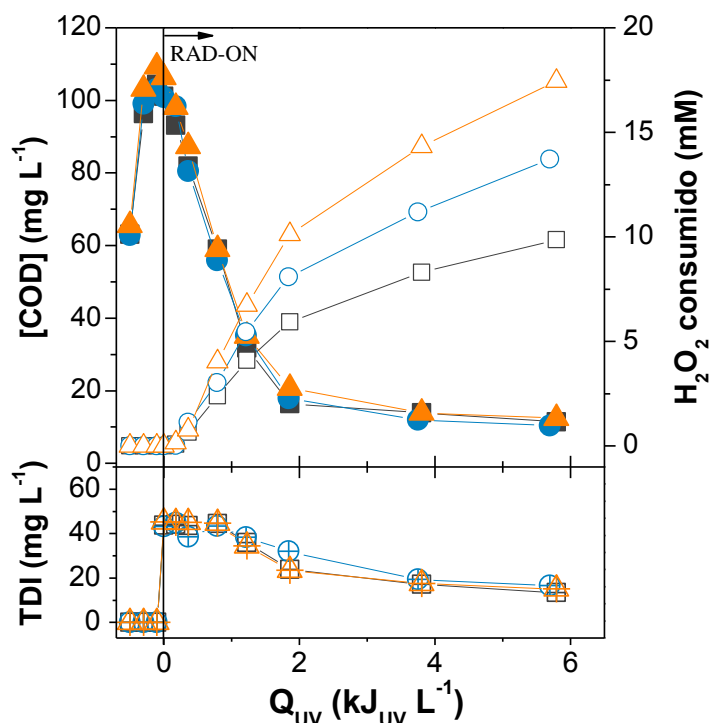


Figura 3.14 Evolución de la concentración de COD (símbolos sólidos), H_2O_2 consumido (símbolos vacíos) y concentración de hierro total disuelto (TDI) (símbolos cruz) durante las reacciones Foto-Fenton/Ferrioxalato del efluente simulado sin HAc, usando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Condiciones de operación: $\text{pH}=2.8$; $T=30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$; $I=41.3 \text{ W m}^{-2}$. (■, □, ⊞) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$; (●, ○, ⊕) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.9\text{-}5.9 \text{ mmol L}^{-1}$; (▲, △, ⊡) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.9\text{-}8.8 \text{ mmol L}^{-1}$.

La Figura 3.14 evidencia que, en el rango estudiado, la disponibilidad de H_2O_2 no modifica en forma significativa el perfil de concentración de COD, ni la concentración de hierro disuelto total a lo largo de la reacción. Tampoco se observa un efecto sobre el perfil de decoloración; se alcanza un 99% de remoción de color para $1.2 \text{ kJ}_{UV} \text{L}^{-1}$ de energía acumulada. Si bien una mayor disponibilidad de peróxido conduce típicamente a la formación de un mayor número de radicales hidroxilo, también se favorecen las reacciones scavenger disminuyendo la eficiencia en el uso de los $\text{HO}\cdot$ y del peróxido. En

consecuencia, una concentración de 1.5-2.9 mmol L⁻¹ de H₂O₂ fue seleccionada para realizar los siguientes experimentos.

El pH es uno de los parámetros de operación críticos en el proceso foto-Fenton, dado que tiene un importante efecto sobre la generación de radicales hidroxilo y la naturaleza de las especies de hierro presentes en solución. La necesidad de acidificación representa una de las principales desventajas del proceso FF; no sólo se generan costos adicionales por el consumo de reactivos necesarios para disminuir el pH y su posterior neutralización, sino que también aumenta la carga de sales en el efluente a ser tratado. Varios investigadores han propuesto que la acidificación podría evitarse empleando agentes complejantes del hierro para evitar su precipitación (Sun y Pignatello, 1992; Jeong y Yoon, 2005; Vedrenne y col., 2012.). En este sentido, se evalúa la performance del proceso FF/Ferrioxalato a distintos pHs (2.8, 3.5, 4.0, 5.0 y 6.0) usando 40 mg L⁻¹ de Fe⁺³ y 1.5-2.9 mmol L⁻¹ de H₂O₂. Los resultados se muestran en la Figura 3.15 e indican que la eficiencia del proceso FF/Ferrioxalato es prácticamente equivalente hasta un pH de 4.0. A pH=5, aún es posible alcanzar un grado de mineralización significativo pero se requiere el doble de energía. Cuando el pH > 4, disminuyen las velocidades de decoloración, mineralización y consumo de oxidante. Esta observación experimental puede explicarse teniendo en cuenta la especiación del Fe⁺³ en función del pH.

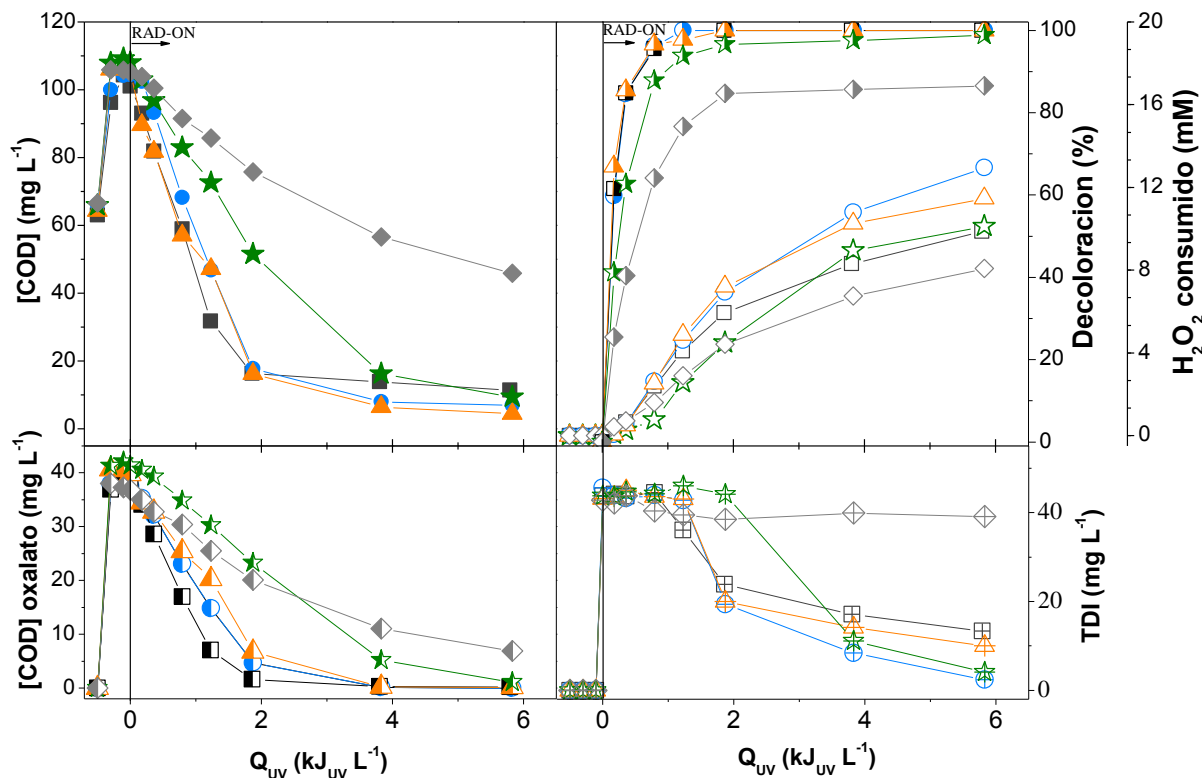


Figura 3.15 Efecto del pH sobre la reacción FF/Ferrioxalato aplicada al efluente textil simulado sin HAc. Evolución del COD, H_2O_2 consumido (símbolos vacíos), de la concentración de hierro total disuelto (TDI), del aporte al COD de los ácidos carboxílicos y del % de decoloración (símbolos mitad sólidos). (■, □, ⊞, ▣, ●, ○, ⊕, ⊙, △, ▲, ⊠, ◇, ☆, ☆, ☆, ☆, ☆) pH=2.8; (●, ○, ⊕, ⊙, △, ▲, ⊠, ◇, ☆, ☆, ☆, ☆, ☆) pH=3.5; (▲, △, ⊠, ◇, ☆, ☆, ☆, ☆, ☆) pH=4; (★, ☆, ☆, ☆, ☆, ☆) pH=5; (◆, ◇, ⊠, ◇, ◆) pH=6. Condiciones de operación: $T=30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $I=41.3 \text{ W m}^{-2}$.

La Figura 3.16 muestra el diagrama de especiación de hierro en presencia de ácido oxálico, para una concentración de hierro de 40 mg L^{-1} ($T=30^\circ\text{C}$ y fuerza iónica= 0.13 M). El diagrama se obtiene usando el software de modelado de equilibrio químico MINEQL+ (Schecher y McAvoy, 2007), teniendo en cuenta las reacciones de disociación del ácido oxálico y de los complejos de Fe^{3+} -sulfato, Fe^{3+} -cloruro y Fe^{3+} -oxalato (Tabla 3.3). Las constantes de equilibrio tomadas de la literatura son corregidas a fuerza iónica= 0 mol L^{-1} utilizando la ecuación de Davies (Sawyer y col., 2003).

Tabla 3.3. Reacciones, constantes de equilibrio (K^*) y entalpías molares de reacción (ΔH) usadas en el software de modelado de equilibrio químico MINEQL+, para el desarrollo del diagrama de especiación ($T=30^\circ\text{C}$ y fuerza iónica= 0 mol L^{-1}).

Reacción	$\log K^*$	Referencia	$\Delta H \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$	Referencia
Complejos hydroxi-Fe(III)				
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.187	[1]	9.993	[1]
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$	-4.594	[1]	-	
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2.854	[1]	13.771	[1]
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-12.560	[1]	24.809	[1]
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_4^- + 4\text{H}^+$	-21.588	[1]	-	
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-6.288	[1]	15.593	[1]
Complejos Fe(III)-sulfato				
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	4.050	[1]	5.975	[1]
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe(SO}_4)_2^-$	5.380	[1]	4.589	[1]
Complejos Fe(III)-cloruro				
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^{2+}$	1.480	[1]	5.497	[1]
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	2.130	[1]	-	
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_3(\text{aq})$	1.130	[1]	-	
Equilibrio protonación/desprotonación del ácido oxálico				
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^-$	4.266	[2]	1.58	[2]
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.516	[2]	2.38	[2]
Complejos Fe(III)-oxalato				
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeH(C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$	9.53	[3]	-	
$\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe(C}_2\text{O}_4)^+$	9.40	[3]	1.30	[2]
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe(C}_2\text{O}_4)_2^-$	16.20	[3]	0.70	[2]
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	20.78	[3]	0.10	[2]

[1] Schecher y McAvoy (2007); [2] Smith y Martell (2004); [3] Vincze y Papp (1987).

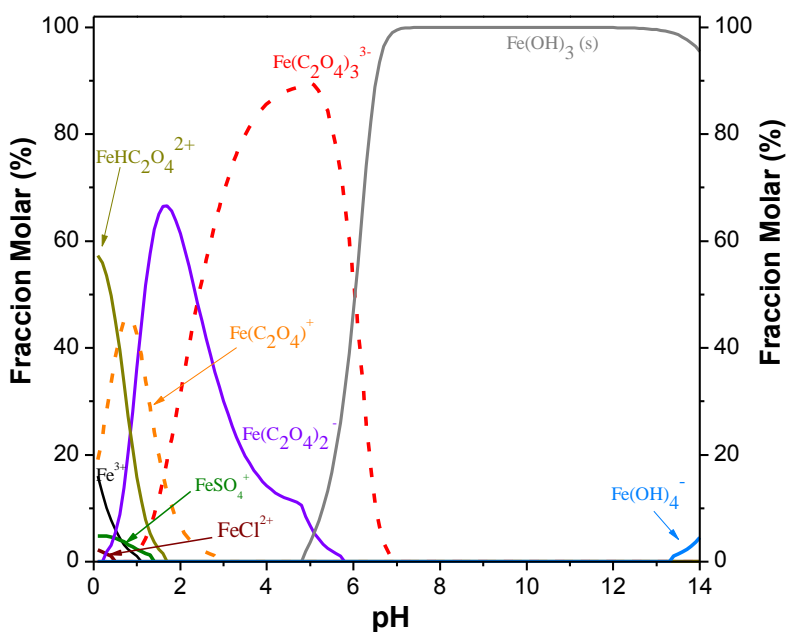


Figura 3.16. Diagrama de especiación de los complejos férricos en función del pH, para una solución que contiene $7.16 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ (40 mg L^{-1}) de Fe^{3+} , $2.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (189 mg L^{-1}) de oxalato, $2.14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- y $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de SO_4^{2-} . Fuerza iónica = 0.13 mol L^{-1} y $T=30^\circ\text{C}$.

La Figura 3.16 evidencia la razón por la cual el ácido oxálico extiende el rango de pH dentro del cual el proceso FF/Ferrioxalato es eficiente, dado que retrasa la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ hasta un pH superior a 4.5. Entre $\text{pH}=2.8$ y $\text{pH}=4.8$, el hierro permanece en solución como $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$. Para valores de pH superiores a 4.8, disminuye la eficiencia del proceso debido a que se reduce la concentración y la foto-actividad de los complejos ferri-oxalato presentes (Balmer y Sulzberger, 1999; Malato y col., 2009; Safarzadeh-Amiri y col., 1997), requiriéndose tiempos más largos para lograr la fotodescarboxilación total del ácido oxálico. La Figura 3.15 muestra que en el experimento realizado con el máximo valor de pH estudiado ($\text{pH}=6.0$), prácticamente no hay mineralización del efluente textil. La reducción de COD en estas condiciones está principalmente asociada con la fotodescarboxilación de los complejos ferri-oxalato y consecuente mineralización del ácido oxálico agregado. Por otro lado, aun después que el ácido oxálico se ha consumido completamente, la concentración de hierro total disuelto permanece prácticamente constante (en ausencia de ácido oxálico el hierro comienza a precipitar a $\text{pH} > 2.9$). Esto indica que las especies de hierro forman complejos solubles con los compuestos orgánicos presentes en el efluente textil para valores de pH mayores que 6.0. La lenta velocidad de mineralización puede estar fundamentalmente asociada a la baja foto-actividad de estos complejos solubles, especialmente para los pHs más altos.

3.3.2.6 Proceso Foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato a escala piloto

Con el fin de examinar la eficiencia del proceso FF/Ferrioxalato solar en escala piloto, se llevó a cabo el tratamiento del efluente simulado bajo luz solar ($\bar{I}=24 \text{ W m}^{-2}$; $\bar{T}= 25^\circ\text{C}$). Como en la sección anterior, se preparó el efluente sintético sin HAc. Se seleccionaron las condiciones experimentales que condujeron a los mejores resultados a escala laboratorio ($\text{pH}=4.0$, $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato=1:3 y $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$).

La evolución de la decoloración, del H_2O_2 consumido y de las concentraciones de COD, DQO, TDI y ácido oxálico se presentan en la Figura 3.17 como una función de la energía acumulada. Información adicional, tal como la evolución de la relación DBO_5/DQO , el estado de oxidación del carbono (COS), la fracción de COD relacionada a aniones

carboxilatos de bajo peso molecular (relación LMCA/COD) y las concentraciones de los restantes ácidos carboxílicos detectados, se muestran en la Figura 3.19.

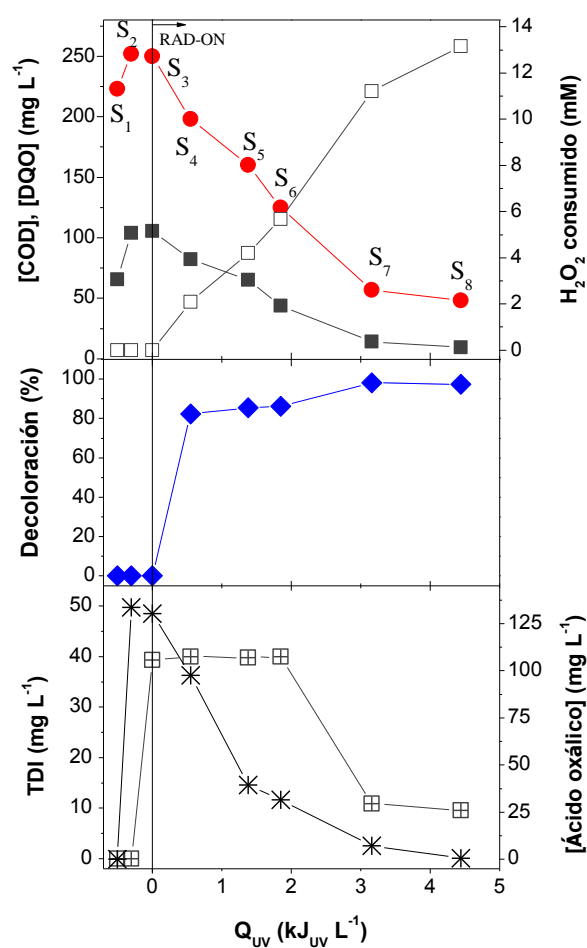


Figura 3.17 Tratamiento Foto-Fenton/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sintético sin ácido acético a $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato=1:3, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\bar{I}=24 \text{ W m}^{-2}$ y $\bar{T}=25^\circ\text{C}$. Perfiles correspondientes a: (■) COD; (●) DQO; (□) H_2O_2 consumido; (◆) % de decoloración; (▣) concentración de hierro disuelto total (TDI); (*) concentración de ácido oxálico.

El proceso foto-Fenton/Ferrioxalato solar a escala piloto resulta un muy buen método para el tratamiento del efluente textil simulado estudiado. Se alcanza la decoloración prácticamente completa, que es el principal objetivo de la etapa de FF/Ferrioxalato, según se menciona en la sección 3.3.2.2. La Figura 3.17 muestra que el color del efluente disminuye rápidamente hasta $0.6 \text{ kJ}_{UV} \text{L}^{-1}$ de energía acumulada y luego, la decoloración procede con una menor velocidad; el COD y la DQO se reducen gradualmente a lo largo del tratamiento. La Figura 3.18 exhibe la evolución del color en las muestras sin diluir y en las muestras diluidas 40 veces.

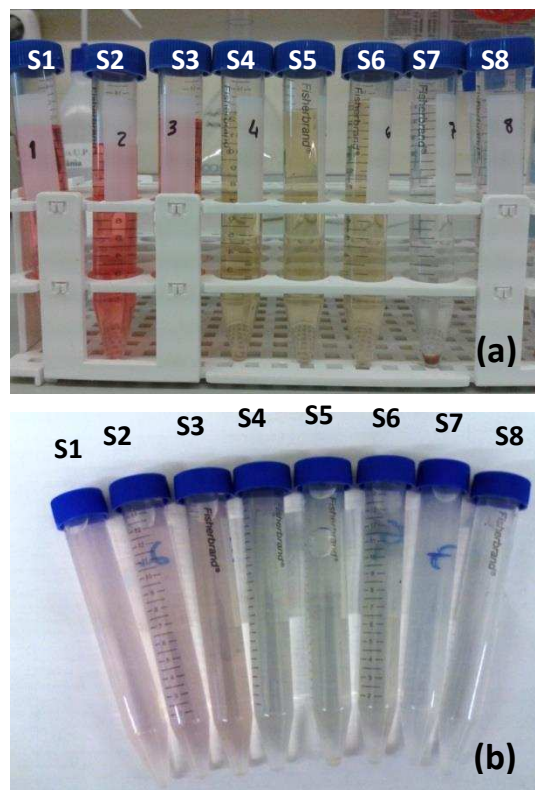


Figura 3.18 Evolución del color durante el tratamiento FF/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente textil simulado preparado sin ácido acético: (a) muestras sin diluir; (b) muestras diluidas 1:40. Condiciones de operación: pH=4, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato=1:3, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\bar{I} = 24 \text{ W m}^{-2}$ y $\bar{T} = 25^\circ\text{C}$.

El color luego de una dilución 1:40 deja de ser visible para una energía acumulada de $3.2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ (Muestra S₇). En este punto, la remoción de color es de 98.3% con un consumo de H_2O_2 de 11.2 mmol L^{-1} , y las concentraciones de COD y DQO remanentes son 14 y 57 mg L^{-1} , respectivamente. Este alto grado de oxidación de materia orgánica se condice con el valor calculado para el parámetro COS mostrado en la Figura 3.19, que crece desde -1.1 hasta +2.7 sugiriendo que los compuestos orgánicos presentes en el efluente han sido mineralizados o transformados en intermediarios altamente oxidados.

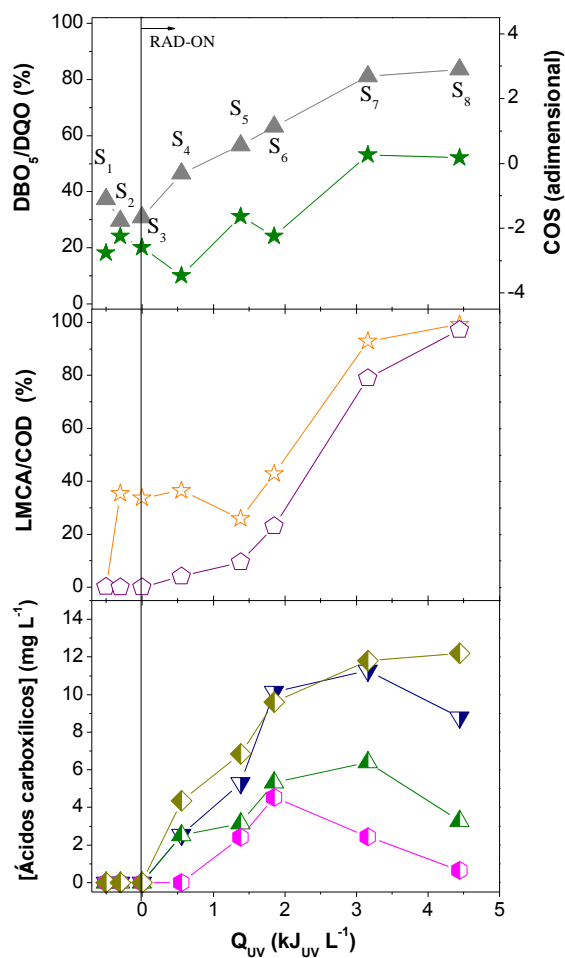


Figura 3.19 Tratamiento Foto-Fenton/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sintético sin ácido acético a $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato=1:3, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\bar{I}=24 \text{ W m}^{-2}$ y $\bar{T}=25^\circ\text{C}$. Perfiles correspondientes a: (★) relación DBO_5/DQO ; (▲) COS; relación LMCA/COD: (☆) incluyendo el ácido oxálico agregado (COAA) y (◇) sin incluir el COAA; y concentraciones de ácidos carboxílicos: (▽) Tartárico; (▲) Malónico; (●) Fórmico; (◆) Acético.

La fracción de COD que corresponde a aniones carboxilato de bajo peso molecular (relación LMCA/COD) sin incluir el carbono del ácido oxálico añadido (COAA), aumenta desde un valor nulo hasta 79% para una energía acumulada de $3.2 \text{ kJ}_{UV} \text{L}^{-1}$. El aporte al COD por aniones carboxilato se debe a 3.6, 2.2, 0.7 y 4.7 mg C L^{-1} de tartrato, malonato, formiato y acetato, respectivamente. La relación LMCA/COD con COAA es de 36% en la muestra S₂, tomada antes de iniciar el proceso, y la diferencia entre LMCA/COD con y sin COAA disminuye a medida que los complejos ferri-oxalato son fotodescarboxilados, según se observa en las Figura 3.17 y Figura 3.19.

Cuando la concentración de ácido oxálico cae por debajo de $\sim 30 \text{ mg L}^{-1}$ ($1.9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energía acumulada) la concentración de hierro total disuelto disminuye, principalmente debido a la precipitación del hierro con iones fosfato. La Tabla 3.4 muestra la evolución de los aniones inorgánicos a lo largo del tratamiento. Se detectan iones de fosfato, sulfato, cloruro, nitrito y nitrato. El perfil de concentración de iones fosfato presenta un máximo en $1.9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, evidenciando la generación gradual de fosfatos y su subsiguiente precipitación con el hierro. La concentración de sulfatos aumenta inicialmente de $6.2 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ a $2.3 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ por la acidificación, y continúa creciendo hasta $2.5 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ debido a la adición gradual de H_2SO_4 para mantener el pH constante. La concentración de cloruros se incrementa de $687 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$ a $760 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$, al agregarse el cloruro férrico y luego se mantiene sin cambios.

Tabla 3.4. Evolución de la concentración de aniones durante el proceso FF/Ferrioxalato solar.

Muestra	Q_{UV} (kJ L^{-1})	Concentración (mg L^{-1})				
		Fosfato	Sulfato	Cloruro	Nitrito	Nitrato
S1	----	0.8	6.2	688	16	21.9
S2	----	1.1	2323	687	0	22.7
S3	0	7.1	2385	754	0	21.8
S4	0.6	17.8	2427	757	0	22.3
S5	1.4	21.2	2467	758	0	21.2
S6	1.9	24.1	2500	753	0	20.1
S7	3.2	0.5	2547	754	0	20.9
S8	4.4	0	2534	763	0	18.4

El nitrógeno orgánico presente en el efluente puede pasar a formas iónicas y gaseosas, tales como nitrato, nitrito, amonio, nitrógeno molecular, monóxido de dinitrógeno, monóxido de nitrógeno (Maletzky y Bauer, 1998). La evolución del nitrógeno total (TN) se presenta en la Figura 3.20. La concentración de TN decrece rápidamente de 10 a 5 mg N L^{-1} luego de la acidificación y posteriormente disminuye lentamente hasta 4 mg N L^{-1} . El decaimiento inicial puede explicarse considerando la reducción ácida de los iones nitrito que conduce a NO y otros óxidos de nitrógeno (Ormerod y col., 2011). Luego, la progresiva y lenta

disminución del TN sugiere la formación de productos gaseosos. La concentración del ión nitrato es prácticamente constante y no hay indicios de amonio presente durante la reacción.

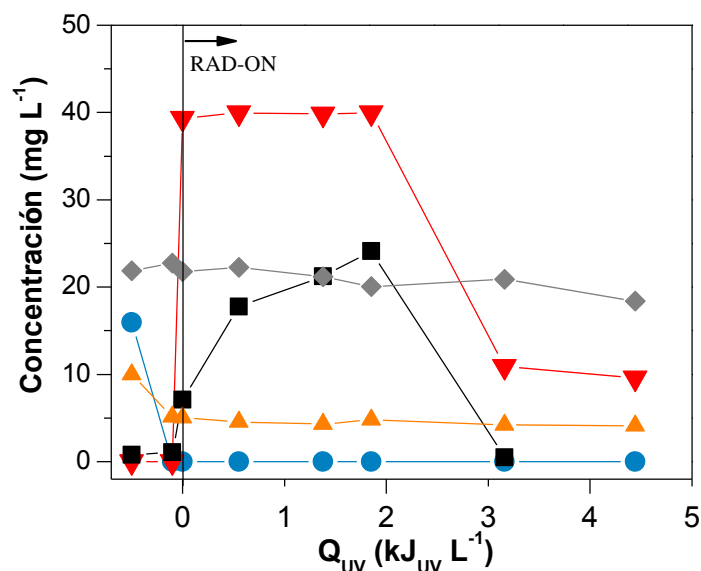


Figura 3.20 Tratamiento FF/Ferrioxalato solar a escala piloto del efluente sin ácido acético a $\text{pH}=4$, $[\text{Fe}^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato=1:3, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\bar{I}=24 \text{ W m}^{-2}$ and $\bar{T}=25^\circ\text{C}$. Evolución de la concentración de (●) Nitritos; (◊) Nitratos; (▲) Nitrógeno total; (▼) Hierro disuelto total; (■) Fosfato.

Los resultados del test Zahn Wellens realizado para las muestras tomadas durante el tratamiento se muestran en la Figura 3.21. El efluente simulado preparado sin ácido acético presenta un bajo índice de biodegradabilidad, D_t (21% después de 28 días), que mejora significativamente por el tratamiento FF/Ferrioxalato. En el momento del tratamiento en que el efluente cumplimenta los requerimientos de descarga establecidos por la Ordenanza 423/97 para el vertido de aguas residuales textiles en Portugal (Muestra S₇), el índice de biodegradabilidad alcanza valores mayores al 70% y la relación DBO_5/DQO supera el valor umbral de 0.4. En conclusión, es posible lograr la decoloración y un grado de biodegradabilidad aceptable luego de aplicar un tratamiento combinando.

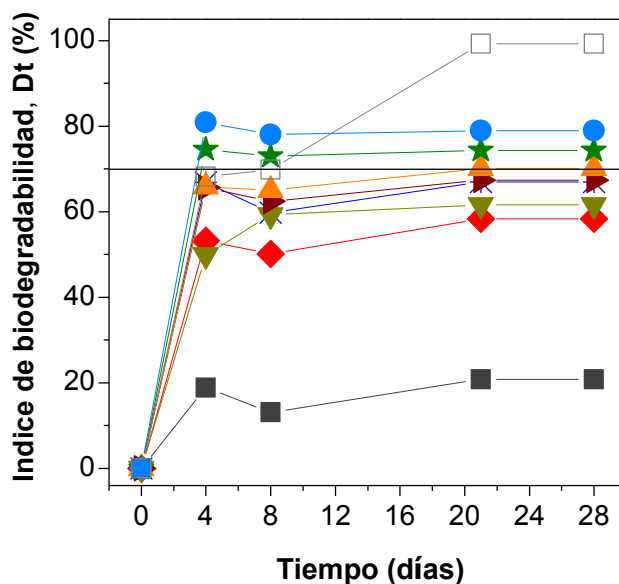


Figura 3.21. Resultados del test de biodegradabilidad Zahn Wellens para las muestras tomadas durante la reacción FF/Ferrioxalato solar. (■) S₁: COD=65.5 mg L⁻¹; (◆) S₂: COD=104.2 mg L⁻¹; (▼) S₃: COD=105.5 mg L⁻¹; (*) S₄: COD=82.0 mg L⁻¹; (►) S₅: COD=65.3 mg L⁻¹; (▲) S₆: COD=43.8 mg L⁻¹; (★) S₇: COD=14.1 mg L⁻¹; (●) S₈: COD=8.2 mg L⁻¹; (□) referencia, COD=100 mg L⁻¹.

3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

El tratamiento foto-Fenton resulta ser significativamente más efectivo y rápido que el Fenton en la degradación del colorante azoico Orange G. En el proceso foto-asistido se alcanza rápidamente un alto nivel de oxidación evidenciado por la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta. Se logra, asimismo, un mayor nivel de mineralización gracias a la formación de complejos entre el hierro y algunas especies carboxilato que, al ser fotoactivos, favorecen su fotodescarboxilación y consecuente mineralización.

Se investigan distintas alternativas de tratamiento para un efluente simulado con características de los efluentes de la industria de tintura del algodón. Se examinan la oxidación biológica convencional, los procesos FF y FF/Ferrioxalato y se analiza la combinación de estas técnicas.

A partir de los resultados presentados y analizados, surgen las siguientes conclusiones:

- El proceso de degradación biológica no modifica el color original del efluente. La DQO inicial se reduce principalmente debido al consumo del ácido acético inicialmente presente dado que es un compuesto altamente biodegradable. En consecuencia, si bien un

pre-tratamiento biológico convencional elimina la fracción biodegradable inicial del efluente, no remueve el color indicando la conveniencia de acoplar de una técnica de oxidación avanzada para lograr este objetivo y promover un mayor grado de mineralización de la materia orgánica.

- El proceso foto-Fenton no resulta conveniente para la oxidación del efluente sintético preparado, en el rango estudiado. Esta técnica promueve la formación de complejos férricos insolubles con las tinturas reactivas usadas (Procion Deep Red H-EXL gran y Procion Yellow H-EXL) y con los productos auxiliares Sequion M150 y Sandozin NRW LIQ ALT C, lo que conlleva la precipitación del hierro y de la materia orgánica incluso a bajos pH. Una vez precipitada la materia orgánica es muy difícil de degradar y el efecto intensificador de la radiación no se logra por la lenta foto-reducción vía transferencia de carga ligando-metal (LMCT) sobre la superficie del hierro precipitado
- El proceso FF/Ferrioxalato es viable y efectivo para tratar el efluente textil simulado. La presencia de complejos ferri-oxalato altamente estables limita la formación de complejos férricos insolubles, permitiendo la efectiva degradación y mineralización del efluente. El ácido oxálico se consume completamente durante el tratamiento FF/Ferrioxalato. El COD remanente está principalmente asociado al contenido inicial de HAc.
- La presencia de ácido acético en las condiciones estudiadas no tiene un efecto apreciable sobre los resultados del proceso FF/Ferrioxalato.
- Los mejores resultados del proceso FF/Ferrioxalato aplicado al efluente simulado libre de ácido acético en escala laboratorio se obtuvieron usando: $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, relación molar hierro/oxalato = 1:3, pH=4.0 y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5\text{-}2.9 \text{ mmol L}^{-1}$.
- El efluente simulado libre de HAc sometido al proceso FF/Ferrioxalato en una planta piloto solar equipada con CPCs empleando las condiciones de operación optimizadas en escala laboratorio, cumple con los límites de descarga establecidos en las regulaciones portuguesas.
- Una energía acumulada de $1.9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ o superior conduce a la fotodescarboxilación de más del 70% del ácido oxálico inicialmente añadido. En esas condiciones, se evidencia la precipitación del hierro; la misma está probablemente relacionada con la formación de

complejos insolubles entre Fe^{3+} y fosfatos, que aparecen como productos de oxidación de los grupos fosfonato presentes dentro de la estructura química de uno de los compuestos auxiliares, el Sequion M150.

- Una energía acumulada de $3.2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ permite una decoloración de 98.3%; en esas condiciones, el H_2O_2 consumido es 11.2 mmol L^{-1} , el COD residual es 14.2 mg C L^{-1} y la DQO remanente de $57 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. En este punto, el índice de biodegradabilidad según el test Zahn-Wellens es mayor al 70%, demostrando que el proceso FF/Ferrioxalato logra incrementar significativamente la biodegradabilidad del efluente.

CAPÍTULO 4
Proceso tipo-Fenton
heterogéneo: catalizadores de
azul de Prusia soportado
sobre carbón activado

4.1 INTRODUCCIÓN

El azul de Prusia (PB), según lo expuesto en la sección 1.5.3.1.1, se ha convertido en una fase activa de potencial importancia e interés en la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno, debido a su actividad catalítica y estabilidad. Si bien el PB es un material conocido, estudiado y utilizado desde antaño en relación a determinados usos y aplicaciones (Ito y col., 1968; Meeussen y col., 1992; Moscone y col., 2001; Kirby y Saunders, 2004; Wojdel y Bromley, 2006), los estudios y publicaciones dedicadas a su empleo como catalizador tipo-Fenton son escasos (Liu y col., 2010; Zhang y col., 2010; Wang y col., 2011).

Por otra parte, como se ha mencionado en la revisión bibliográfica, el uso de nano-partículas como catalizadores presenta importantes ventajas desde el punto de vista de la catálisis heterogénea, y el azul de Prusia puede ser sintetizado como nano-partículas. Liu y col. (2010) sintetizaron coloides de PB para ser aplicados en el tratamiento foto-Fenton heterogéneo de Rodamina B. Zhang y col. (2010) y Wang y col. (2011) testearon con éxito nano-partículas de maghemita recubiertas con azul de Prusia en la degradación de distintos tipos de contaminantes orgánicos (3,3',5,5'- tetrametilbencidina (TMB) y el colorante azul de metileno (MB), respectivamente). En este último caso, el soporte posee características magnéticas que facilitan la separación del catalizador al finalizar el tratamiento. Sin embargo, de no utilizarse materiales que posean estas propiedades, la recuperación de los nano-catalizadores representa una importante limitación tecnológica, especialmente al considerar la posibilidad de su futura aplicación a escala industrial. Surge entonces el interés por inmovilizarlos sobre soportes de mayor tamaño.

Con el objetivo de hallar un sistema catalítico activo y estable para el tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso, se desarrolla un catalizador tipo-Fenton heterogéneo basado en azul de Prusia soportado sobre un carbón activado granular comercial (CAG). El carbón activado se caracteriza por ser un material de bajo costo y tener una gran área superficial específica. Por este motivo, se utiliza extensamente como adsorbente tanto en fase gaseosa como líquida. En la sección 1.4 se ha mencionado su aplicación en la remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa mediante procesos de adsorción.

Asimismo, el carbón activado puede actuar como catalizador en procesos de oxidación con H_2O_2 , logrando la degradación de algunos contaminantes orgánicos en solución. Su actividad catalítica depende de las características del contaminante, de las condiciones de operación y de los grupos funcionales presentes en la estructura del carbón activado (Navalon y col., 2011; Mezohegyi y col., 2012). Sin embargo, en muchos casos, los carbones activados que presentan actividad catalítica contienen trazas o impurezas de hierro u otros metales de transición. Este hecho sugiere que pueden ser dichas impurezas las que confieren al material un carácter catalítico, o que enmascaren los efectos catalíticos derivados de la estructura y composición superficial del carbón (Lucking y col., 1998; Georgi y Kopinke, 2005; Rey y col., 2008; Yeddou y col., 2010). Alternativamente, se ha logrado aumentar la actividad catalítica mediante la aplicación de pre-tratamientos químicos y/o térmicos que modifican las propiedades superficiales del carbón activado (Huang y col., 2003; Oliveira y col., 2004; Santos y col., 2009; Gomes y col., 2010). Aun así, la actividad del carbón activado resulta ser generalmente baja. Por este motivo y aprovechando las favorables características de este material, resulta conveniente utilizarlo como soporte sobre el cual inmovilizar metales de transición, o sus óxidos, para desarrollar catalizadores heterogéneos tipo-Fenton (Ramírez y col., 2007; Navalon y col., 2011; Duarte y col., 2012).

El metal de transición más ampliamente estudiado en los procesos tipo-Fenton heterogéneos es el hierro. Numerosos trabajos se han dedicado al estudio y aplicación de catalizadores de Fe inmovilizado sobre carbón activado para la degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa. A partir de la revisión bibliográfica realizada surge que el procedimiento más comúnmente utilizado para la preparación de catalizadores de Fe inmovilizado sobre carbón activado es la impregnación húmeda incipiente y posterior calcinación del sólido bajo diversas condiciones experimentales (temperatura, tiempo, atmósfera gaseosa). En la aplicación de esta técnica, algunos autores han usado por ejemplo $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor (Zazo y col., 2006; Castro y col., 2007; Quintanilla y col., 2007; Zazo y col., 2009; Rey y col., 2009) y otros, sales de Fe^{2+} tales como acetato de hierro (II) (Ramírez y col., 2007; Duarte y col., 2013) o $FeSO_4$ (Liou y col., 2010; Duarte y col., 2011; Duarte y col., 2012; Mesquita y col., 2012). Según se ha mencionado, la presencia de Fe^{2+} es deseable en los catalizadores tipo-Fenton ya que acelera la velocidad de

descomposición del H_2O_2 . Sin embargo, se reporta en general que las especies de hierro presentes en los catalizadores tras su calcinación son óxidos de hierro, los cuales poseen en su estructura al catión Fe^{3+} , a excepción de la magnetita que contiene una mezcla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Sólo se encontró magnetita presente en los catalizadores sintetizados por Rodríguez y col. (2007) y Mesquita y col. (2012).

Entre las aplicaciones más estudiadas, se encuentran la oxidación del fenol (Zazo y col., 2006; Quintanilla y col., 2007; Zazo y col., 2009; Rey y col., 2009; Liou y col., 2010) y la degradación de colorantes o efluentes textiles (Dantas y col., 2006; Ramírez y col., 2007; Castro y col., 2009; Rodríguez y col., 2010; Duarte y col., 2011- 2012- 2013; Mesquita y col., 2012). En general, se obtienen buenos niveles de remoción de los contaminantes tratados. Sin embargo, al utilizar al carbón activado como soporte, la adsorción y la reacción co-existen, determinando en gran medida el rendimiento del proceso de oxidación (Rodríguez y col., 2010; Duarte y col., 2013). De hecho, Zazo y col. (2006) reportan que por encima del pH 5 la producción de $\text{HO}\cdot$ es despreciable y la remoción de fenol se debe a su adsorción sobre el carbón. La mayoría de los trabajos consultados han utilizado pH=3.

Si bien la actividad catalítica es fundamental, la estabilidad del catalizador constituye un aspecto de gran importancia, fundamentalmente para procesos continuos y de gran escala. La desactivación de los catalizadores estudiados suele deberse mayormente al lixiviado de la fase activa desde el sólido hacia la solución, y también al envenenamiento y/o bloqueo de los sitios activos por el mismo contaminante tratado o sus productos intermediarios de reacción. Se observa que, en general, los catalizadores de Fe soportado sobre carbón activado presentan relativamente altos niveles de lixiviado de Fe en las condiciones de operación requeridas por la reacción tipo-Fenton. El lixiviado de hierro aumenta a medida que disminuye el pH (Ramírez y col., 2007). Algunos autores han reportado que la presencia de ácido oxálico (comúnmente generado como producto de oxidación de numerosos compuestos orgánicos) está directamente asociada, y favorece el lixiviado de Fe (Zazo y col., 2006; Zazo y col., 2009; Rey y col., 2009). Además se observa que, si bien el aumento de la temperatura de reacción beneficia la velocidad de oxidación, también aumenta la cantidad de hierro lixiviado (Zazo y col., 2006; Ramirez y col., 2007; Mesquita y col., 2012).

En este capítulo, se presentan distintos métodos de síntesis (directos e indirectos) de catalizadores de partículas y nano-partículas de azul de Prusia soportadas sobre carbón activado, y se evalúa la actividad y estabilidad de dichos catalizadores en la oxidación tipo-Fenton heterogénea del Orange G. Por un lado, se utiliza un método de preparación directo basado en la reacción entre una solución acuosa de sulfato ferroso con una de ferricianuro de potasio, para generar la precipitación de partículas de azul de Prusia (Samain y col., 2013). Por otra parte, se aplica una variación del método indirecto explicado en la sección 1.5.3.1.1, ya que son usadas dos sales de Fe (III), con el agregado de un agente reductor. Se utilizaron soluciones acuosas de cloruro férrico y ferricianuro de potasio para formar el amarillo de Prusia. Luego, la adición de peróxido de hidrógeno que actúa como reductor (Fiorito y col., 2005; Song y col., 2010), o del propio carbón activado (Fu y col., 1995), conduce a la formación de las nano-partículas de azul de Prusia.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparación de los catalizadores

La Tabla 4.1 lista los catalizadores preparados y describe brevemente los procedimientos utilizados. Se prepararon 7 catalizadores de azul de Prusia soportado sobre carbón activado granular comercial (CAG) (diámetro de partícula=2 mm). Se utilizaron productos químicos de grado analítico sin purificación adicional.

La fase activa azul de Prusia fue sintetizada e inmovilizada siguiendo distintas técnicas de preparación:

(i) Partículas de azul de Prusia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) adsorbidas sobre el CAG por impregnación (método directo)

Tres de los catalizadores (CAG-PB1, CAG-PB2 y CAG-PB3) fueron obtenidos mediante la adición secuencial de soluciones acuosas de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y FeSO_4 al CAG, para producir las partículas de azul de Prusia ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) in situ, que permanecen adsorbidas sobre el soporte con diferentes contenidos de hierro. Se estudió la influencia del orden de adición de las soluciones reactivas y el efecto de repetir el procedimiento de impregnación.

(ii) Nano-partículas de azul de Prusia (PBNP) preparadas ex-situ y luego adsorbidas sobre el CAG (método indirecto usando H₂O₂ como reductor)

En forma alternativa, se prepararon nano-partículas de azul Prusia (PBNP) ex-situ para ser luego adsorbidas sobre el CAG. Las PBNP fueron sintetizadas utilizando un procedimiento de síntesis en dos pasos basado en la reacción entre FeCl₃ y K₃Fe(CN)₆, con el posterior agregado de H₂O₂ como agente reductor. El reductor fue añadido en forma gradual (según sugieren Song y col., 2010) para formar el CAG-PBNP1, o en forma abrupta, dando como resultado el catalizador CAG-PBNP2.

(iii) PBNP preparadas in-situ sobre el CAG (método indirecto usando el CAG como reductor)

En este procedimiento se prepararon catalizadores induciendo la precipitación de las PBNP in-situ, es decir, utilizando el propio CAG como reductor. Se investigó la influencia de añadir en simultáneo o por separado las soluciones de FeCl₃ y K₃Fe(CN)₆. Se obtuvieron los catalizadores CAG-PBNP3 y CAG-PBNP4 utilizando este método de preparación.

Tabla 4.1 Resumen de los procedimientos utilizados para sintetizar los catalizadores.

Tag	Procedimiento de preparación de 10 g de catalizador
CAG -PB1	Impregnación secuencial: 50ml FeSO ₄ 0.03M 0.5h + 50ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.04M 0.5h
CAG -PB2	Impregnación secuencial: 50ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.04M 0.5h + 50ml FeSO ₄ 0.03M 0.5h
CAG -PB3	Impregnación secuencial repetida 50ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.04M 0.5h + 50ml FeSO ₄ 0.03M 0.5h Se repiten los pasos 3 veces
CAG -PBNP1	100ml FeCl ₃ 0.02M + 50ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.03M + adición lenta de 45ml H ₂ O ₂ 0.03M induce la formación de PBNP + subsecuente adsorción sobre CAG
CAG -PBNP2	100ml FeCl ₃ 0.02M + 50mlK ₃ [Fe(CN) ₆] 0.03M + adición rápida de 45ml H ₂ O ₂ 0.03M induce la formación de PBNP + subsecuente adsorción sobre CAG
CAG -PBNP3	40ml FeCl ₃ 0.03M + 40ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.04M + CAG para inducir la formación y adsorción simultánea de PBNP
CAG -PBNP4	Impregnación de CAG con 40ml K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.04M durante 0.5h con sonicación + 40ml FeCl ₃ 0.03M para inducir la formación y adsorción simultánea de PBNP

4.2.2 Caracterización de los catalizadores

El contenido de hierro en los catalizadores frescos y usados se cuantificó a través de un procedimiento de degradación térmica oxidativa y extracción, seguida de cuantificación analítica en solución acuosa del Fe (III) extraído. Una muestra de 200 mg de sólido es

calcinada a 700°C con el fin de degradar el azul de Prusia; a continuación, el óxido de hierro formado se extrae mediante la adición de 5 ml de HCl concentrado hirviendo (procedimiento repetido 5 cinco veces para asegurar la extracción cuantitativa). El extracto se transfiere a un matraz volumétrico de 100 ml y se diluye con agua bi-destilada. Los estándares usados para la curva de calibración se preparan utilizando $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (PM: 482) y ajustando el pH a 1 con HCl. Las soluciones estándar y la muestra son diluidas en una relación 1:2 con KSCN 0.1 mol L⁻¹ para formar el característico complejo rojo. Se mide la absorbancia de los estándares y la muestra a 475 nm utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV1800 para cuantificar el Fe(III) disuelto.

Las áreas específicas del carbón activado y de los catalizadores preparados (frescos y usados) fueron determinadas a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K utilizando un sortómetro Gemini 2360 V2.00 y el modelo de Brunauer Emmett y Teller (BET).

Se examinó la morfología del CAG y de los catalizadores por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se determinó la composición y el mapa de distribución de hierro superficial utilizando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).

4.2.3 Sistema y procedimiento experimental

La performance del soporte y de algunos catalizadores seleccionados fue estudiada en la oxidación tipo-Fenton de una solución modelo del colorante Orange G (OG). Se llevaron a cabo los siguientes experimentos:

- Ensayos contactando la solución de OG con el CAG o los catalizadores (sin H₂O₂) para evaluar la adsorción del colorante sobre estos sólidos porosos.
- Ensayos de descomposición de H₂O₂ en presencia del soporte o catalizadores, con y sin OG.
- Ensayos de oxidación de OG (con H₂O₂) en presencia solamente del soporte CAG o con los catalizadores.
- Ensayos de estabilidad del soporte y de los catalizadores.

Los experimentos se llevaron cabo en un reactor discontinuo de vidrio de 200 ml de capacidad, termostatizado y provisto de un agitador magnético. Para cada uno de los ensayos, se introdujo en el reactor 175 ml de una solución acuosa 0.2 mmol L^{-1} de Orange G, o agua bidestilada si el ensayo se realiza sin colorante. El sólido (2.6 g L^{-1} de soporte o de catalizador) se colocó dentro de una cesta inerte de vidrio para mitigar la abrasión de partículas por causa de la agitación con la barra de agitación magnética (ver Figura 4.1).



Figura 4.1 Sistema experimental utilizado para los ensayos heterogéneos.

Se ajustó el pH inicial de la solución a $\text{pH}_0=3$ mediante la adición de H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} o NaOH 1.0 mol L^{-1} y, se lo midió con un pH-metro de HANNA instruments. El pH no fue regulado durante el transcurso de los experimentos. Los experimentos se realizaron a 298K y a 323K. Para los ensayos con reacción o de descomposición de H_2O_2 , se fijó la concentración de peróxido en $[\text{H}_2\text{O}_2] = 18 \text{ mmol L}^{-1}$; la reacción comienza al adicionar en el reactor la cantidad calculada de H_2O_2 . La actividad de los catalizadores y soporte se evalúa en términos de decoloración de la solución, contenido de carbono orgánico disuelto y espectros UV-visible. Para ello, se recolectan muestras líquidas periódicamente a tiempos de reacción predeterminados.

4.2.4 Determinaciones analíticas y métodos

Los espectros UV-visible de las muestras se registraron en el rango de 190 a 600 nm utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. La longitud de onda de absorbancia máxima (λ_{max}) del OG está dentro del rango visible, a 492 nm. Para evaluar la

mineralización del colorante durante el tratamiento, se midió la concentración de carbono orgánico total disuelto (COD) usando un analizador Shimadzu TOC-V CPN. Se registró en forma continua la concentración de oxígeno disuelto mediante un sensor de oxígeno (Mettler Toledo). La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó por medio de la prueba enzimática de Glucemia (Wiener lab.). El hierro total lixiviado al finalizar cada ensayo se midió a través del método FerroVer de HACH.

4.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.3.1 Caracterización del soporte y los catalizadores

La Tabla 4.2 muestra el contenido total de hierro determinado para cada uno de los catalizadores preparados según los métodos descritos en la Tabla 4.1. El diámetro medio aproximado de los catalizadores granulares preparados es de 2 mm.

Tabla 4.2 Contenido de hierro de los catalizadores preparados, expresado como porcentaje de masa seca de catalizador.

Batch	%Fe
CAG -PB1	0.2
CAG -PB2	0.2
CAG -PB3	1.0
CAG -PBNP1	0.2
CAG -PBNP2	0.9
CAG -PBNP3	1.5
CAG -PBNP4	1.4

El orden de impregnación en el método directo para formar las partículas de azul de Prusia no tiene efecto alguno sobre el contenido total de hierro en el catalizador. Sin embargo, la impregnación sucesiva en 3 ciclos claramente conlleva a un mayor contenido total de metal. Entre los catalizadores preparados usando H₂O₂ como reductor, se logra un mayor

contenido de Fe al agregar el H₂O₂ en forma repentina. Si las PBNP son sintetizadas in-situ sobre la superficie del CAG, la carga resultante de hierro no depende del orden de adición de las soluciones reactivas.

En resumen, los catalizadores que resultaron tener mayor contenido de Fe fueron: i) el preparado por impregnación secuencial y en forma **repetida** de las soluciones para formar partículas de PB (CAG-PB3); ii) aquel en que se producen las PBNP ex-situ mediante la adición rápida de H₂O₂ (CAG-PBNP2); iii) los dos catalizadores en los que se induce la precipitación de las PBNP in-situ, es decir, utilizando el propio CAG como reductor (CAG-PBNP3 y CAG-PBNP4). Estos catalizadores, con el mayor contenido de hierro (CAG-PB3, CAG-PBNP2, CAG-PBNP3 y CAG-PBNP4), fueron seleccionados para ser caracterizados con mayor detalle y evaluar su actividad catalítica y estabilidad en la oxidación tipo-Fenton del Orange G.

La Tabla 4.3 muestra los valores de área superficial BET medidos para el soporte y los catalizadores seleccionados, antes y después de ser usados en la oxidación de OG. Se observa una ligera disminución (alrededor de 10%) del área BET de los catalizadores con respecto a la del CAG. Esta observación general puede ser atribuida a un bloqueo parcial de la porosidad del CAG por efecto de la fase activa (Rey y col., 2009; Duarte y col., 2013). Asimismo, la disminución de área específica por efecto de la reacción puede relacionarse con adsorción del colorante y/o de productos de la reacción, que también bloquearían parcialmente la matriz porosa.

Tabla 4.3 Área superficial BET (m²g⁻¹) del soporte y de los catalizadores.

Batch	Fresco (0 min)	Después de reacción (300 min)
CAG	796	717
CAG-PB3	724	684
CAG -PBNP2	736	712
CAG -PBNP3	758	676
CAG -PBNP4	704	696

La Figura 4.2 muestra las fotografías SEM, con 50000x de magnificación, de la superficie del soporte y de los catalizadores. El CAG es un carbón activado comercial producido por activación química; presenta una superficie muy irregular (Figura 4.2 (a)) con poros de

diferentes tamaños, que permiten la entrada del azul de Prusia; este carbón activado contiene hierro en su estructura, según revelan los resultados de composición superficial de los sólidos determinados por EDS (Tabla 4.4). Los catalizadores también poseen superficies rugosas que conciden con sus altas áreas específicas.

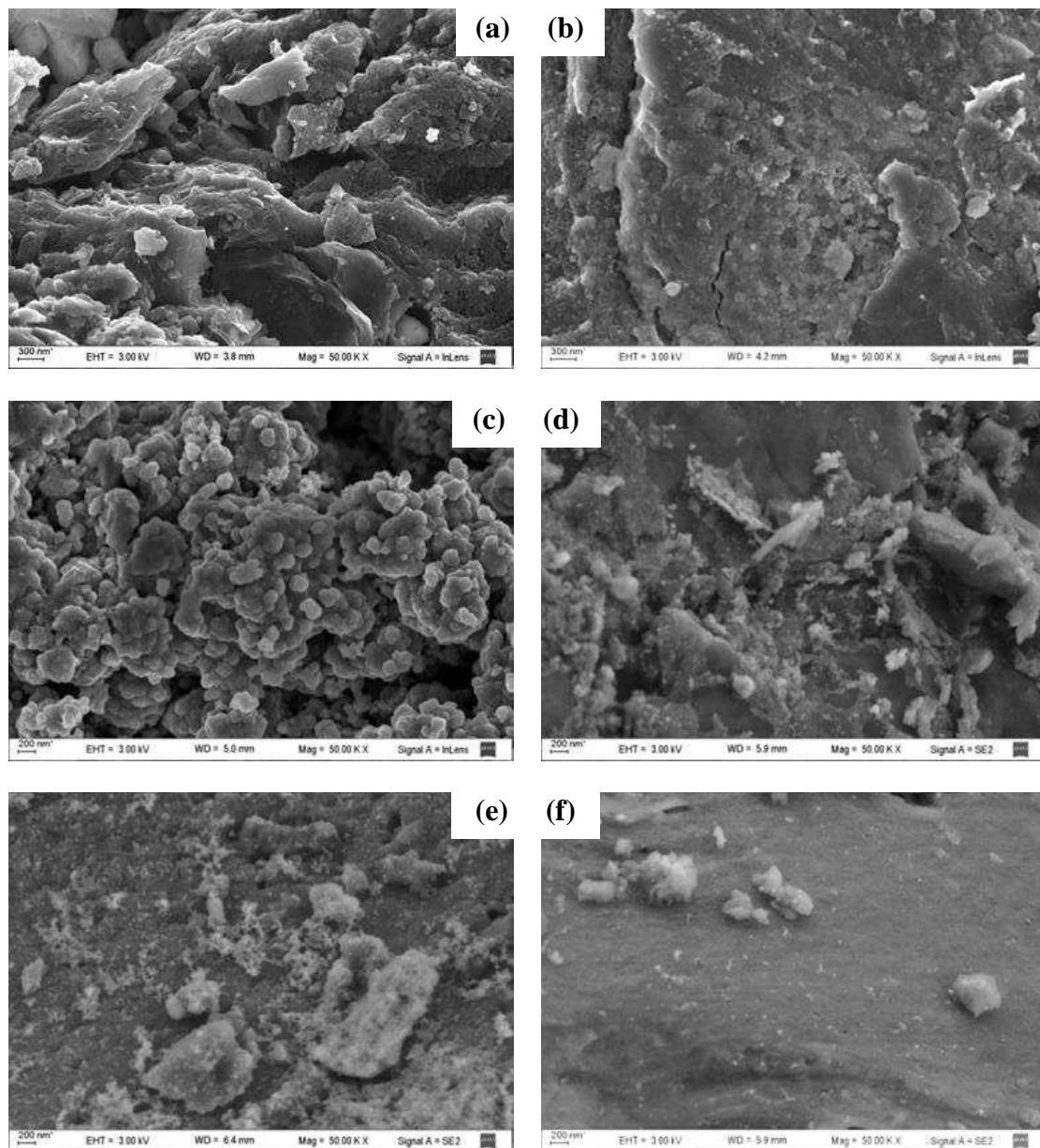


Figura 4.2 Fotografías SEM de la superficie del soporte y los catalizadores (50000x) (a) CAG, (b) CAG-PB3, (c) CAG-PBNP2, (d) CAG-PBNP3 vista externa, (e) CAG-PBNP3 vista interna, (f) CAG-PBNP4.

El catalizador CAG-PB3, preparado por impregnación repetida (Figura 4.2 (b)), exhibe una superficie que a este nivel de magnificación aparece con zonas lisas y otras con alta microporosidad. El contenido de hierro superficial para este catalizador es de alrededor de 13% en peso (Tabla 4.4), valor significativamente mayor que su contenido total de hierro (Tabla 4.2). Esto indica que los sitios activos se encuentran mayormente concentrados en la parte externa de las partículas granulares del catalizador.

Tabla 4.4 Composiciones superficiales de los sólidos determinadas por EDS.

Muestra	%Fe	%K	%C	%S	%Al	%O	%P	%Cl	%Si	%Ca
CAG	0.82	0.25	79.03	0.35	2.51	13.28	-	-	3.34	0.42
CAG -PB3	13.34	0.33	76.4	0.62	0.26	8.05	-	-	1.01	-
CAG -PBNP2	62.51	0.90	36.02	-	-	-	0.58	-	-	-
CAG -PBNP3	0.95	-	86.03	0.45	0.28	12.08	-	-	0.21	-
CAG -PBNP4	0.92	0.08	70.2	0.12	2.60	21.38	0.78	-	2.21	1.71

El CAG-PBNP2, obtenido al adsorberse las PBNP preparadas ex-situ por el método de síntesis indirecto usando H₂O₂ como agente reductor, presenta una textura muy distintiva (Figura 4.2 (c)). La misma surge aparentemente de la deposición progresiva de PBNP, las cuales se acumulan principalmente en la superficie exterior de los granos de carbón activado. El contenido superficial de hierro determinado por EDS para este catalizador es de más de 60% en peso (Tabla 4.4), indicando que se trata de un catalizador de tipo egg-shell. El mapa de la distribución superficial de átomos de Fe (Figura 4.3) indica una distribución bastante homogénea de los sitios activos, y concentrada en la superficie.

Los catalizadores preparados al inducir la formación de las PBNP in-situ utilizando el propio CAG como agente reductor, presentan una superficie rugosa y con partículas comparativamente más pequeñas. Para los catalizadores CAG-PBNP3 y CAG-PBNP4, el contenido de hierro en la superficie externa de las pastillas es similar al contenido total de hierro y por lo tanto, se infiere que los sitios activos estarían distribuidos en forma más homogénea dentro de los granos de catalizador. De hecho, esto puede comprobarse a partir de la comparación entre las Figura 4.2 (d) y Figura 4.2 (e), que muestran imágenes del exterior e interior de un grano de CAG-PBNP3, respectivamente. Los contenidos de hierro,

determinados por EDS, en la cáscara exterior y en la parte interna del catalizador son similares y coincidentes con el contenido total de hierro. El mapa de distribución de los átomos de hierro (Figura 4.3) indica en este caso, una distribución bastante homogénea y diluida de los sitios activos. Por último, en la Figura 4.2 (f) se evidencia que la superficie del catalizador CAG-PBNP4 es menos rugosa, probablemente debido al hecho de haber estado sometido a sonicación durante el procedimiento de síntesis.

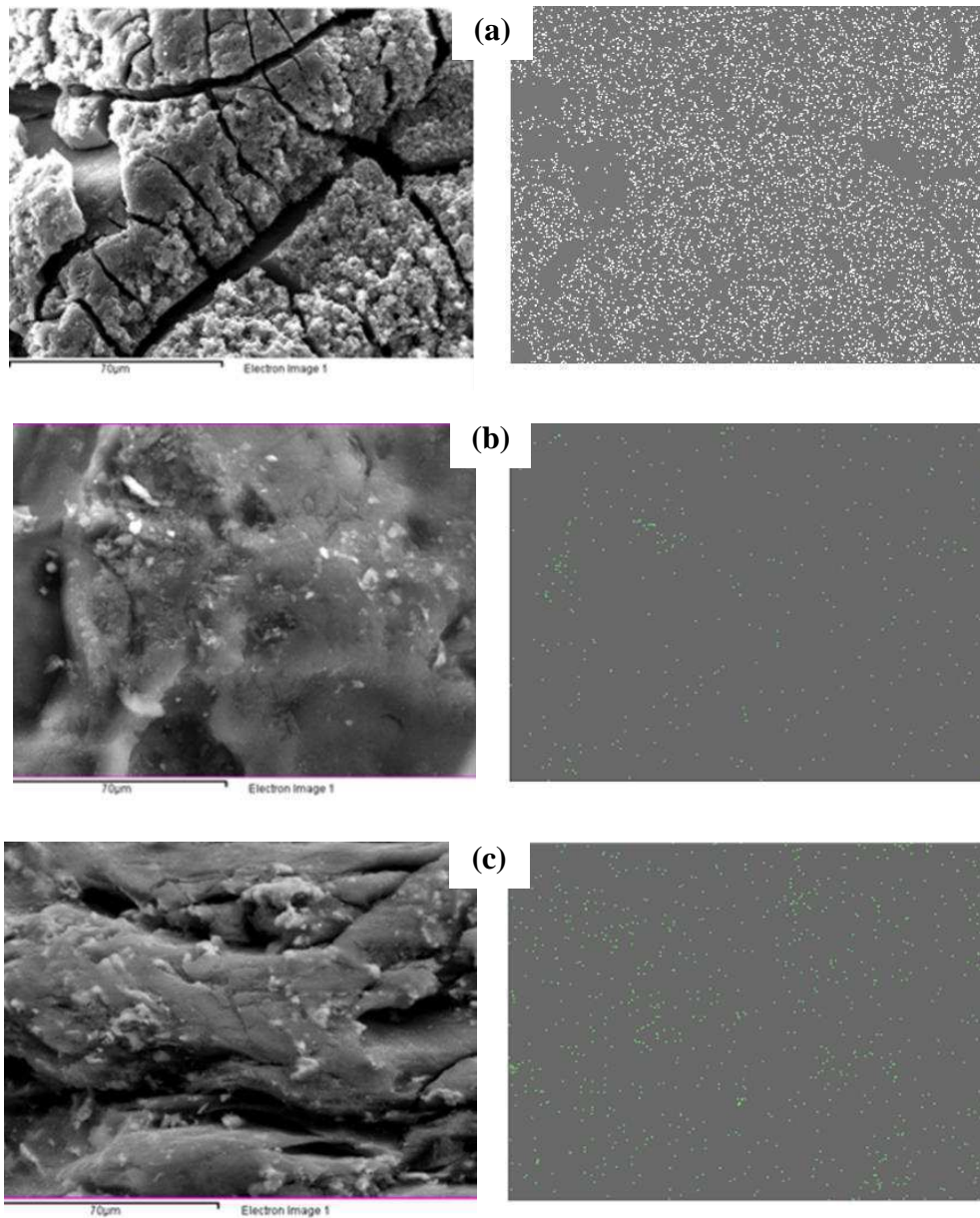


Figura 4.3 Mapas de la distribución de átomos de Fe determinados por EDS, con sus respectivas imágenes SEM: (a) CAG-PBNP2 - exterior; (b) CAG-PBNP3 - exterior; (c) CAG-PBNP3 - interior.

4.3.2 Experimentos sin H₂O₂

Se estudia la performance del soporte de CAG y de los catalizadores en experimentos realizados con OG en ausencia de H₂O₂ a pH₀=3 y T=323K. Los resultados se presentan en la Figura 4.4. Se evidencia adsorción del colorante en todos los casos, y que no se alcanza el equilibrio dentro de los 300 minutos de operación. En todos los casos, la solución modelo es decolorada en un porcentaje de 92% a 97% después de 300 minutos, mientras que la reducción de COD es de 85, 85, 60, 66 y 48% para el soporte CAG, CAG-PB3, CAG-PBNP2, CAG-PBNP3 y CAG-PBNP4, respectivamente.

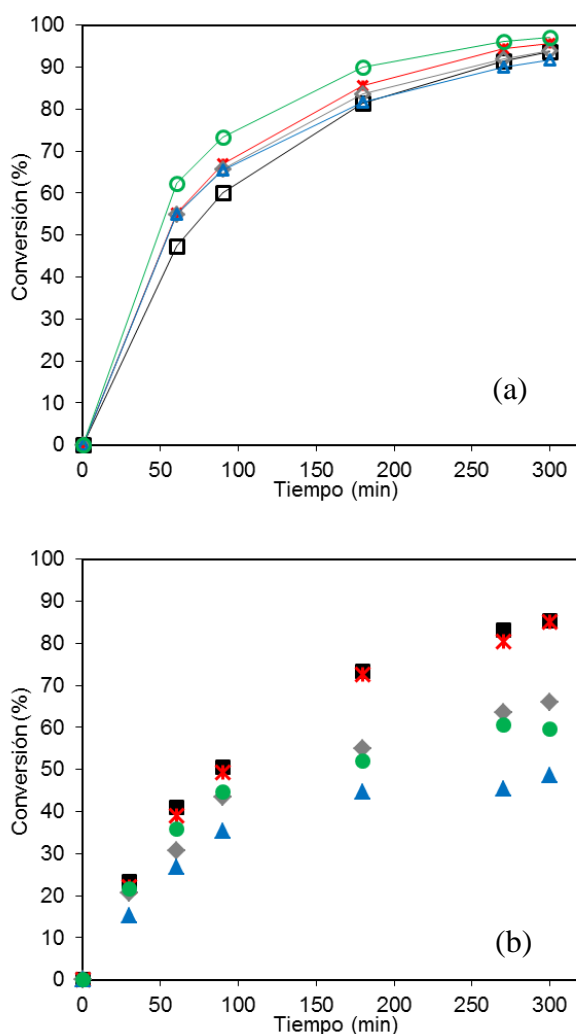


Figura 4.4 Perfiles de (a) decoloración y (b) consumo de COD en ensayos realizados en ausencia de H₂O₂ para el soporte y los catalizadores. Condiciones de operación: pH₀=3, T=323K, [sólido]=2.6 g L⁻¹, [OG]=0.2 mmol L⁻¹. (□, ■) CAG soporte; (-*-,-*) CAG-PB3; (○, ●) CAG-PBNP2; (◇, ◆) CAG-PBNP3; (△, ▲) CAG-PBNP4.

Se observa que el grado de decoloración alcanzado es mayor que el consumo de COD, indicando que el soporte y los catalizadores promueven la ruptura de los enlaces azo, con la consecuente decoloración de la solución y con la probable formación de intermediarios incoloros que se adsorben o quedan en solución. Las diferencias en los perfiles de COD entre los catalizadores parecen estar relacionadas con las variaciones en las áreas superficiales BET y las diferentes capacidades de oxidación y adsorción del OG y de los compuestos formados inherentes a cada uno de los sólidos.

La evolución temporal de los espectros de absorción UV-visible durante el ensayo en ausencia de oxidante con el soporte de CAG se muestra en la Figura 4.5. La disminución del pico a 492 nm observada en los espectros de absorción UV-visible está relacionada con la ruptura del grupo cromóforo (N=N). Los picos a 331 nm (característico de los anillos de naftaleno) y 248 nm (característico de las estructuras de anillo de benceno) también disminuyen con el tiempo en forma aproximadamente proporcional. Cuando se alcanza la decoloración total no se observan picos significativos, lo cual indica la ausencia de especies intermediarias que dan señales en el UV-visible.

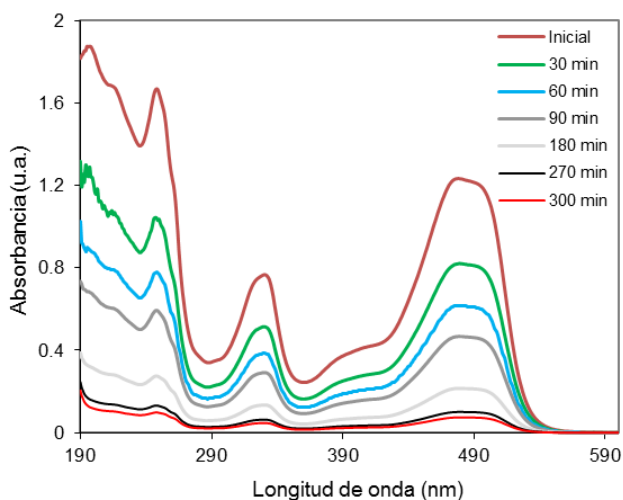


Figura 4.5 Evolución temporal de los espectros UV-VIS en la experiencia realizadas en ausencia de H_2O_2 con el soporte CAG.

Con la intención de evidenciar si la totalidad del COD remanente medido corresponde al OG residual, el espectro UV-visible de la muestra tomada a los 180 minutos en el ensayo realizado en ausencia de oxidante con el soporte CAG (COD remanente = 1.25 mmol L^{-1})

se contrasta con el medido para una solución fresca de OG con una concentración de COD de 1.25 mmol L^{-1} ; la comparación se muestra en la Figura 4.6. Dado que la señal de la solución de OG fresca es mucho más intensa que la de la solución residual, se infiere la existencia de compuestos intermediarios que aportan al contenido de COD y no son detectados dentro del rango estudiado de absorbancias.

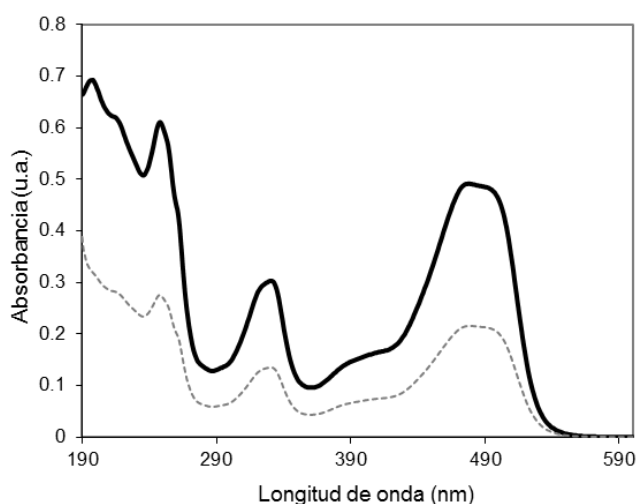


Figura 4.6 Espectros UV-visible para una solución fresca de OG (líneas sólida - $\text{COD}=1.25 \text{ mmol L}^{-1}$); y la muestra tomada a los 180 minutos en el ensayo de adsorción del soporte CAG (línea discontinua - $\text{COD}_{\text{remanente}}=1.25 \text{ mmol L}^{-1}$).

4.3.3 Descomposición de H_2O_2

El carbón activado puede actuar por sí mismo como un catalizador de transferencia de electrones, promoviendo la descomposición del peróxido de hidrógeno para formar especies reactivas capaces de degradar contaminantes orgánicos (Kimura y Miyamoto, 1994). La extensión y velocidad de su descomposición dependen de la naturaleza del carbón activado utilizado (Khalil y col., 2001). La Tabla 4.5 presenta los porcentajes de peróxido de hidrógeno consumido en el sistema estudiado, luego de 300 minutos, en ausencia y en presencia de OG.

Tabla 4.5 Porcentajes de H₂O₂ consumido y constantes de velocidad específica de primer orden para la descomposición del oxidante en ausencia y en presencia de OG.

Batch	H ₂ O ₂ consumido en 300 min (%)		k _{app} (min ⁻¹)	
	En ausencia de OG	Con OG (0.2 mmol L ⁻¹)	En ausencia de OG	Con OG (0.2 mmol L ⁻¹)
CAG	76	66	0.0051	0.0035
CAG -PB3	98	94	0.0139	0.0092
CAG -PBNP2	97	95	0.0122	0.0102
CAG -PBNP3	94	91	0.0084	0.0075
CAG -PBNP4	95	91	0.0091	0.0081

El CAG utilizado como soporte descompone al H₂O₂ en un 76% en 300 minutos en ausencia de OG. La presencia del colorante disminuye tanto la velocidad como la cantidad de peróxido consumido en 300 minutos. Al utilizar los catalizadores preparados, el consumo y la velocidad de degradación del oxidante aumentan. La presencia de azul de Prusia favorece la descomposición del oxidante, evidenciando su actividad catalítica; la Figura 4.7 ilustra claramente esta tendencia tanto en presencia como en ausencia del colorante.

Los datos experimentales de concentración de peróxido de hidrógeno responden a una cinética de primer orden con respecto al H₂O₂, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Khalil y col. (2001). Las constantes cinéticas de primer orden calculadas para cada uno de los catalizadores y el soporte, en ausencia y presencia de OG también se han incluido en la Tabla 4.5. En todos los casos el ajuste conduce a un R²>0.98.

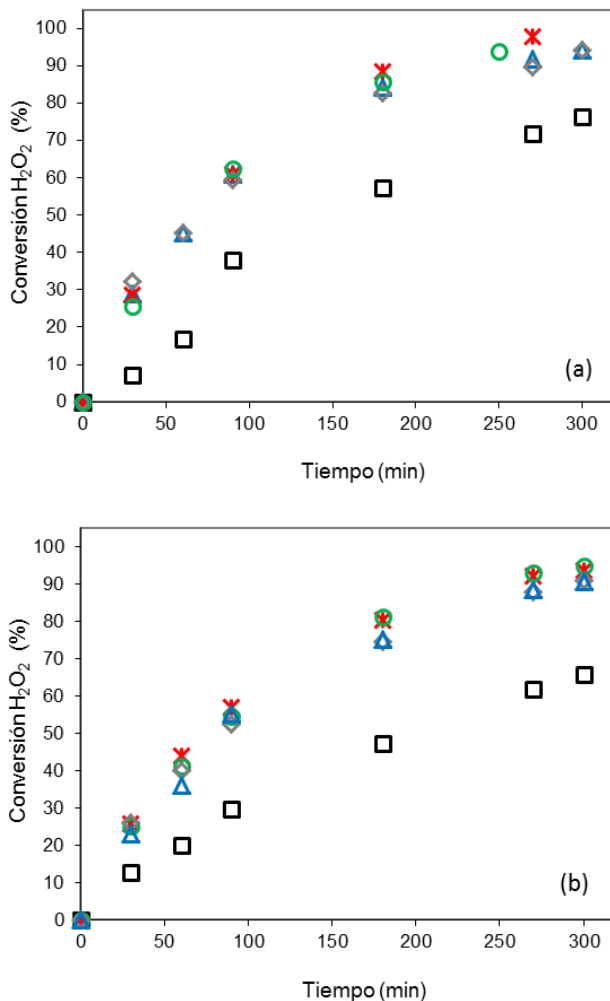


Figura 4.7 Perfiles de descomposición de H_2O_2 con el soporte de CAG y con los catalizadores (a) en ausencia de OG; (b) en presencia de OG. Condiciones de operación: $pH_0=3$, $T=323K$, $[sólido]=2.6 g L^{-1}$, $[OG]=0.2 mmol L^{-1}$ y $[H_2O_2] = 18 mmol L^{-1}$. (□) CAG soporte; (-*-) CAG-PB3; (○) CAG-PBNP2; (◇) CAG-PBNP3; (△) CAG-PBNP4

La velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno disminuye ligeramente en presencia del Orange G, probablemente debido a un bloqueo parcial de los sitios activos por el colorante adsorbido, y fundamentalmente debido a la competencia de las especies orgánicas por los radicales $HO\cdot$ generados. Esto coincide con los resultados reportados por Huang y col. (2003) y Bach y Semiat (2010), quienes usan al CAG con 4-clorofenol y fenol, respectivamente. Se condice además con los perfiles de oxígeno disuelto registrados durante los ensayos: las concentraciones de O_2 medidas son menores para las experiencias realizadas en presencia de OG. Esto indica, según se ha demostrado en la sección 2.3.1, que

las reacciones scavenger se producen en menor medida debido a que los radicales hidroxilo formados reaccionan con el OG, conduciendo a especies oxidadas, en lugar de ser usados en la descomposición ineficiente de H_2O_2 .

4.3.4 Mineralización de Orange G

El valor de pH inicialmente ajustado a 3 permanece prácticamente invariable a lo largo de todos los ensayos. Los perfiles de decoloración obtenidos con el CAG y los catalizadores a 323K se comparan en la Figura 4.8. La solución se decolora completamente luego de las 5 horas utilizando el soporte, mientras que con cualquiera de los catalizadores requiere menos de 3 horas. El mejor catalizador en términos de velocidad de decoloración es aquel en el que las PBNP son preparadas in-situ induciendo la precipitación de las nano-partículas directamente a partir del carácter reductor del propio CAG (CAG-PBNP3).

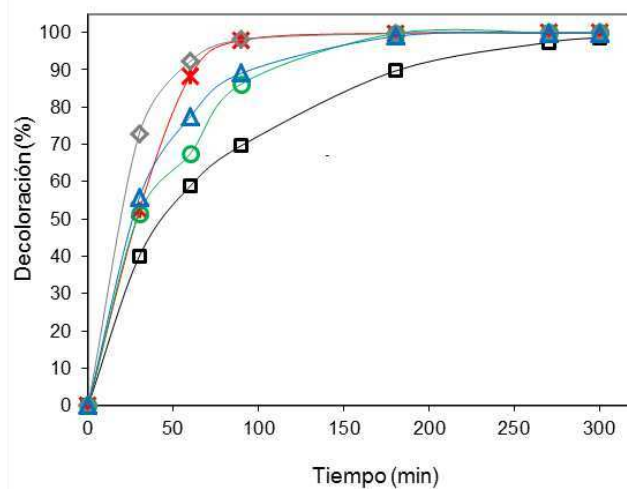


Figura 4.8 Perfiles de decoloración de soluciones de OG (0.2 mmol L^{-1}) con el soporte de CAG y los catalizadores preparados. Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=323\text{K}$, $[\text{sólido}]=2.6 \text{ g L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=18 \text{ mmol L}^{-1}$. (\square) CAG soporte; ($-*-\ast-$) CAG-PB3; (\circ) CAG-PBNP2; (\diamond) CAG-PBNP3; (\triangle) CAG-PBNP4

La Figura 4.9 muestra los perfiles de conversión de COD obtenidos al utilizar el soporte o los catalizadores en la oxidación del Orange G. Contrariamente a lo esperado, el consumo de COD en presencia de los catalizadores es menor que la reducción alcanzada al utilizar el CAG. Este comportamiento, que en principio parecería inesperado, está relacionado con la

capacidad adsortiva de los sólidos, y las distintas características como adsorbatos del colorante y los productos de oxidación.

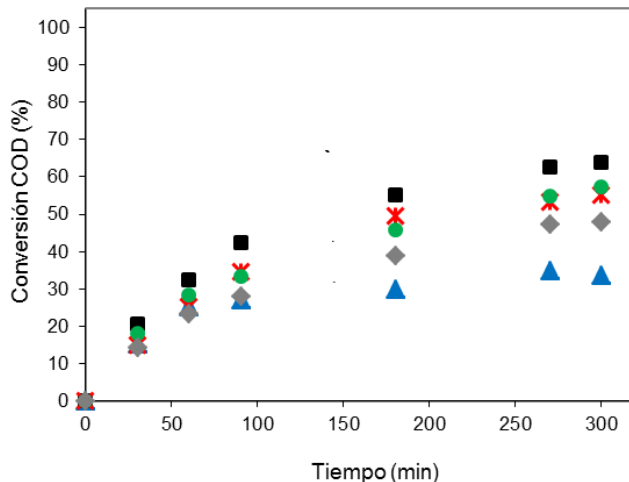


Figura 4.9 Perfiles de consumo de COD en los ensayos de oxidación utilizando el soporte de CAG o los catalizadores preparados. Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=323\text{K}$, $[\text{sólido}]=2.6\text{ g L}^{-1}$, $[\text{OG}]=0.2\text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=18\text{ mmol L}^{-1}$. (■) CAG soporte; (*) CAG-PB3; (●) CAG-PBNP2; (◆) CAG-PBNP3; (▲) CAG-PBNP4.

Las reacciones entre especies oxidantes y compuestos orgánicos en solución acuosa pueden alterar la performance del CAG como adsorbente (Snoeyink y Summers, 2000). La oxidación Fenton conduce a la formación de productos intermediarios que, al tener pesos moleculares más bajos, son probablemente menos adsorbibles que las moléculas de Orange G. Además, al desorberse y difundir hacia el exterior, pueden bloquear parcialmente la entrada de otras moléculas hacia el interior de la matriz porosa. Al proceder la mineralización, se forman ácidos carboxílicos de cadena corta, generalmente menos adsorbibles que las moléculas de colorante o intermediarios de mayor peso molecular. Por lo tanto, los productos intermediarios generados contribuyen a aumentar la concentración de COD en solución en relación al caso en el que se utiliza sólo carbón activado. En este último caso, la carga orgánica queda fundamentalmente adsorbida en el sólido y sin degradarse.

A fin de confirmar que los productos intermediarios de reacción son menos adsorbibles, se realizó el experimento presentado en la Figura 4.10. Se contrastaron los perfiles de

disminución de COD usando el CAG-PBNP2 como “adsorbente” (en ausencia de H_2O_2) con dos soluciones de similar contenido de COD inicial: una solución de OG fresco, y la solución resultante de un experimento de oxidación luego de que todo el H_2O_2 fuera consumido; es decir, conteniendo productos intermediarios de reacción. Se observa que, tanto la velocidad de adsorción, como la masa adsorbida luego de 300 minutos son significativamente mayores en el caso en que se parte de la solución fresca de OG.

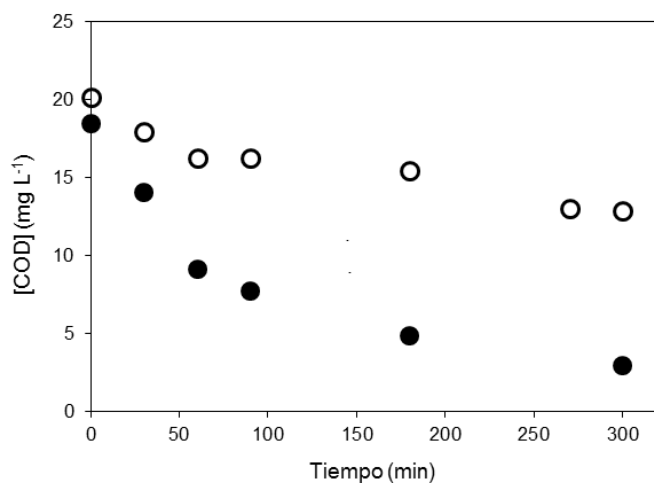


Figura 4.10 Perfiles de consumo de COD por adsorción sobre el CAG-PBNP2 (sin agregado de H_2O_2) partiendo de (○) la solución resultante de un ensayo de oxidación luego del consumo completo de H_2O_2 y de (●) una solución de OG fresca con una COD inicial similar.

La Figura 4.11 presenta la evolución temporal de los espectros de absorción UV-visible en ensayos realizados con Orange G y H_2O_2 , en presencia del soporte CAG (Figura 4.11 (a)) o los catalizadores (Figura 4.11 (b)). La presencia del peróxido de hidrógeno se refleja en los espectros a través del incremento de los valores de absorbancia medidos entre los 190 y 240 nm.

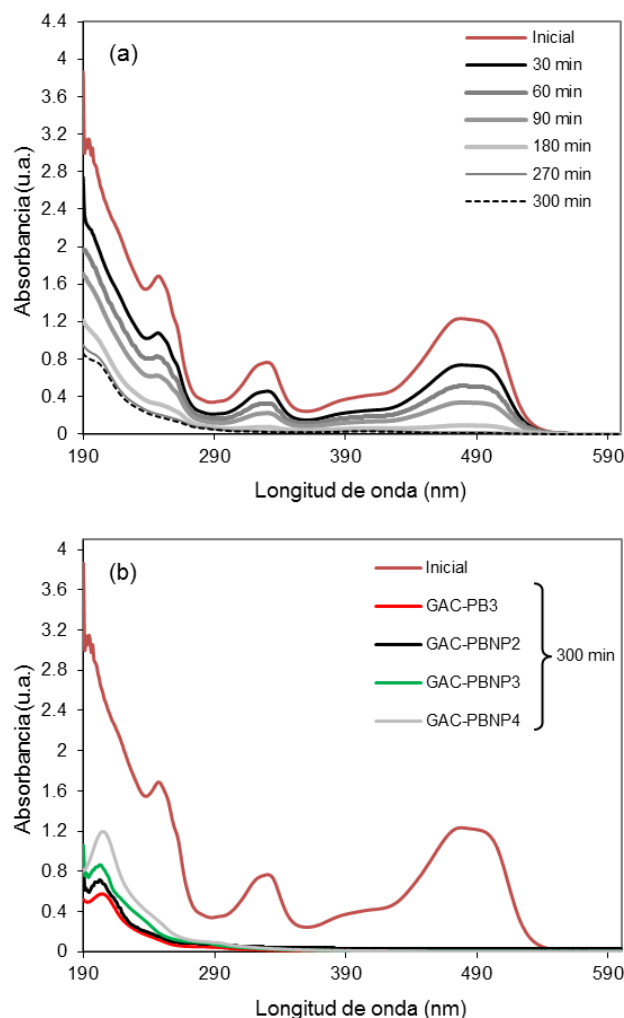


Figura 4.11 Evolución temporal de los espectros UV-visible en ensayos de oxidación de OG con H₂O₂ usando (a) el soporte de CAG; (b) los catalizadores preparados.

Para el ensayo con carbón activado se observa que los picos presentes en el espectro de la solución inicial disminuyen durante la reacción en forma aproximadamente proporcional, sin la aparición de nuevos picos. La desaparición total del pico de absorbancia en 492 nm indica que la solución tratada ha perdido completamente el color. Por otra parte, al emplear los catalizadores (Figura 4.11 (b)), además de la desaparición del pico asociado al color de la solución (492 nm), se evidencia la aparición de un pico residual en 205 nm indicando que tienen lugar reacciones adicionales, en relación a las que ocurren en presencia del CAG, que conducen a un mayor grado de oxidación. El cambio en la forma del espectro a lo largo del tiempo de reacción es indicativo de la oxidación de colorantes. Harrelkas y col.

(2008) también reportan esta tendencia en la oxidación fotocatalítica del Orange G. Estos autores indican que el pico a 205 nm se debe a la presencia de productos finales de reacción (nitratos) y a la formación de compuestos orgánicos que contienen N.

4.3.5 Efecto de la temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura, se comparan los ensayos realizados a 298K y a 323K. En los experimentos llevados a cabo sin la adición de oxidante, la temperatura favorece tanto la decoloración como la remoción de COD. Por ejemplo, para ensayos de adsorción de 300 minutos utilizando el catalizador CAG-PBNP3, al aumentar la temperatura de 298K a 323K, la decoloración se incrementa de 75% a 92%, y el consumo de COD de 54% a 66%. La adsorción aumenta con la temperatura, lo cual indica que el proceso de adsorción en este caso es endotérmico. Estos resultados están de acuerdo con Qu y col. (2008), Secula y col. (2011) y Nethaji y Sivasamy (2011).

En la Figura 4.12 se comparan los resultados de la oxidación del Orange G con el catalizador CAG-PBNP3 y H_2O_2 en las dos temperaturas estudiadas. La temperatura claramente beneficia la decoloración y la descomposición de oxidante. Sin embargo, se observa un menor consumo de COD a 323K. Si bien el aumento de temperatura favorece la capacidad de adsorción y la velocidad de oxidación, se forman más productos intermediarios de reacción (o productos más oxidados) y el contenido final de COD en solución resulta mayor. Asimismo, es posible que un aumento de la temperatura acelere selectivamente la descomposición del oxidante por reacciones parásitas, bajando consecuentemente la eficiencia de su uso, como ocurre en el caso homogéneo.

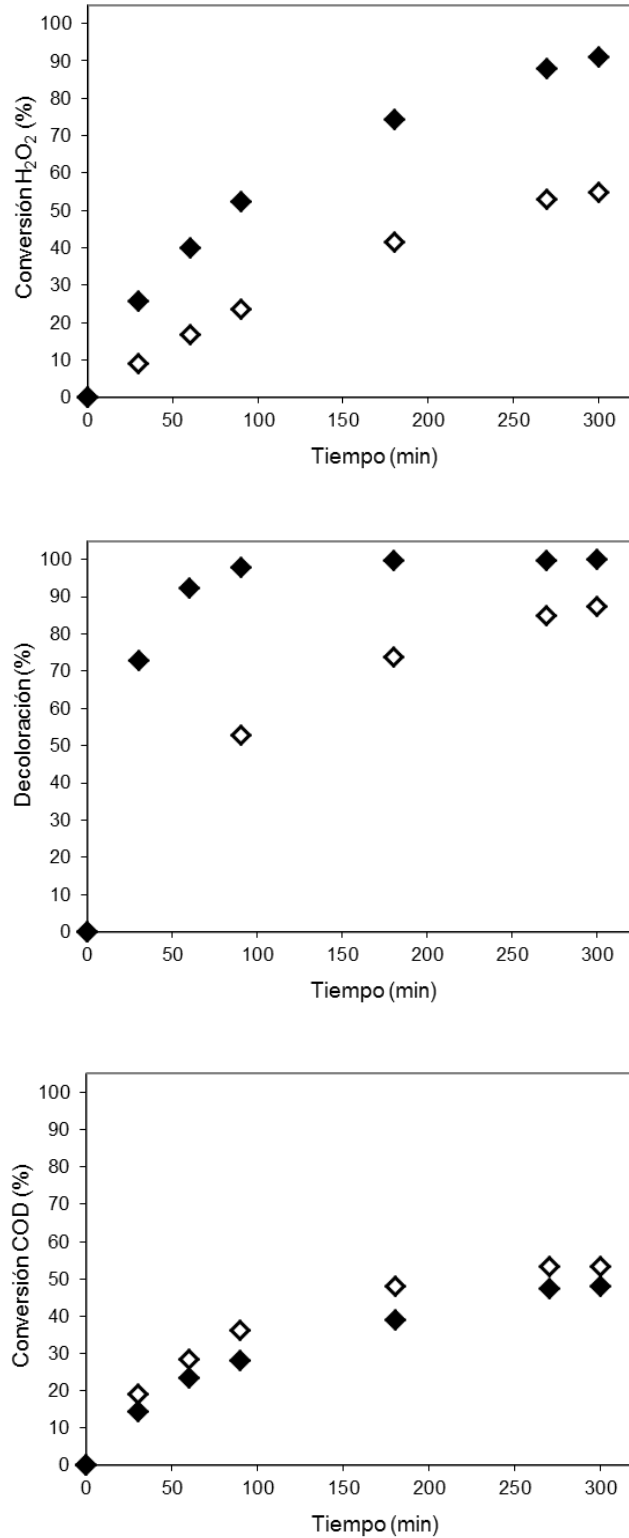


Figura 4.12 Efecto de la temperatura sobre la oxidación del Orange G con H₂O₂ utilizando el catalizador CAG-PBNP3: (a) consumo de H₂O₂; (b) decoloración; (c) remoción de COD. (◇) 298K y (◆) 323K.

4.3.6 Ensayos de estabilidad

La desactivación de los catalizadores en procesos catalíticos tipo-Fenton heterogéneo puede ser atribuida a diversos factores: la reducción del área específica superficial de los catalizadores por desgaste, al envenenamiento de los sitios catalíticos por compuestos formados durante la oxidación, al bloqueo de parte de los poros por la fuerte adsorción de moléculas voluminosas sobre la matriz de carbón, y en el caso de procesos tipo-Fenton, comúnmente suele deberse también al lixiviado de la fase activa por disolución en el medio de reacción, habitualmente ácido (Soon y Hameed, 2011).

Con el objetivo de examinar la estabilidad de los catalizadores preparados, se los reutiliza en varios ciclos de reacción sucesivos. El sólido se recupera de la solución luego del primer ciclo de reacción, se seca a temperatura ambiente y se re-utiliza con una solución fresca de Orange G en iguales condiciones de operación. La Figura 4.13 resume los resultados obtenidos al reutilizar el CAG y los catalizadores en cuatro ciclos de 5 horas cada uno. Se muestran la decoloración alcanzada a los 60 minutos y el consumo de oxidante y de COD al fin de cada ciclo de 300 minutos.

Cabe mencionar que, con todos los catalizadores se alcanza la decoloración total de la solución a los 300 minutos, incluso luego de los 4 ciclos de reacción. Sin embargo, pasados 300 minutos, se logra sólo un 80% de decoloración en el segundo ciclo con el CAG. Esto indica que el soporte se satura más rápido como adsorbente que los catalizadores. La Figura 4.13 (a) muestra que el CAG-PBNP2 es el catalizador más estable con respecto a la velocidad de decoloración, si bien los catalizadores CAG-PB3 y CAG-PBNP3 presentan una mejor performance durante los primeros ciclos. La descomposición de oxidante disminuye levemente luego del primer ciclo y luego no cambia significativamente.

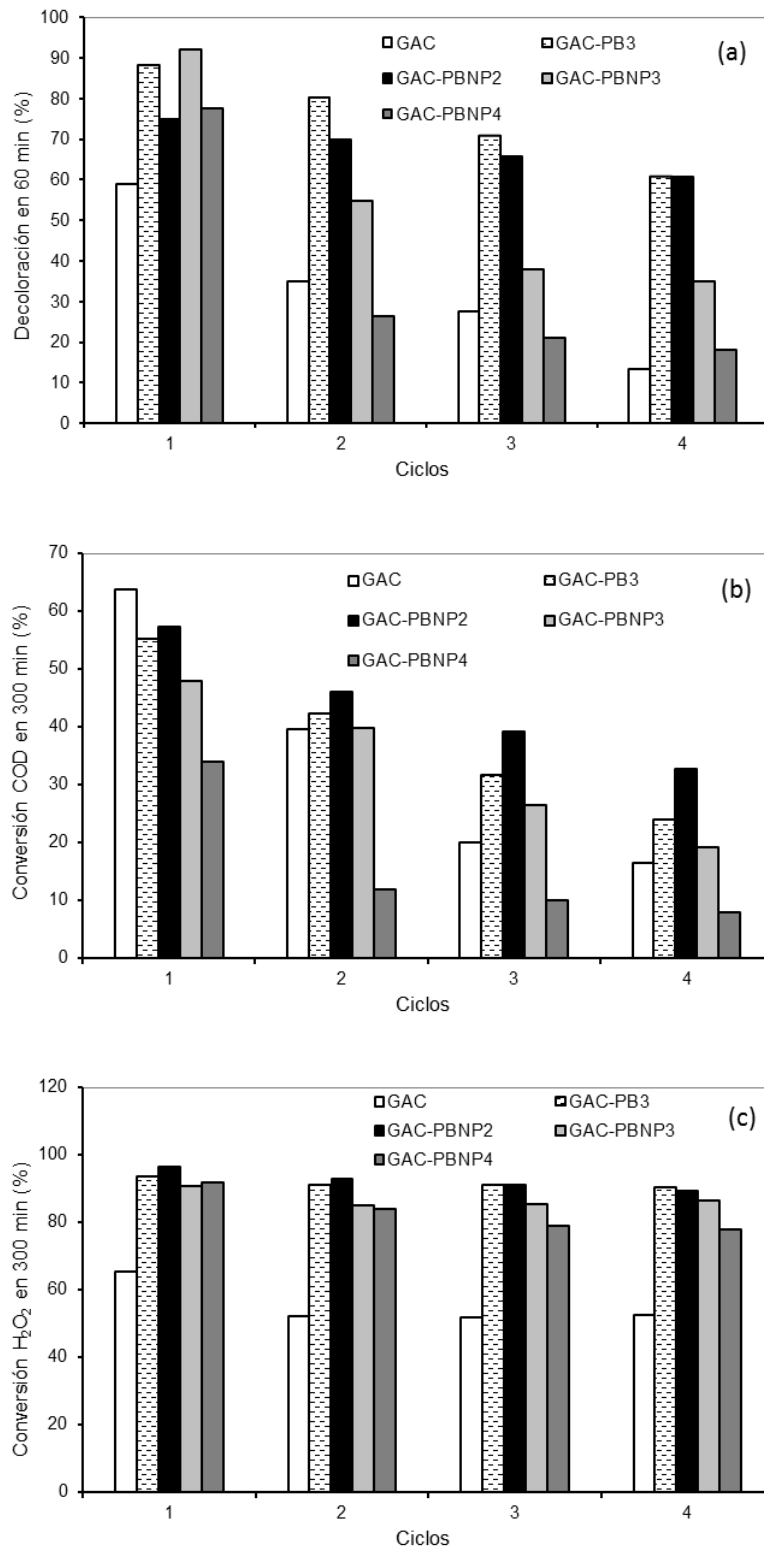


Figura 4.13 Resultados obtenidos al llevar a cabo 4 ciclos de 5hs de oxidación de OG con H₂O₂ sobre el CAG y los catalizadores. (a) Decoloración alcanzada a los 60 minutos; (b) remoción de COD a los 300 minutos; (c) consumo de H₂O₂ a los 300 minutos.

En todos los casos, se observa una disminución en el consumo de COD, que probablemente surge a partir de la pérdida gradual de la capacidad de adsorción, además de la disminución de la actividad catalítica. El CAG-PBNP2 es también el catalizador más estable y más eficiente en términos de remoción de COD. Los CAG-PB3 y CAG-PBNP3 se desactivan más rápidamente. Finalmente, el catalizador CAG-PBNP4 presenta, en términos generales, el peor comportamiento en términos de estabilidad. El catalizador de CAG-PBNP2, que contiene mayor concentración de especies activas en la superficie (características de egg-shell), es el que presenta resultados más uniformes a lo largo de los 4 ciclos.

Una importante característica a tener en cuenta en el diseño de catalizadores heterogéneos para la reacción tipo-Fenton es la posibilidad de lixiviado de las especies metálicas, que está generalmente relacionada con la naturaleza y el entorno de las especies de hierro soportadas (Melero y col., 2007). El lixiviado de metales generalmente está promovido por las condiciones ácidas y oxidantes en las que se lleva a cabo el proceso, y por la interacción entre el metal y los compuestos orgánicos (Santos y col., 2005).

Se determinó el hierro lixiviado a solución luego de 5 horas de reacción y al cabo de los 4 ciclos en los ensayos de estabilidad. Los resultados se detallan en la Tabla 4.6. Se encuentran bajos valores de hierro lixiviado después de 5 horas; menos del 5% (en peso) del contenido original para todos los catalizadores testeados. Los catalizadores formados por PBNP exhiben menor lixiviado de hierro; aproximadamente un 3%.

Tabla 4.6 Lixiviado de hierro.

	Contenido de hierro inicial (%)	Fe total en solución luego de 5 hs (mg L ⁻¹)	Lixiviado de Fe (%)	
			Luego de 5 hs	Luego de 20 hs
CAG-PB3	1.0	1.22	4.7	23
CAG-PBNP2	0.9	0.80	3.4	11
CAG-PBNP3	1.5	0.95	2.4	6
CAG-PBNP4	1.4	0.90	2.5	5

Con el fin de evaluar la contribución homogénea a la oxidación, se lleva a cabo un experimento Fenton homogéneo, adoptando la peor condición, es decir, considerando que

todo el hierro lixiviado se encuentra desde el inicio en solución como Fe^{2+} . Con soluciones de 1.2 mg L^{-1} de Fe^{2+} , se alcanza decoloración completa de la solución a los 30 minutos. La descomposición de oxidante y consumo de COD son 34 y 22%, respectivamente. Estos valores son considerablemente menores que los resultados logrados al utilizar los catalizadores preparados, evidenciando el progreso de la oxidación catalítica del Orange G en fase heterogénea.

Comparando el lixiviado acumulado de hierro al cabo de los 4 ciclos de 5 horas, se acentúa el menor lixiviado de hierro que presentan los catalizadores preparados con PBNP, en relación al catalizador formado por partículas de PB. Para los que contienen PBNP, el Fe lixiviado disminuye a través de los ciclos y para el otro aumenta. La reducción del grado de lixiviado de hierro y de la actividad catalítica pueden atribuirse a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, así como a la presencia dominante de compuestos refractarios en condiciones suaves de oxidación (Melero y col., 2007).

4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Se sintetizaron siete catalizadores de azul de Prusia sobre carbón activado granular comercial utilizando diferentes métodos de preparación. Se seleccionaron aquellos con mayor contenido de hierro para estudiar su actividad y estabilidad catalítica en la reacción tipo-Fenton heterogénea del Orange G: **CAG-PB3** (partículas de PB preparadas por impregnación secuencial y en forma repetida de las soluciones precursoras); **CAG-PBNP2** (PBNP formadas ex-situ mediante la reacción entre FeCl_3 y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ añadiendo en forma abrupta el H_2O_2 reductor); **CAG-PBNP3** y **CAG-PBNP4** (PBNP generadas in-situ utilizando el propio CAG como reductor). Las principales conclusiones se formulan a continuación:

- En ensayos de adsorción de OG realizados con el soporte y los catalizadores, en ausencia de H_2O_2 , el grado de decoloración alcanzado es mayor que el consumo de COD. Esto indica que el soporte y los catalizadores no sólo actúan como adsorbentes. Se demuestra que también promueven la ruptura de los enlaces azo de las moléculas de OG.

- El soporte de CAG descompone al peróxido de hidrógeno. El consumo de oxidante es mayor en presencia de los catalizadores sintetizados, demostrando la actividad catalítica del azul de Prusia. La velocidad de consumo de H_2O_2 disminuye ligeramente en presencia del OG, probablemente debido a un bloqueo parcial de los sitios activos por el colorante adsorbido, y principalmente debido a la competencia de las especies orgánicas por los radicales $HO\bullet$ generados.
- Los ensayos de oxidación de Orange G con H_2O_2 en presencia del soporte de CAG o de los catalizadores permiten remover completamente el color de la solución. Se logra la decoloración total en 3 horas usando cualquiera de los catalizadores, mientras que son necesarias más de 5 horas al usar el CAG. El catalizador más activo en términos de velocidad de decoloración es el CAG-PBNP3. Sin embargo, el consumo de COD logrado es menor para los catalizadores que para el CAG. Se verifica que este resultado está asociado a la menor adsorptividad de los productos intermedios de degradación del OG, que al permanecer en solución contribuyen a aumentar la concentración de COD. Cuando se emplean los catalizadores, el cambio en la forma del espectro a lo largo del tiempo de reacción es indicativo de la oxidación de colorantes. Se evidencia un pico residual en 205 nm, relacionado con intermedios que contienen N en su estructura.
- El proceso de adsorción de OG sobre los materiales estudiados es endotérmico: la adsorción aumenta con la temperatura. La temperatura favorece la decoloración y la descomposición de oxidante en las reacciones de oxidación de Orange G. Sin embargo, la remoción de COD disminuye con la temperatura probablemente debido a que se forman más productos intermedios de la reacción (o productos más oxidados y menos adsorbibles) que se desorben a la solución haciendo que el contenido final de COD en la solución sea mayor.
- El CAG-PBNP2 exhibe el mejor rendimiento en términos de conversión de COD y estabilidad. Los CAG-PB3 y CAG-PBNP3 se desactivan más rápidamente. El catalizador CAG-PBNP4 presenta, en términos generales, el peor comportamiento en términos de estabilidad.
- Se miden bajos valores de lixiviado de hierro después de 5 horas, menos del 5% en peso del contenido original para todos los catalizadores testeados. Excepto para el catalizador

que contiene partículas de PB, el Fe lixiviado disminuye a través de los ciclos en todos los catalizadores de PBNP.

CAPÍTULO 5
Proceso tipo-Fenton
heterogéneo: Catalizadores de
azul de Prusia soportado
sobre alúmina

5.1 INTRODUCCIÓN

Distintos autores han reportado que la presencia de aluminio en catalizadores es capaz de mejorar la eficiencia del proceso tipo-Fenton heterogéneo en la degradación de contaminantes orgánicos en solución. Lim y col. (2006) sintetizaron dos catalizadores inmovilizando nanopartículas de hematita sobre sílica mesoporosa SBA-15 y sobre sílica mesoporosa SBA-15 recubierta con alúmina. Los catalizadores, ambos con similar contenido de Fe, fueron ensayados en presencia de H₂O₂, aplicados a la degradación del colorante reactivo Reactive Black 5. La actividad catalítica del sólido con Al₂O₃ resultó ser considerablemente mayor. Los autores sostienen que el recubrimiento de alúmina aumenta la actividad catalítica del sólido al mejorar la dispersión de las nanopartículas del óxido de hierro en la superficie y al facilitar el ciclo redox de las especies de Fe. Le-Tuan Pham y col. (2009) introdujeron alúmina en un catalizador de Fe-sílica, e incrementaron 3 a 4 veces la eficiencia en la degradación de fenol, definida como la cantidad de moles de fenol oxidados por mol de H₂O₂ consumido. Los autores sugieren como posible explicación que la alúmina actúa como un ácido de Lewis facilitando la reducción, por efecto del H₂O₂, del Fe³⁺ a Fe²⁺, paso generalmente limitante de la velocidad de reacción en el proceso tipo-Fenton. Xia y col. (2011) estudiaron con mayor detalle los motivos que dan lugar a este fenómeno. Postularon que la presencia de aluminio favorece la buena dispersión de los sitios activos, beneficia la reducción de COD en reacciones tipo-Fenton y mejora la estabilidad de los sitios activos del catalizador, ya que el lixiviado de la fase activa disminuye cuando el Al está presente. Además, el agregado de aluminio inhibe la descomposición ineficiente del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno y promueve la generación de radicales hidroxilo. Estos autores demostraron que el aluminio actuaría como un donador de electrones, incrementando la densidad electrónica de los centros metálicos. Esto favorece la adsorción de un compuesto electrofílico como el H₂O₂, y su posterior reacción con los sitios metálicos para formar especies activas.

Teniendo en cuenta estos beneficios adicionales debidos a la presencia del aluminio en los catalizadores tipo-Fenton heterogéneos, se decidió utilizar γ -alúmina (γ -Al₂O₃) como soporte de las nano-partículas de azul de Prusia. En general, el uso de este óxido como soporte catalítico se debe a una favorable combinación de propiedades texturales, tales

como área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros, y características ácido/base (Trueba y Trasatti, 2005). Dado que la síntesis de alúminas con altos grados de pureza puede ser engorrosa, suelen emplearse como soportes materiales de alúmina de calidad comercial en procesos tipo-Fenton (Parida y Pradhan, 2010; Soon y Hameed, 2011).

En particular, algunos investigadores han usado alúmina como soporte de catalizadores en sistemas tipo-Fenton heterogéneos. Al-Hayek et al. (1985) y Al-Hayek y Doré (1990) estudiaron la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol y ácidos orgánicos usando catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃. Ellos dedicaron especial atención a la calcinación, la temperatura de reducción y la estructura química del catalizador, determinada por espectroscopía Mossbauer. Bautista et al. (2010) han demostrado que el Fe/ γ -Al₂O₃ es un catalizador más efectivo que el Fe/CA en el tratamiento de un efluente de la industria cosmética. El sistema que estos autores utilizan requiere la operación a temperaturas mayores que 70°C (y pH=3) para obtener niveles de degradación aceptables. A 85°C, obtuvieron buenos resultados en la degradación del efluente (83.5% de reducción de DQO y 55.9% de remoción de COD) con un bajo nivel de lixiviado de la fase activa (0.26% del contenido de Fe inicial). En un trabajo más reciente, Bautista et al. (2010) también reportaron buena estabilidad del catalizador Fe/ γ -Al₂O₃ en el tratamiento de soluciones de fenol.

Cabe destacar que, normalmente, los catalizadores de hierro soportados sobre alúmina son sometidos a un proceso de calcinación, generándose óxidos de hierro (generalmente hematita) como fase activa. Cuzzola et al. (2002) intentaron sintetizar catalizadores con especies que contengan Fe²⁺ en superficie, adsorbiendo iones ferrosos sobre alúmina sin una posterior calcinación. Sin embargo, al no poder evitar la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺, obtuvieron catalizadores de Fe(III)/ γ -Al₂O₃ (1 y 3%). La performance de estos catalizadores en la oxidación tipo-Fenton de un surfactante modelo no fue satisfactoria, sólo al aplicar radiación al sistema se logró mejorar levemente el proceso. Los catalizadores a base de azul de Prusia no pueden ser calcinados ya que, como se ha mencionado en la sección 1.5.3.1.1, el PB se descompone al ser sometido a tratamientos térmicos.

La inmovilización de nano-partículas de azul de Prusia sobre alúmina y su uso como catalizadores tipo-Fenton no ha sido reportado en la bibliografía abierta. Existen trabajos que demuestran que los iones ferricianuro y ferrocianuro se adsorben eficientemente sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de soluciones acuosas ácidas, sugiriendo la factibilidad de soportar las PBNP sobre este material. En este sentido, Hipps y col. (1988) reportaron que el ferricianuro de potasio se adsorbe sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y que su adsorción desde soluciones acuosas aumenta al disminuir el pH. Adicionalmente, Chen y Huang (1996) estudiaron la adsorción, en forma conjunta, de iones ferrocianuro y ferricianuro sobre γ -alúmina. Observaron que no sólo la capacidad de adsorción del ferricianuro, sino también la del ferrocianuro, es mayor al disminuir el pH de la solución. Para un determinado pH, los iones ferrocianuro se adsorben en mayor medida que los de ferricianuro, y el proceso de adsorción de estos iones complejos sobre alúmina puede ser bien representado por una isoterma de Langmuir modificada.

Según lo expuesto en la sección 1.5.3.1.1, el $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ se descompone a pH alcalino de acuerdo a la reacción (1.42), que si bien está expresada para las partículas coloidales, es válida también para el azul de Prusia soportado (Scholz y col., 2001). El pH de la solución también afecta significativamente el proceso de adsorción, al determinar las interacciones electrostáticas entre las especies ionizadas en solución y el sólido (Hanna y col., 2008). La superficie del catalizador se cargará positiva o negativamente en una solución a un pH determinado, de acuerdo a cuál sea su pH de punto de carga cero (pHpzc). El pHpzc se define como el pH en el que la carga de la superficie de un material es cero. Es una característica de gran importancia para comprender la capacidad adsorbente de un sólido ya que la superficie estará cargada positivamente cuando $\text{pH}_{\text{solución}} < \text{pHpzc}$, y negativamente si $\text{pH}_{\text{solución}} > \text{pHpzc}$ (Budiman y Zuas, 2014). En consecuencia, tanto por estabilidad como por eficiencia en la adsorción, conviene llevar a cabo la síntesis del catalizador basado en PBNP en un medio ácido; de igual forma, la reacción tipo-Fenton catalizada por azul de Prusia requiere un pH relativamente bajo para ser eficiente.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparación de los catalizadores

Se sintetizaron dos catalizadores de azul de Prusia inmovilizado sobre alúmina. Las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (SASOL, diámetro $d_p=2.5$ mm) usadas como soporte fueron lavadas con agua destilada a temperatura ambiente y secadas durante 12 horas a 110°C . Las nanopartículas de azul de Prusia (PBNP) fueron sintetizadas siguiendo dos procedimientos distintos. Para el batch 1 (B1), se preparó una solución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13 mmol L^{-1}) y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10 mmol L^{-1}) a $\text{pH}=2$. Luego, las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el H_2O_2 , en una cantidad levemente menor a la estequiométrica, fueron agregados rápidamente para producir las PBNP que se forman y adsorben sobre el soporte (preparación “ex-situ”). Se dejó en contacto a la alúmina con la suspensión de nano-partículas durante 1 hora bajo agitación orbital. Luego, las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con las PBNP adsorbidas fueron separadas, lavadas y secadas al aire a temperatura ambiente. Alternativamente, se preparó el batch 2 (B2) mediante un proceso de impregnación directo (preparación “in-situ”). Para esto, el soporte se impregnó primero con una solución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol L^{-1} con agitación orbital durante 1 hora, y luego, las esferas con iones de Fe(III) adsorbidos se pusieron en contacto con una solución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 30 mmol L^{-1} durante 1 hora y con agitación orbital, para lograr la formación de las partículas de azul de Prusia directamente dentro de la matriz porosa del soporte. Una vez formadas las PBNP, del mismo modo que para el B1, las esferas de catalizador fueron separadas, lavadas y secadas al aire a temperatura ambiente.

Como en los procedimientos experimentales anteriores, tanto para la preparación de los catalizadores como para los ensayos de oxidación y determinaciones analíticas, se utilizaron reactivos de grado analítico sin purificación adicional.

5.2.2 Caracterización de los catalizadores

La cuantificación del contenido de hierro en los catalizadores frescos y usados se realizó con el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.2 (capítulo de CAG). El

procedimiento tiene como objetivo fundamental degradar térmicamente el complejo de azul de Prusia y extraer cuantitativamente del sólido el Fe(III) formado para poder cuantificarlo en solución por un método estándar. Asimismo, las áreas específicas del soporte y los catalizadores sintetizados fueron determinadas a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K obtenidas con el sortómetro Micromeritics Gemini 2360, aplicando el modelo de BET.

La morfología de las nano-partículas de azul de Prusia y de los catalizadores fue examinada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) usando un equipo Philips EM 301, y microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo Carl-Zeiss, modelo Supra NTS 40. La distribución superficial de hierro se examinó mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) con un equipo de Oxford Instruments.

Se determinaron las características del hierro soportado usando espectroscopía Mössbauer. Las mediciones Mössbauer se llevaron a cabo en un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh. Los barridos fueron hechos en el rango de velocidades entre -7 y 7 mm s^{-1} a temperatura ambiente (RT). El ajuste de los espectros obtenidos se realizó con el programa Normos (1987).

La determinación del punto de carga cero (pH_{pzc}) del catalizador se llevó a cabo teniendo en cuenta el procedimiento descrito en Farooq y Ramli (2011). Se colocaron 40 ml de NaNO_3 0.1 mol L^{-1} en 5 vasos de precipitado y se reguló a distintos pH usando soluciones 0.1 mol L^{-1} de NaOH y/o HCl. Se utilizaron como valores de pH inicial: 2, 4, 6, 8 y 10. Se agregó en cada uno alrededor de 0.2 g de catalizador y se dejó durante 48 horas tapado, bajo agitación y a temperatura ambiente. Luego de este período de tiempo, se registraron los pHs finales de cada solución y se graficó el ΔpH (diferencia entre pH final e inicial) vs. pH inicial. Se determinó el punto de carga cero a partir de dicho gráfico, siendo el pzc el valor de pH para el cual el ΔpH vale cero (es decir, cuando el pH inicial es igual al pH final).

5.2.3 Experimentos de adsorción y oxidación heterogénea

5.2.3.1 Sistema y procedimiento experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 200 ml de capacidad. Se operó el reactor en forma discontinua, con agitación y a temperatura constante, regulada por un termostato. Se utilizaron para cada uno de los ensayos, 175 ml de solución acuosa de Orange G. Como en el capítulo anterior, el sólido se colocó dentro de una cesta inerte de vidrio para mitigar la abrasión de partículas por causa de la agitación con la barra de agitación magnética. Se llevaron a cabo ensayos a distintos valores iniciales de pH (pH_0): $pH_0 = 6$ (pH de la solución fresca de OG) y $pH_0 = 3$. El mismo fue regulado, en caso de ser necesario, con H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} o $NaOH$ 1.0 mol L^{-1} , y se midió el valor con un pH-metro de HANNA instruments. El pH no fue controlado durante los ensayos. La reacción comenzó, al adicionar las cantidades calculadas de H_2O_2 y catalizador dentro del reactor.

Con el fin de conocer el efecto del soporte, del oxidante y de la luz sobre la decoloración y mineralización del Orange G, y también evaluar la importancia del proceso de adsorción, se llevaron a cabo experimentos preliminares:

- Ensayos poniendo en contacto soluciones de OG con el soporte de $\gamma-Al_2O_3$, con y sin agregado de H_2O_2 .
- Ensayos poniendo en contacto soluciones de OG con H_2O_2 en la oscuridad, o expuestos a la luz natural.
- Ensayos poniendo en contacto soluciones de OG con un catalizador de PBNP/ $\gamma-Al_2O_3$, con y sin agregado de H_2O_2 .

Los resultados de este estudio preliminar permitieron seleccionar condiciones de operación apropiadas para llevar a cabo:

- Ensayos de actividad del PBNP/ $\gamma-Al_2O_3$ en la degradación tipo-Fenton el colorante OG.
- Ensayos de estabilidad del PBNP/ $\gamma-Al_2O_3$ para su aplicación en este proceso.

Las condiciones de operación estudiadas fueron $T = 323$ y 343 K, $pH_0 = 3$ y 6 , $[H_2O_2]_0 = 0 - 9 - 18$ mmol L⁻¹. Para todas las experiencias, se utilizó una solución de OG de concentración 0.2 mmol L⁻¹ y 6.5 g L⁻¹ de sólido (soporte o catalizadores). Se tomaron muestras del líquido periódicamente, a tiempos predeterminados y que fueron analizadas en el momento, a fin de determinar: el grado de decoloración, el pH, la concentración de H₂O₂, el contenido de carbono orgánico disuelto, la concentración de ácidos carboxílicos y los espectros UV-Vis. Los resultados mostrados representan la media de al menos tres experimentos idénticos. En general, los experimentos duraron 5 horas.

5.2.3.2 Caracterización de las muestras de reacción

Se registraron los espectros UV-visible de las muestras en el rango de 190 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. La longitud de onda de absorbancia máxima (λ_{max}) del OG está dentro del rango visible, a 492 nm. Para evaluar la mineralización del colorante durante el tratamiento, se midió la concentración de carbono orgánico total disuelto (COD) usando un analizador Shimadzu TOC-V CPN. La concentración de peróxido de hidrógeno fue determinada mediante la prueba enzimática de Glucemia (Wiener lab.).

Los ácidos carboxílicos se midieron por cromatografía de exclusión de iones HPLC en un equipo VWR Hitachi LaChrom Elite, equipado con una columna RezexTM ROA-Ácidos Orgánicos H⁺ (8%) 300 mm \times $7,8$ mm (Phenomenex). Se operó a 298 K en el modo isocrático usando ácido sulfúrico 0.005 eq L⁻¹ como fase móvil a una velocidad de flujo de 0.5 mL min⁻¹. El volumen de inyección de la muestra fue de 10 mL y el detector de arreglo de diodos DAD (L-2455) se fijó en $= 210$ nm.

Se realizaron ensayos de espectroscopía UV-visible para estimar la presencia de nanopartículas de azul de Prusia coloidales o cationes de hierro "libre", que puedan haber sido liberados desde los catalizadores hacia las soluciones tratadas. Las nanopartículas de azul de Prusia presentan una banda ancha alrededor de los 700 nm (Samain y col., 2013; Pandey y Pandey, 2014). El contenido de hierro total lixiviado se midió usando el método FerroVer de HACH.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Caracterización de los catalizadores frescos

El contenido de hierro total determinado para cada uno de los catalizadores preparados es de aproximadamente 0.40% en peso. No se observan diferencias significativas entre los catalizadores B1 y B2 en este sentido. El área superficial BET medida para el soporte es de $224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que para los catalizadores es de alrededor de $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; nuevamente no hay un efecto apreciable del método de preparación sobre la superficie específica de los catalizadores obtenidos. La ligera disminución observada en la superficie BET de los catalizadores con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alrededor del 15%) podría ser atribuida a la obstrucción parcial de la red porosa por las PBNP.

El aspecto exterior e interior de los catalizadores B1 y B2 frescos puede apreciarse en las fotografías mostradas en la Figura 5.1.

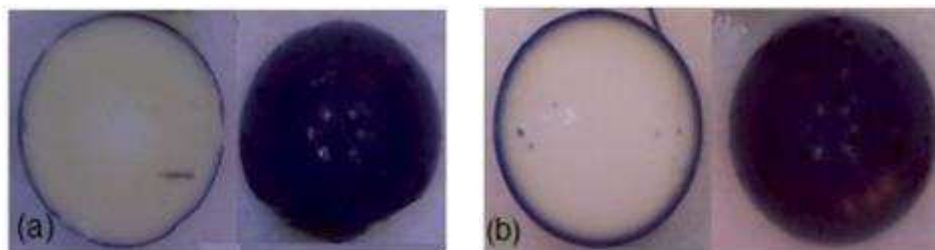


Figura 5.1 Fotografías de los catalizadores frescos: (a) B1; (b) B2.

Se observa que ambos catalizadores son de tipo “egg-shell”, con un núcleo blanco (alúmina) y una “cáscara” azul. Las PBNPs se concentran principalmente en la superficie exterior de los granos de catalizador, formando una capa más delgada en el caso del B1 y una más gruesa en el B2. Esta apreciación está de acuerdo con los resultados obtenidos por EDS, dado que en los mapas de distribución superficial de Fe realizados sobre la parte interna de las partículas y cerca de la superficie, se aprecia que la concentración de átomos de Fe es alta hasta una profundidad mayor en el B2 que en el B1. Al respecto, la Tabla 5.1 presenta las composiciones atómicas superficiales, determinadas por EDS, del soporte

(superficie exterior) y de los catalizadores frescos (en el exterior y en 3 posiciones internas hasta una distancia de 30 μm desde la superficie exterior). Se evidencia que la alúmina no contiene Fe en su superficie. Para el B1, el contenido de hierro en la superficie exterior es de 3.4% en peso y el espesor de la capa de azul de Prusia es muy fino: el contenido de hierro local disminuye abruptamente, siendo de tan solo un 15% del medido en la superficie externa a los 30 μm . Para el B2, se registra un menor contenido de hierro en la superficie exterior, 1.8% en peso, y un espesor mayor de la capa de PBNPs; a los 30 μm , la concentración local de Fe es similar a la de la superficie. Una interesante diferencia entre los dos catalizadores surge en base a la comparación del contenido de potasio en cada uno (Tabla 5.1). Sólo en el B2 se detecta la presencia de K en una relación en peso K:Fe cercana a 1:3, que puede relacionarse con la proporción existente en el PB “soluble” $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Este resultado sugiere que uno de los métodos de preparación utilizado conduce a la formación de un catalizador basado en el azul de Prusia “soluble” (B2), mientras que el otro da como resultado un catalizador que contiene azul de Prusia “insoluble” ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), y para el cual no se detecta K en los resultados de EDS.

Tabla 5.1 Composiciones del soporte y de los catalizadores frescos determinadas por EDS, en el exterior y en tres posiciones internas próximas a la superficie, que distan de la misma aproximadamente <1 μm , 15 μm y 30 μm .

Muestra	Profundidad muestreo	%Fe	%K	%C	%S	%Al	%O	%P	%Cl
Alúmina	Exterior	-	-	3.0	-	54.6	42.4	-	-
	Exterior	3.4	-	4.7	-	39.2	51.6	0.5	0.6
B1 fresco	<1 micrón	3.3	-	8.4	-	39.1	47.4	0.5	0.5
	15 micrones	0.9	-	-	-	43.7	54.8	-	0.9
	30 micrones	0.5	-	-	-	43.5	55.4	-	0.7
B2 fresco	Exterior	1.8	0.5	-	-	43.1	54.6	-	-
	<1 micrón	1.1	0.2	-	-	53.0	45.7	-	-
	15 micrones	1.6	0.6	-	-	48.9	48.9	-	-
	30 micrones	1.7	0.6	-	-	46.7	51.0	-	-

Por otra parte, los mapas de átomos de Fe en la superficie externa de los catalizadores evidenciaron una distribución bastante homogénea y una alta densidad de sitios activos sobre la superficie (Figura 5.2).

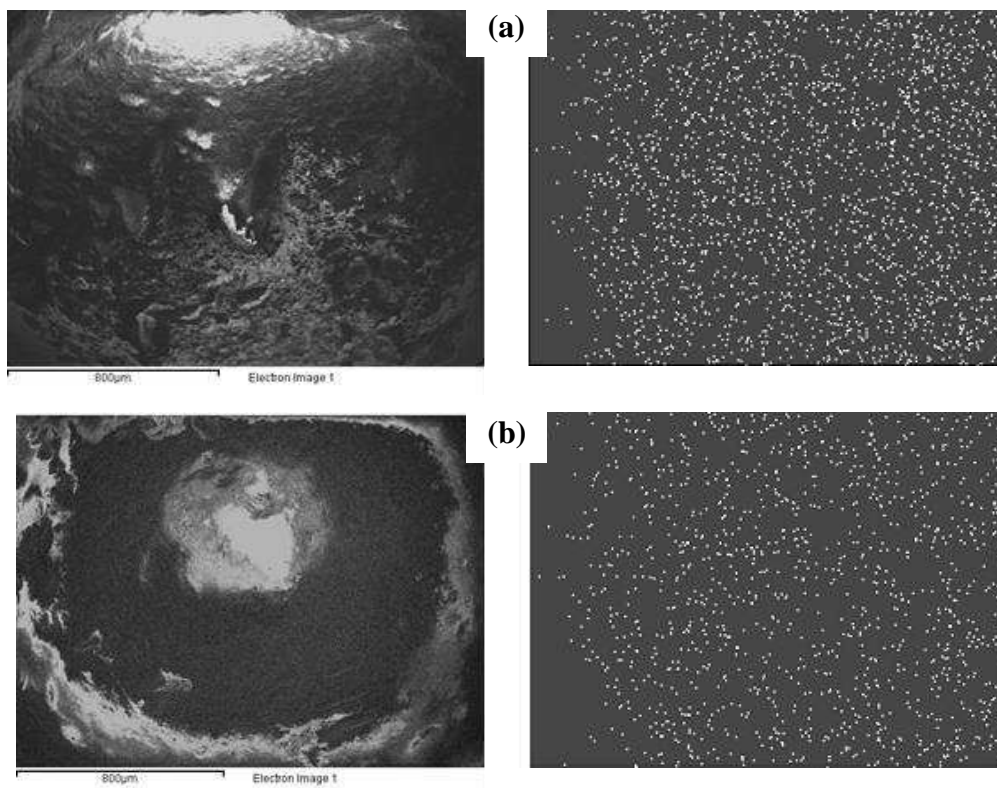


Figura 5.2 Mapas de la distribución de los átomos de Fe determinados por EDS, con sus respectivas imágenes SEM. (a) Catalizador B1 fresco; (b) catalizador B2 fresco.

En la Figura 5.3 se presentan microscopías SEM (100000x) de la superficie externa de: la alúmina utilizada como soporte (Figura 5.3 (a)) y de los catalizadores frescos (Figura 5.3 (b) y (c)). Se observa que, en el B1, las PBNP adsorbidas (de tamaño aparentemente bastante menor a 100 nm) aumentan la rugosidad de la superficie comparada con la del soporte. Sin embargo, en el B2, no se observa un incremento apreciable de la rugosidad de la superficie del catalizador comparada con la de la alúmina.

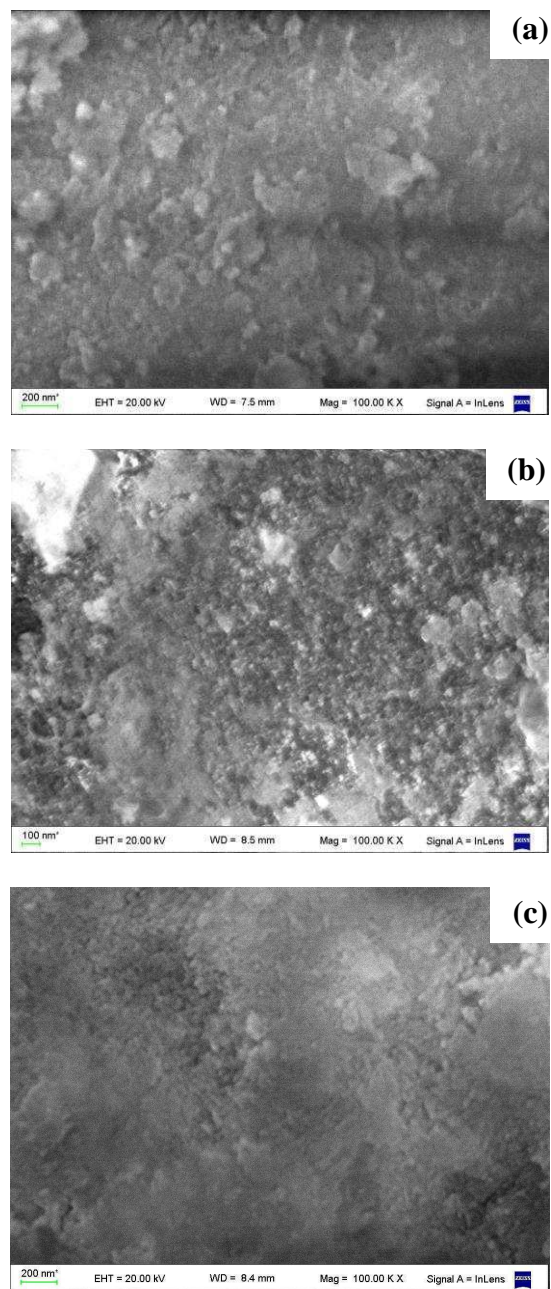


Figura 5.3 Fotografías SEM (100000x): (a) soporte alúmina; (b) catalizador B1 fresco; (c) catalizador B2 fresco.

Con el objetivo de examinar el tamaño y la forma de las PBNP que se adsorben sobre la alúmina cuando se prepara el catalizador B1, se observaron por TEM las nano-partículas recién sintetizadas, previas a su adsorción. La imagen TEM presentada en la Figura 5.4, confirma que mediante este procedimiento se forman nano-partículas de forma irregular y

de tamaño menor a 100 nm. No es posible observar las PBNP sintetizadas mediante el procedimiento de síntesis de B2 dado que las mismas se forman directamente en el interior del sólido, y resulta opaco para ser observadas por TEM.

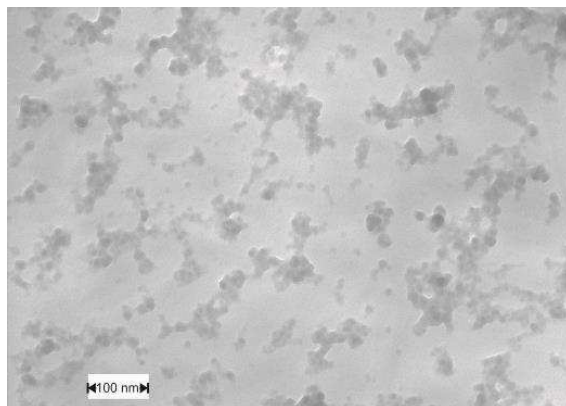


Figura 5.4 Fotografía TEM de las nano-partículas de azul de Prusia sintetizadas según el procedimiento descrito para el B1 (método indirecto).

El estudio de espectroscopía Mössbauer tiene el objetivo de verificar el estado de oxidación del hierro soportado. La Figura 5.5 muestra los espectros Mössbauer que confirman que el hierro presente en los catalizadores se encuentra en la forma de azul de Prusia (Zboril y col., 2004; Samain y col., 2013). En ambos casos, la deconvolución de las señales obtenidas conduce a dos curvas. Una de ellas correspondiente al estado de oxidación del hierro Fe^{2+} (curva azul), de bajo spin, que presenta un corrimiento isomérico respecto del Fe^0 de 0.14 mm s^{-1} para ambos sólidos, y la otra al Fe^{3+} (curva roja), de alto spin, con un corrimiento isomérico de aproximadamente 0.38 mm s^{-1} para ambos sólidos, pero con distinto desdoblamiento cuadrupolar. El espectro del catalizador B2 presenta un mayor desdoblamiento cuadrupolar que el B1 (0.55 mm s^{-1} vs. 0.46 mm s^{-1}), lo cual indicaría, de acuerdo a resultados de bibliografía, que la estructura del B2 es compatible con el azul de Prusia insoluble y la del B1, con el soluble (Ito y col, 1968; Samarin y col., 2013). El área debajo de estas curvas es proporcional a la concentración de cada una de las especies de hierro presentes en las muestras. Del análisis de los espectros obtenidos surge que la relación hallada ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=3:4$) es compatible con la estructura del azul de Prusia.

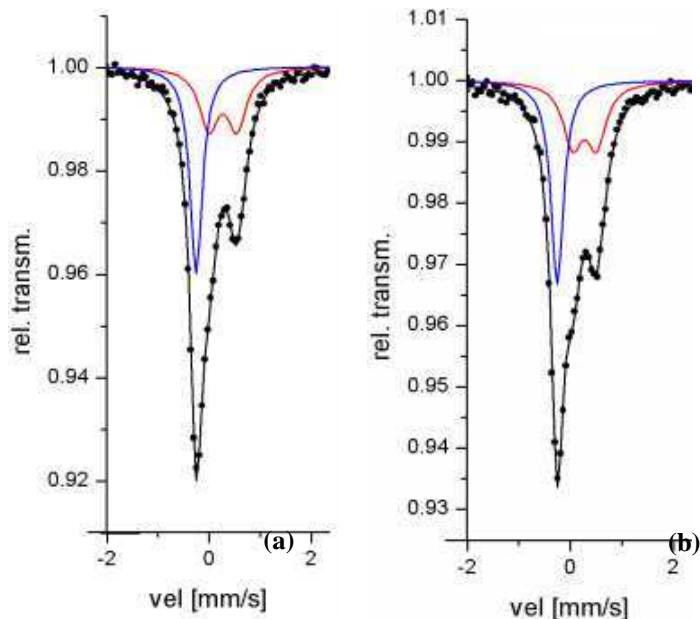


Figura 5.5 Espectros Mössbauer de los catalizadores (a) B1; (b) B2.

5.3.2 Ensayos preliminares

5.3.2.1 Efecto del soporte y de la luz (ensayos sin catalizador)

Para conocer el efecto del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de la luz, sobre la adsorción y oxidación del OG, se realizaron ensayos a $\text{pH}_0=3$, con y sin peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Blancos realizados a $\text{pH}_0=3$, $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]=6.5\text{g L}^{-1}$ y $[\text{OG}]_0=0.2\text{ mmol L}^{-1}$.

	H_2O_2 (mmol L^{-1})	Sólido	T (K)	% Decoloración	% COD
Luz Ambiente	0	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	323	-	-
Luz Ambiente	9	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	323	5 (1 h) 46 (5 h)	-
Luz Ambiente	9	-	323	4 (1 h) 48 (5 h)	-
Oscuridad	9	-	323	-	-
Luz Ambiente	9	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	343	26 (1 h) 98 (5 h)	5 (5 h)
Luz Ambiente	9	-	343	26 (1 h) 98 (5 h)	5 (5 h)
Oscuridad	9	-	343	6 (1 h) 35 (5 h)	4 (5 h)

En ausencia de peróxido de hidrógeno, no se observan cambios en el color de la solución; este resultado indica que la alúmina por sí misma no es un buen adsorbente del colorante. Sin embargo, en presencia de H_2O_2 (9 mmol L^{-1}) se alcanza gradualmente un 46% y un 98% de decoloración en 5 horas a 323K y 343K, respectivamente. Teniendo en cuenta que el color del soporte no cambia significativamente y que no se evidencia remoción de COD a 323K, puede considerarse despreciable la adsorción de OG y/o de sus productos de degradación sobre la alúmina en estas condiciones. Para intentar comprender el motivo por el cual la solución se decolora, se estudia el efecto de la luz natural sobre la actividad del oxidante. Los resultados obtenidos en experimentos llevados a cabo sin agregar alúmina, es decir, sólo contactando OG y H_2O_2 y manteniendo el reactor de vidrio en la oscuridad o expuesto a la luz natural, también se muestran en la Tabla 5.2. Estos resultados confirman que el oxidante en presencia de la luz natural genera radicales hidroxilo que reaccionan principalmente con el grupo cromóforo, ya que a 323K hay decoloración pero no se evidencia remoción de COD. Este proceso se ve favorecido por la temperatura ya que, al incrementar la temperatura no sólo aumenta el grado de decoloración alcanzado en 5 horas en presencia de luz, sino que también hay decoloración a oscuras, y se evidencia incluso cierto nivel de mineralización del colorante. Se confirma que la alúmina utilizada como soporte no adsorbe ni tiene efecto alguno en el sistema de reacción, ya que los resultados no se ven modificados por su presencia, y la disminución de color y/o COD observada se debe a un proceso de oxidación ocasionado por la fotólisis del peróxido de hidrógeno.

5.3.2.2 Efecto de las PBNP sobre la adsorción

Se inició el estudio del proceso tipo-Fenton heterogéneo aplicado a la degradación del OG, usando el catalizador B1. En el B1, las PBNP son sintetizadas utilizando el método con el que se obtuvo el catalizador más estable al usar carbón activado como soporte (CAPÍTULO 4). Se realizaron algunos ensayos preliminares usando una solución acuosa de OG (0.2 mmol L^{-1}) a $T=323\text{K}$, $\text{pH}_0=3 - 6$, y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0- 9-18 \text{ mmol L}^{-1}$ para definir mejor el rango de condiciones de operación a examinar. La masa de catalizador se calculó de forma tal que la cantidad de Fe total agregada sea la misma que en las reacciones realizadas con el PB soportado sobre el CAG, resultando en $[\text{sólido}] = 6.5 \text{ g L}^{-1}$. Los perfiles de decoloración y remoción de COD obtenidos en estos ensayos se muestran en la Figura 5.6.

Se observa que a $\text{pH}_0=3$ y 323K , usando una concentración inicial de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1} se logra la decoloración completa de la solución de OG antes de 180 minutos y un 56% de remoción de COD luego de 300 minutos de reacción. Si se utiliza la cantidad estequiométrica de oxidante que permite mineralizar el contenido de OG presente ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$), la velocidad de decoloración aumenta, pero decrece la conversión de COD. Esta tendencia es similar a la observada con los catalizadores sintetizados utilizando carbón activado como soporte, en los que la adsorción del OG tiene un rol predominante y, cuando progresa la oxidación, se generan productos intermediarios menos adsorbibles que el colorante, que contribuyen al incremento de la concentración de COD. Para investigar el aporte de la adsorción, se realizó el ensayo sin agregado de peróxido de hidrógeno (indicado con cuadrados verdes en la Figura 5.6: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0 \text{ mmol L}^{-1}$). Los perfiles obtenidos en ausencia de oxidante muestran que el OG se adsorbe sobre el catalizador, el contenido de OG y de COD disminuyen en forma aproximadamente proporcional (la diferencia de alrededor del 10% entre los perfiles puede ser asignada a incertidumbres analíticas). Además, la inspección visual del interior del catalizador usado (Figura 5.7) revela un color naranja intenso, indicando que efectivamente el OG fue adsorbido sobre el sólido y difundió hacia su interior.

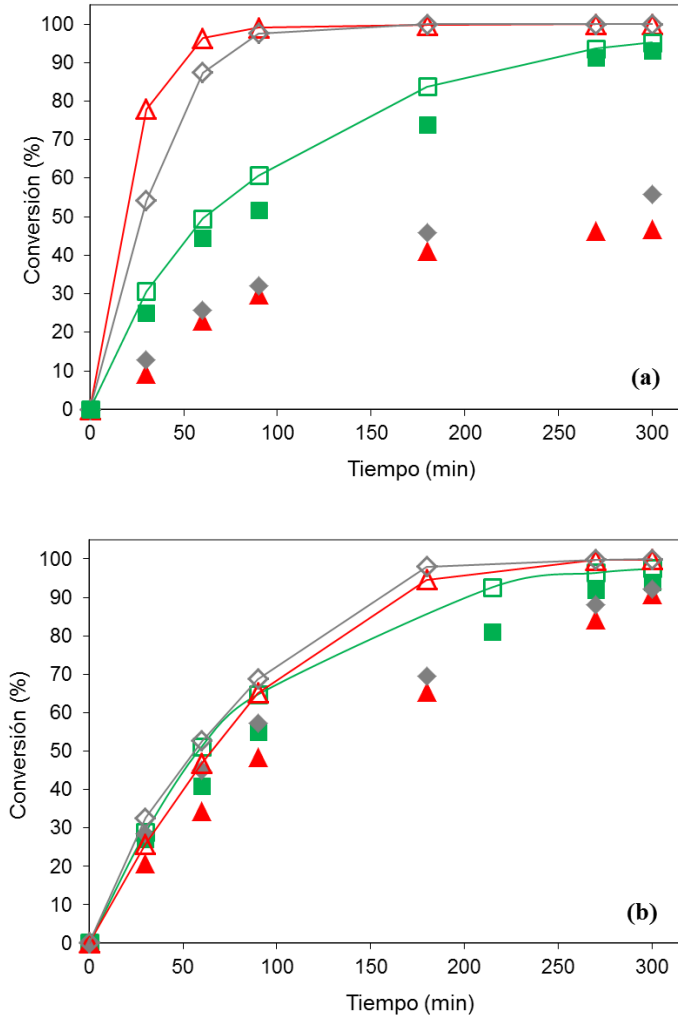


Figura 5.6 Evolución temporal de la decoloración (símbolos vacíos) y de la conversión de COD (símbolos sólidos) en ensayos preliminares usando el B1 a (a) pH₀=3; (b) pH₀=6. Condiciones de operación: [sólido]=6.5 g L⁻¹, T=323K, [OG]₀=0.2 mmol L⁻¹. (□, ■) [H₂O₂]₀=0 mmol L⁻¹; (△, ▲) [H₂O₂]₀=9 mmol L⁻¹; (◇, ◆) [H₂O₂]₀=18 mmol L⁻¹.



Figura 5.7 Aspecto del interior del catalizador B1 luego del ensayo realizado en ausencia de H₂O₂ a T=323K.

Adicionalmente, se investigó el efecto del pH inicial. Los resultados se muestran en la Figura 5.6 (b). En ausencia de H₂O₂, el pH₀ no afecta significativamente los resultados. La adición de H₂O₂ tiene una influencia despreciable sobre la decoloración y la remoción del contenido de COD de la solución y el interior de los catalizadores también revela un intenso color naranja. Esto sugiere que a pH₀=6 la oxidación del OG es prácticamente despreciable y el efecto predominante, en todos los casos analizados aún en presencia de H₂O₂, es la adsorción del colorante sobre el sólido. Por otra parte, tampoco se observaron mejoras al agregar H₂O₂ a una muestra de catalizador previamente saturado con colorante a pH₀=6.

En base a estos resultados, y teniendo en cuenta que la adsorción del colorante sobre la γ -Al₂O₃ es despreciable (sección 5.3.2.1), se desprende que el depósito de PBNP sobre el soporte incrementa sustancialmente su capacidad de adsorber al colorante. Este efecto podría estar relacionado con la estructura química del azul de Prusia, que generalmente presenta vacantes, con capacidad para acomodar moléculas neutras o compuestos aniónicos (Agrisuelas y col., 2009; Gournis y col., 2010).

Con el objetivo de explorar en detalle la capacidad de adsorción del sólido formado al soportar nano-partículas de azul de Prusia sobre alúmina, se realizaron una serie de experimentos usando el B1 con la solución de OG en ausencia de H₂O₂, a 323K y 343K, y a pH₀ 3 y 6. Se repitieron los experimentos durante ciclos de 5 horas de uso consecutivos para alcanzar la saturación del sólido. Para ello, el catalizador usado se secó durante la noche a temperatura ambiente y fue reutilizado en contacto con solución fresca de OG. La cantidad de colorante adsorbida al final de cada ciclo, q_c (mg g⁻¹), se calculó como: $q_c = \frac{C_0 - C_c}{W}$, donde C₀ (mg L⁻¹) es la concentración inicial de colorante, C_c (mg L⁻¹) es la concentración de colorante medida al final de cada ciclo de 5 horas y W (g L⁻¹) es la concentración de sólido usada. Los resultados obtenidos al realizar este procedimiento en distintas condiciones de pH₀ y temperatura, se muestran en la Figura 5.8.

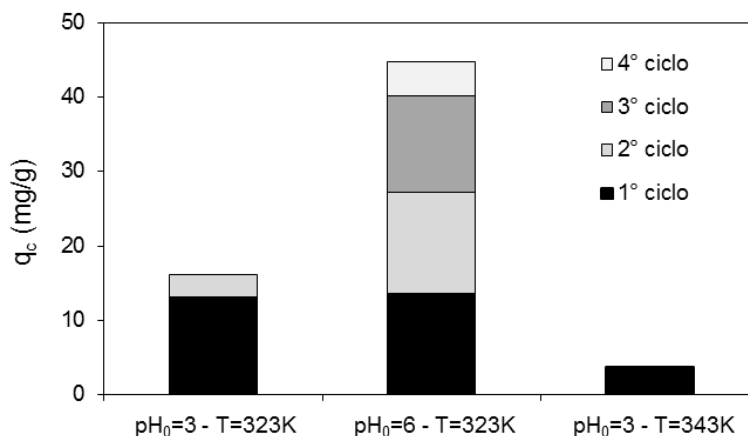


Figura 5.8 Cantidad de colorante adsorbida en ciclos de 5 horas consecutivos usando el B1 bajo diferentes condiciones de pH₀ y temperatura. [H₂O₂]₀ = 0 mmol L⁻¹, [sólido] = 6.5 g L⁻¹.

Para pH₀=3 y 323K, el sólido adsorbe 16 mg g⁻¹ de OG en dos ciclos consecutivos. Luego, la remoción de OG de la solución se detiene, por lo que se infiere que el sólido se encuentra saturado. Por otra parte, en los experimentos realizados a la misma temperatura y pH₀=6, la adsorción de colorante se extiende durante 4 ciclos, siendo la cantidad total adsorbida de 45 mg g⁻¹. Estos resultados demuestran que la adsorción de OG aumenta con el pH. Se sabe que el pH de la solución tiene una importante influencia sobre la adsorción ya que determina la carga superficial del adsorbente y el grado de ionización y especiación del adsorbato (Vieira y col., 2009); es decir, define las interacciones electrostáticas entre el colorante y el catalizador. Teniendo en cuenta que el punto de carga cero del catalizador es 6.5, la superficie del mismo presenta carga positiva para valores de pH menores a este valor. El pKa del Orange G es 11.5 (Haag y Mill, 1987). La menor capacidad de adsorción observada para pH₀=3 puede ser atribuida a una disminución de la disociación del OG, que resulta en una menor concentración de grupos sulfonato para interactuar con la superficie del catalizador (Donia y col., 2009).

Al aumentar la temperatura a 343K (y a pH₀=3), la cantidad de OG adsorbida es de menos de 5 mg g⁻¹, se alcanza un 27% de decoloración en 5 horas y el sólido se satura en un solo ciclo (Figura 5.8). La capacidad de adsorción disminuye con la temperatura, por lo que en este caso la adsorción es un proceso exotérmico (Salleh y col., 2011). Esta tendencia

también ha sido observada por Gupta y col. (2011), quien reporta que las moléculas de colorante tienden a desorberse con el aumento de la temperatura.

La evolución de los espectros UV-visible durante estos experimentos realizados sin H_2O_2 evidencia la desaparición progresiva del OG de la solución, sin la aparición de nuevos picos en los espectros. Además, se observa un significativo cambio de color del interior de las partículas, que pasan de blanco a naranja intenso (ver Figura 5.1 y Figura 5.7). Este hecho indica claramente que, en ausencia de oxidante, el agotamiento del OG de la fase líquida está preponderantemente relacionado con un proceso de adsorción.

Luego, bajo ciertas condiciones experimentales, las esferas de PBNP / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas tienen una importante capacidad adsortiva. Sin embargo, si se las utilizara como adsorbentes, su tiempo de vida útil sería corto. Se investigó la posibilidad de regenerar al PBNP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como adsorbente sumergiendo el sólido usado en un ensayo con 0.2 mmol L^{-1} de OG a $\text{pH}_0=6$ y 323K , en un volumen conocido de agua bidestilada a $\text{pH}_0=6$ y 323K . Se mantuvo el sólido en solución bajo agitación hasta no observar cambios en la concentración del colorante en la fase líquida (48 horas). Se evidencia que, en estas condiciones, la eficiencia de desorción es menor al 10%. Dado que la interacción electrostática entre el OG y la superficie sólida es menor a altos valores de pH (Donia y col., 2009), se llevó a cabo también un ensayo de desorción a $\text{pH}_0=11$ usando agua bidestilada como solvente. En estas condiciones, tanto el OG como el PB se desorben de la alúmina, confirmando que el azul de Prusia no es estable a valores altos de pH (Scholz y col., 2001).

5.3.3 Actividad catalítica

En base a los resultados de la sección 5.3.2.2, se decide examinar la actividad de los catalizadores en las condiciones de operación para las cuales su capacidad adsortiva es menor. En consecuencia, se evalúa la actividad de ambos catalizadores sintetizados, en la oxidación tipo-Fenton de una solución 0.2 mmol L^{-1} de OG a $\text{pH}_0=3$ y $T=343\text{K}$. Se utiliza la concentración estequiométrica de oxidante ($[\text{H}_2\text{O}_2]=9 \text{ mmol L}^{-1}$) y 6.5 g L^{-1} de cada uno de los catalizadores.

La Figura 5.9 muestra los perfiles de decoloración, consumo de COD y descomposición de

H₂O₂ obtenidos al usar los catalizadores B1 y B2. Ambos son capaces de remover prácticamente por completo el OG de la solución dentro de los 60 minutos de reacción. El consumo de oxidante es más rápido y se alcanza un mayor nivel de remoción de COD en 300 minutos al usar el B2. Al finalizar el ensayo con B1, se obtiene un líquido completamente incoloro sin precipitado alguno. Sin embargo, cuando se utiliza el catalizador B2, la solución resultante presenta un sobrenadante azulado que precipita al dejar la solución en reposo.

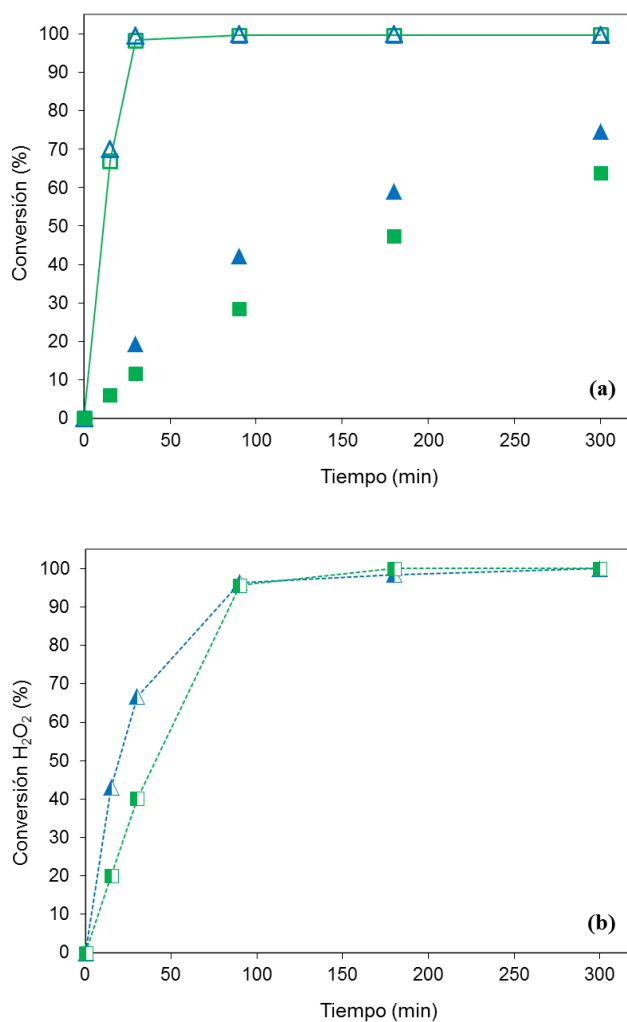


Figura 5.9 Evolución temporal de (a) remoción de color (símbolos vacíos) y conversión de COD (símbolos sólidos); (b) descomposición de H₂O₂. (□, ■, ▣) B1; (△, ▲, ▴) B2. Condiciones de operación: pH₀=3, T=343K, [H₂O₂]=9 mmol L⁻¹, [sólido]=6.5 g L⁻¹.

Los espectros de absorción UV-visible registrados al final de cada reacción se muestran en la Figura 5.10. Luego de 300 minutos de reacción, el espectro de la solución tratada con el B2 presenta un pico en el visible con un máximo en alrededor de 730 nm. Cabe recordar que la presencia de azul de Prusia coloidal en solución se refleja en los espectros a valores de absorbancia mayores a los 600 nm, con un máximo en alrededor de los 700 nm (Samain y col., 2013; Farah y col., 2013). En consecuencia, los espectros obtenidos indican que se liberan PBNP desde el catalizador B2. Sin embargo, al utilizar el B1, la peptización de PBNP es despreciable.

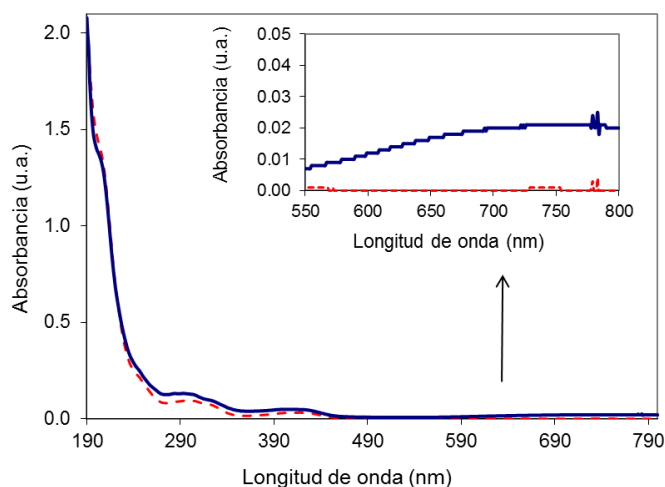


Figura 5.10 Espectros UV-visible registrados luego de 300 minutos de reacción usando el B1 (línea discontinua) y el B2 (línea continua). Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=343\text{K}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=9\text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{sólido}]=6.5\text{ g L}^{-1}$.

Las muestras de catalizador fueron también caracterizadas luego de ser testeadas en la reacción tipo-Fenton heterogénea para la degradación del OG. La Figura 5.11 muestra las imágenes SEM de las superficies de los catalizadores usados, contrastándolas con las de los frescos. En los catalizadores que fueron sometidos a reacción, se detecta la presencia de partículas de mayor tamaño: la superficie pierde en cierto grado su rugosidad y adopta una forma más definida. Continúan presentes pequeñas partículas que probablemente sean más cristalinas que las originales, ya que se identifican formas cúbicas, correspondientes a la forma cristalina del azul de Prusia. Se evidencia además, que la superficie del B2 usado es más lisa y cristalina que la del catalizador B1 usado.

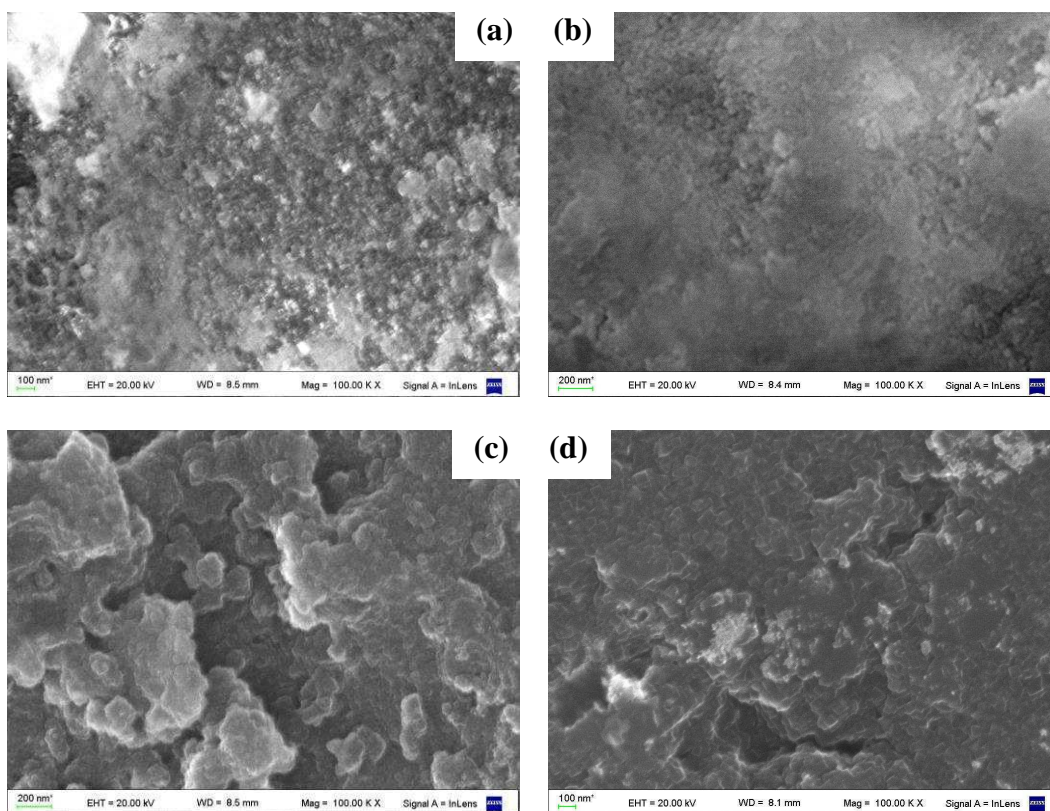


Figura 5.11 Fotografías SEM (100kx) de los catalizadores frescos: (a) B1; (b) B2; y los usados: (c) B1; (d) B2.

Los resultados del análisis por EDS realizado en la superficie exterior y en 3 puntos internos cercanos a la pared de los catalizadores usados, se presentan en la Tabla 5.3. A partir de la comparación con los resultados obtenidos para los catalizadores frescos (Tabla 5.1), se observa que, en líneas generales, el porcentaje de Fe en el exterior aumenta con el uso, indicando que el Fe migra hacia la superficie del sólido. La concentración de Fe continúa siendo importante y se observa un aumento en la concentración de C, producto probablemente de depósitos o materia orgánica adsorbida. También se encuentra un incremento en la concentración de S, proveniente probablemente de los grupos sulfónicos del colorante.

Tabla 5.3 Composiciones de los catalizadores usados en la reacción, determinadas por EDS en el exterior y en tres posiciones internas próximas a la pared a distancias de aproximadamente <1 μm, 15 μm y 30 μm.

Muestra	Profundidad muestreo	%Fe	%K	%C	%S	%Al	%O	%P	%Cl
B1 usado	Exterior	4.1	-	8.3	0.9	36.4	49.5	0.9	-
	<1 micrón	1.4	-	38.6	0.2	26.0	33.6	0.2	-
	15 micrones	0.9	-	-	1.1	42.5	54.8	0.6	-
	30 micrones	0.5	-	-	1.1	44.3	53.5	0.6	-
B2 usado	Exterior	7.4	0.2	-	0.8	44.0	47.2	0.4	-
	<1 micrón	3.2	0.2	23.1	0.4	30.6	42.4	-	-
	15 micrones	0.9	-	-	0.8	45.5	52.8	-	-
	30 micrones	0.4	-	-	0.9	46.3	52.4	-	-

La Figura 5.12 muestra fotografías del interior y exterior de los catalizadores usados, que pueden ser contrastadas con las de los catalizadores frescos (Figura 5.1). La apariencia exterior de los catalizadores no se ve significativamente afectada, y el área superficial BET permanece prácticamente constante (alrededor de $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para ambos catalizadores, indicando que no tiene lugar un bloqueo adicional significativo de los poros durante las reacciones. El interior del catalizador B1 tampoco se ve modificado. Sin embargo, sí se evidencian cambios considerables en el interior del catalizador B2 luego de ser usado.

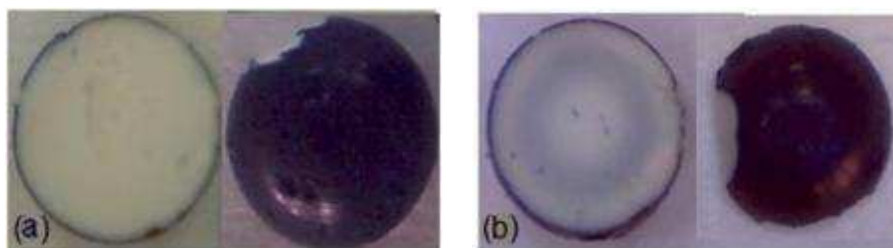


Figura 5.12 Fotografías de los catalizadores usados: (a) B1; (b) B2.

Mientras que el B1 mantiene su núcleo blanco y su cáscara externa azul con un espesor aproximadamente constante, en el B2 aparece con el uso un halo azulado interno y disminuye considerablemente el espesor de la capa de PBNP próxima a la pared (ver Figura 5.1 y Figura 5.12 y comparar las concentraciones de Fe a 15 μm y 30 μm de la pared: Tabla 5.1 y Tabla 5.3). La aparición de este anillo azul en el interior del sólido sustenta el hecho de que las PBNP formadas en el B2 corresponden a la forma del azul de Prusia llamada

“soluble”. Estas partículas tienen mayor tendencia a peptizar y difundir tanto hacia el exterior como hacia el interior del soporte. Durante el uso de este catalizador en el tratamiento tipo-Fenton del OG, parte de las PBNP difunden hacia el interior del catalizador y además hacia el seno de la solución, produciendo el sobrenadante azulado observado experimentalmente. Además, el contenido de potasio evidenciado en los resultados de EDS, que continúa presente luego del uso del catalizador, es indicativo de la presencia del azul de Prusia “soluble” en el B2.

La pérdida de fase activa hacia el seno de la solución es indeseable. No sólo conduce a la desactivación del catalizador sino que incorpora a la solución tratada, un compuesto coloreado que requerirá de un proceso de eliminación adicional. Por lo tanto, no se recomienda el procedimiento de síntesis del catalizador B2 para ser aplicado en el tratamiento de OG debido a que las nano-partículas de azul de Prusia tienen tendencia a peptizar y liberarse desde el sólido hacia la solución. En este sentido, cabe destacar que cualquier procedimiento de síntesis debería promover la formación de azul de Prusia en su forma conocida como “insoluble”.

A continuación, se analiza con mayor profundidad la actividad catalítica del B1. La Figura 5.13 presenta los perfiles de decoloración, consumo de COD y descomposición de H_2O_2 para las reacciones de degradación de la solución acuosa 0.2 mmol L^{-1} de OG realizadas con la cantidad estequiométrica de oxidante a 323 y 343K ($pH_0=3$). Se incluyen los perfiles correspondientes a un blanco realizado sin catalizador a 343K.

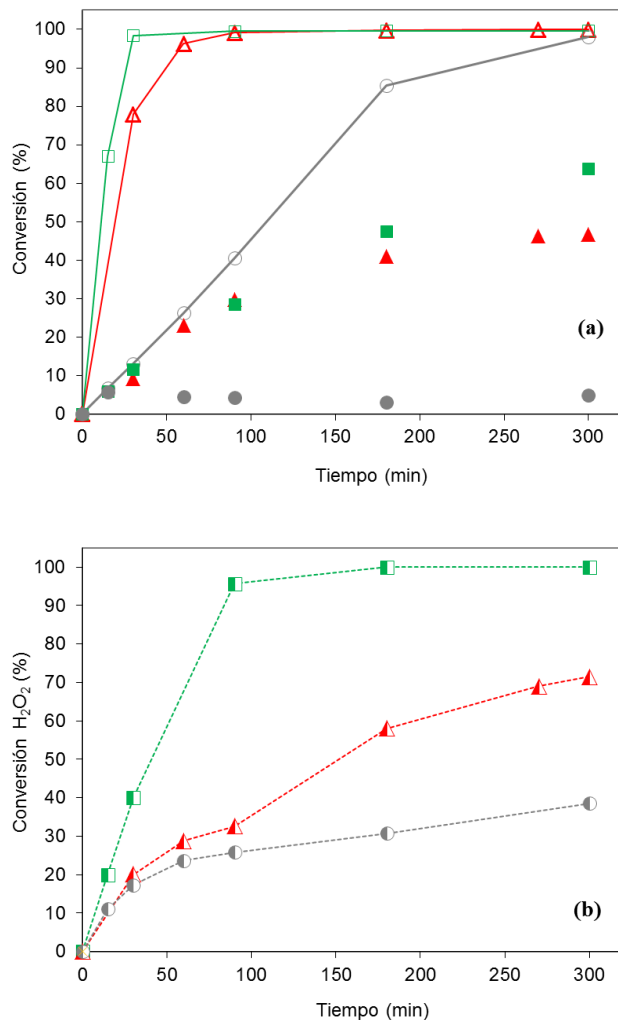


Figura 5.13 Evolución temporal para diferentes temperaturas de (a) decoloración (símbolos vacíos) y remoción de COD (símbolos sólidos); (b) descomposición de H₂O₂ en la oxidación tipo-Fenton del OG. [H₂O₂]₀=9 mmol L⁻¹, [OG]₀=0.2 mmol L⁻¹, pH₀=3. (○, ●, ◐) T=343K, [PBNP/γ-Al₂O₃] = 0 g L⁻¹; (□, ■, ◑) T=343K, [PBNP/γ-Al₂O₃] = 6.5 g L⁻¹; (△, ▲, ◒) T=323K, [PBNP/γ-Al₂O₃] = 6.5 g L⁻¹.

Para todos los experimentos, el pH se mantuvo constante alrededor de 3. En ausencia de catalizador a 343K, se evidencia un 98% de decoloración de la solución y una mineralización despreciable (5% de consumo de COD) en 5 horas. De acuerdo al análisis realizado en la sección 5.3.2.1, estos resultados se deben a la presencia de radicales hidroxilo generados por la descomposición del oxidante en presencia de luz natural (Figura 5.13 (b)).

A 323K, la solución se decolora completamente en 180 minutos y alcanza alrededor de un 47% de remoción de COD dentro de los 300 minutos. En este tiempo sólo se descompone el 71% del H_2O_2 agregado inicialmente. Se observa además, que el interior del catalizador adquiere un color naranja, si bien es menos intenso que el del sólido usado en los ensayos sin oxidante (comparar las Figura 5.7 y Figura 5.14(a)). Esto reafirma la evidencia de la coexistencia de los procesos de adsorción y oxidación en esta temperatura, como se discutió en la sección 5.3.2.2.

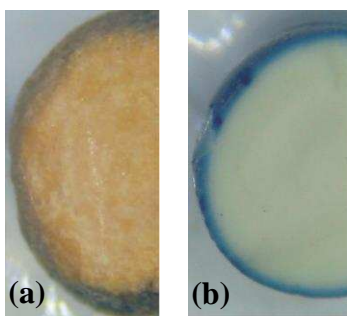


Figura 5.14 Comparación del aspecto interior de los catalizadores usados en la reacción tipo-Fenton heterogénea de OG a diferentes temperaturas: (a) 323K; (b) 343K. Condiciones de operación: $[\text{OG}]_0=0.2$ mmol L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9$ mmol L^{-1} , $\text{pH}_0=3$, $[\text{B1}] = 6.5$ g L^{-1} .

Por otra parte, a 343K el oxidante se consume completamente dentro de los 180 minutos, la solución se decolora prácticamente por completo en sólo 30 minutos y el 64% del contenido inicial de COD es mineralizado al final del experimento. No existen diferencias significativas entre los perfiles de concentración de COD para las dos temperaturas estudiadas, especialmente durante los primeros 180 minutos (Figura 5.13 (a)). Sin embargo, a 343K la reducción de COD es por oxidación, dado que a esta temperatura la adsorción es despreciable (ver sección 5.3.2.2). Un indicio de que la reacción prevalece sobre la adsorción del colorante es que el color del catalizador no cambia después de 300 minutos (blanco en su interior y la cáscara exterior azul), tal como se muestra en la Figura 5.14(b). La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, de acuerdo a lo esperado, se ve favorecida por la temperatura (Figura 5.13 (b)). En ausencia de OG se observa un aumento aún mayor de la velocidad de descomposición del oxidante, al igual que con los catalizadores soportados sobre carbón activado (sección 4.3.3), probablemente debido a la

competencia de las especies orgánicas por la propagación de los radicales generados (Georgi y Kopinke, 2005; Inchaurredo y col., 2012).

El espectro UV-visible presentado en la Figura 5.10, correspondiente a la solución resultante del tratamiento por 5 horas usando el B1, está de acuerdo con el análisis realizado. El valor de absorbancia despreciable registrado a 492 nm implica que el grupo cromóforo azo de las moléculas de OG ha sido atacado, indicando que la solución es prácticamente incolora. No se registran valores considerables de absorbancia más allá de los 600 nm, sin embargo se detectan picos remanentes en la región UV del espectro. Los mismos no se deben al H_2O_2 , ya que, si bien su presencia se manifiesta en los espectros entre los 190 y 240 nm, el oxidante es completamente consumido dentro de los 300 minutos (Figura 5.13 (b)). Los picos en el UV pueden estar relacionados con la presencia de compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos formados durante el proceso de degradación del colorante, sustentando el hecho de que el contaminante es efectivamente degradado durante el tratamiento.

La presencia de ácidos carboxílicos se confirma mediante un análisis por cromatografía de exclusión iónica HPLC. La Figura 5.15 muestra la evolución temporal de las concentraciones de los ácidos carboxílicos identificados: maleico, succínico, oxálico, fórmico y acético.

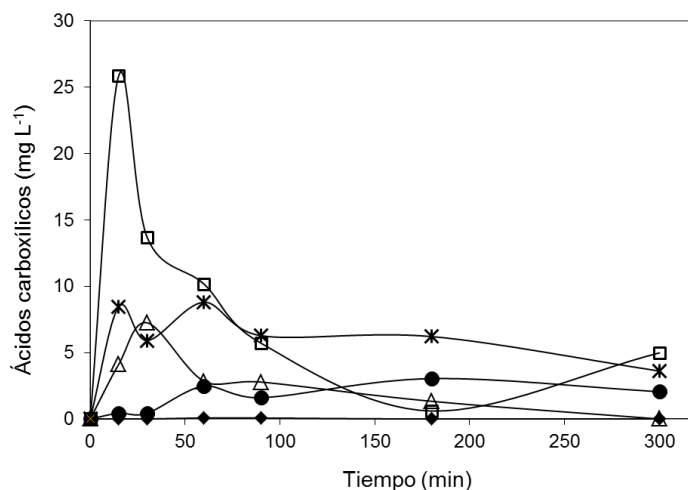


Figura 5.15 Evolución temporal de ácidos carboxílicos producidos durante la oxidación del OG con $[H_2O_2]_0=9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PBNP/\gamma-Al_2O_3]=6.5 \text{ g L}^{-1}$, a $pH_0=3$ y $T=343\text{K}$. Concentración de ácidos (□) succínico; (*) acético; (△) fórmico; (●) oxálico; (◆) maleico.

Se puede observar que los ácidos succínico, acético y fórmico son las especies que primero se forman, mientras que el ácido oxálico se genera progresivamente a lo largo del curso de la reacción y sólo se detectaron trazas de ácido maleico.

5.3.4 Estabilidad del catalizador B1

Los resultados obtenidos en la degradación de OG mediante el proceso Fenton utilizando el catalizador B1 a $\text{pH}_0=3$ y $T=343\text{K}$ fueron satisfactorios en términos de actividad. De todos modos, dada la conveniencia de contar con catalizadores estables para este proceso, fundamentalmente si el objetivo es su aplicación en procesos continuos, resulta importante examinar si esta actividad se mantiene. En consecuencia, se realizaron experimentos para examinar la estabilidad del catalizador a $\text{pH}_0=3$ y 343K . Para ello, se llevaron a cabo ciclos sucesivos de 5 horas de reacción, reutilizando el catalizador cada vez. Para ello, el sólido fue recuperado de la solución después de cada ciclo, secado a temperatura ambiente y utilizado nuevamente en la oxidación catalítica de una solución fresca de OG bajo las mismas condiciones de operación.

En todos los ciclos, la solución fresca de OG pierde casi por completo el color en 60 minutos. El pH se mantiene prácticamente constante a lo largo de todas las reacciones. La decoloración, conversión de COD y consumo de H_2O_2 alcanzados en 5 horas, en experimentos realizados con una concentración de H_2O_2 9 mmol L^{-1} y 343K , se muestran en la Figura 5.16. Se observa que la actividad del catalizador en términos de remoción de color y COD se mantiene en valores superiores a 99.6% y 58%, respectivamente, a lo largo de 13 ciclos de 5 horas cada uno.

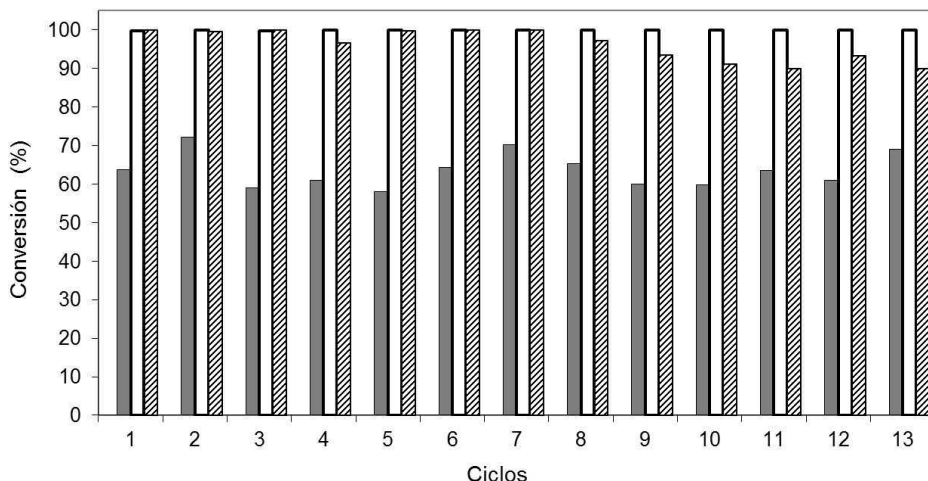


Figura 5.16 Resultados obtenidos al final de cada ciclo de 5 horas de duración. T=343K, pH₀=3. (■) Remoción de COD; (□) Decoloración; (▨) Descomposición de H₂O₂.

El consumo de oxidante al final de cada ciclo es mayor al 97% en los primeros 8 ciclos, y mayor al 90% en los siguientes. La velocidad de descomposición del H₂O₂ responde a una cinética de pseudo-primero orden en los sucesivos ciclos. La velocidad de descomposición de oxidante disminuye cerca de un 39% entre el primer y el sexto ciclo, y luego permanece aproximadamente constante. En la Figura 5.17, se han representado las constantes cinéticas de la velocidad de descomposición del oxidante, estimadas a partir de las curvas de concentración de peróxido vs. tiempo ($R^2 > 0.98$).

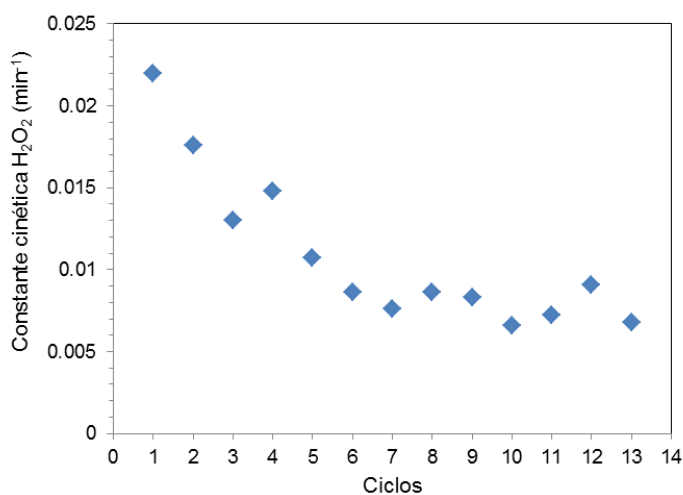


Figura 5.17 Constantes cinéticas de pseudo-primero orden para la velocidad de descomposición de H₂O₂ en los sucesivos ciclos de oxidación Fenton del colorante OG utilizando el catalizador B1, a pH₀=3 y 343K con [H₂O₂]₀=9 mmol L⁻¹.

De igual modo que la solución resultante luego del tratamiento usando el catalizador B1 fresco, al final de cada ciclo se obtiene una solución incolora (sin sólidos en suspensión, ni precipitado). Por otra parte, el aspecto del catalizador luego de su uso en repetidos ciclos de reacción no se ve significativamente alterado (Figura 5.18).



Figura 5.18 Fotografía del interior del catalizador B1 usado en 13 ciclos de 5 horas.

El contenido de Fe total en el catalizador utilizado durante los ciclos de 5 horas (determinado luego de la degradación térmica del sólido) es de 0.32% w/w. El hierro “libre” total lixiviado disminuye significativamente durante los primeros 4 ciclos desde 0.7 mg L⁻¹ hasta 0.4 mg L⁻¹ y luego se mantiene aproximadamente constante hasta el décimo ciclo, a partir del cual cae hasta valores cercanos a 0.2 mg L⁻¹ (Figura 5.19).

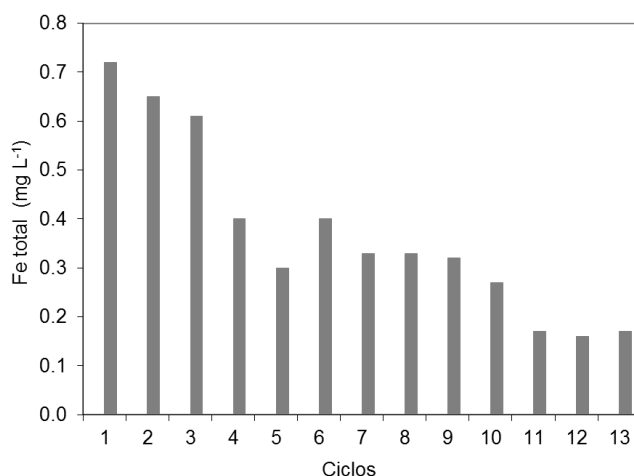


Figura 5.19 Concentración de hierro total lixiviado al final de cada ciclo de reacción.

Con el objetivo de evaluar el aporte homogéneo del hierro lixiviado sobre la reacción durante los últimos ciclos, se realizó un ensayo usando las mismas condiciones de operación que en las reusadas del catalizador, pero utilizando 0.2 mg L^{-1} de Fe^{2+} como catalizador, en lugar de B1. La Figura 5.20 contrasta los perfiles de decoloración, remoción de COD y descomposición de oxidante obtenidos durante el 13^{er} ciclo de uso del catalizador heterogéneo con los de la reacción homogénea y los de la reacción en la que se usa por primera vez al sólido. Debe considerarse, para el análisis de estos resultados, que

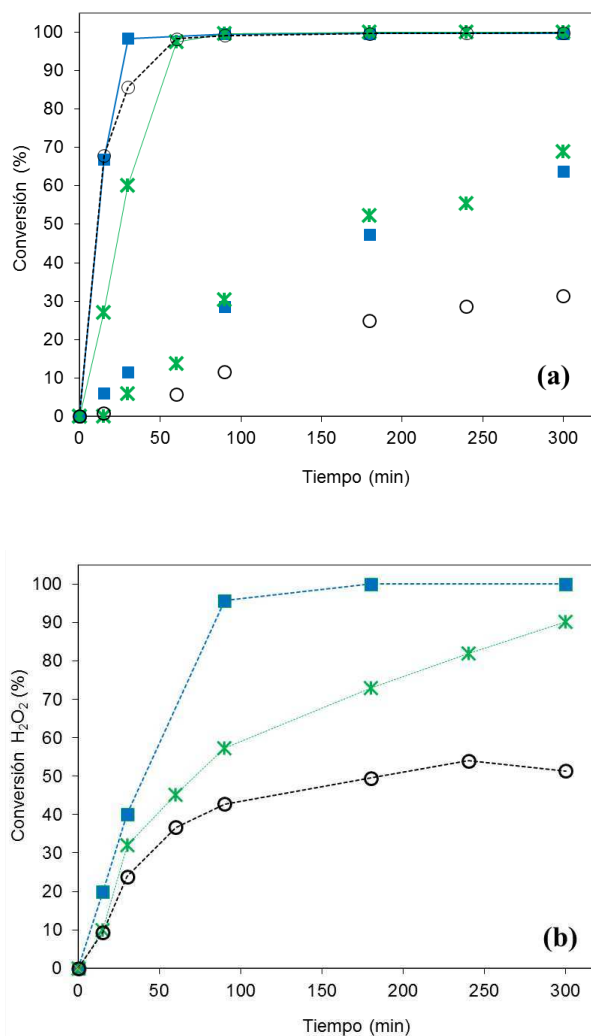


Figura 5.20 Oxidación Fenton de OG utilizando el catalizador B1 fresco y usado; comparación con el presumible aporte homogéneo máximo por el Fe lixiviado, en los perfiles de: (a) decoloración (símbolos unidos por líneas) y conversión de COD (símbolos sin unir); (b) consumo de H_2O_2 . Reacciones realizadas a $\text{pH}_0=3$, $T=343\text{K}$ usando $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9 \text{ mmol.L}^{-1}$ y (■) B1 fresco; (*) B1 usado en 12 ciclos previos; (○) $0.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ homogéneo.

los mismos contemplan la presencia de la totalidad de hierro liberado durante toda la reacción heterogénea desde el comienzo de la reacción homogénea y como ión ferroso, mientras que generalmente el Fe lixiviado se presenta como Fe(III).

Considerando que todo el hierro lixiviado es Fe^{2+} y que se encuentra en solución desde el comienzo (peor condición), el proceso homogéneo aportaría una conversión de COD del 31% en 300 minutos. Sin embargo, la mayor velocidad inicial de decoloración en la reacción homogénea, sugiere que la concentración de hierro disuelto al inicio del proceso heterogéneo es menor a 0.2 mg L^{-1} , o que la especie lixiviada no está como Fe^{2+} . La descomposición de oxidante debida al aporte homogéneo es como máximo de un 51%. La comparación de los perfiles obtenidos luego del primer y del 13^{er} ciclo, muestra que disminuye considerablemente la velocidad de decoloración y de descomposición de H_2O_2 con el uso del catalizador; sin embargo, no se observan diferencias significativas entre las curvas de COD. Estos resultados demuestran que, si bien la contribución del hierro lixiviado no es despreciable, la reacción heterogénea juega un rol importante en la efectiva mineralización del OG.

5.4 Aplicación del catalizador PBNP- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el tratamiento de un efluente textil simulado: estudio preliminar

Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos en la degradación oxidativa de la solución de OG utilizando el catalizador de nano-partículas de azul de Prusia soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B1) sintetizado, se decidió examinar su actividad para el tratamiento de un efluente que simule a uno real. Con este objetivo se realizó un ensayo preliminar utilizando el efluente textil simulado tratado en el capítulo 3 mediante el proceso foto-Fenton mediado por ferrioxalato. Se seleccionaron las concentraciones de oxidante y de catalizador a partir de las mejores condiciones experimentales halladas en los ensayos homogéneos con radiación (CAPÍTULO 3), donde el consumo de H_2O_2 fue de 12 mmol L^{-1} y se utilizaron 40 mg L^{-1} de Fe. La reacción se llevó a cabo a $\text{pH}=3$ y $T=343\text{K}$, considerando los resultados obtenidos en este capítulo para la oxidación del OG.

El experimento se realizó en el mismo reactor discontinuo de vidrio usado en los ensayos con la solución de OG, termostatzado y provisto de un agitador magnético. Se trataron 175 ml del efluente textil simulado preparado sin ácido acético ($[\text{COD}]_0 = 64.8 \text{ mgC L}^{-1}$); se ajustó el pH inicial a 3 y no fue regulado durante el transcurso del ensayo. Se agregó una concentración de 10.5 g L^{-1} de PBNP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calculada en función del contenido de hierro total del catalizador (aproximadamente 0.40% en peso), para lograr una concentración de hierro de 40 mgFe L^{-1} . El sólido se colocó dentro de una cesta inerte de vidrio para mitigar la abrasión de partículas por causa de la agitación con la barra de agitación magnética. Se dio comienzo a la reacción al adicionar al reactor la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para que la concentración sea $12 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Se evaluó la actividad en términos de decoloración del efluente, remoción de carbono orgánico disuelto y conversión de oxidante. Adicionalmente se identificaron y cuantificaron los ácidos carboxílicos de cadena corta en solución por HPLC.

Los resultados obtenidos en este ensayo preliminar, para el cual no se han optimizado las condiciones de operación, se presentan en la Figura 5.21.

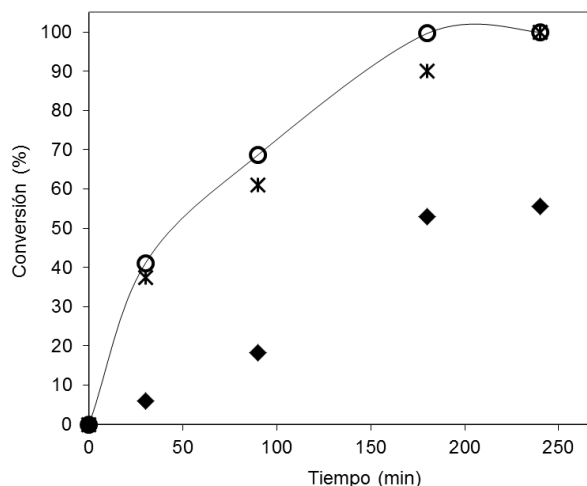


Figura 5.21 Evolución temporal de (○) la decoloración y las conversiones de (◆) COD y (*) H₂O₂, durante el tratamiento tipo-Fenton heterogéneo de un efluente textil simulado usando el catalizador B1. Condiciones de operación: $\text{pH}_0=3$, $T=343\text{K}$, $[\text{catalizador}]=10.5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=12 \text{ mmol L}^{-1}$.

En las condiciones de operación estudiadas, el catalizador sintetizado permite decolorar completamente el efluente textil simulado en 180 minutos, y reducir el contenido de COD

en un 56% luego de 240 minutos. En este tiempo, el oxidante adicionado al comienzo del proceso se consume totalmente. Por otra parte, la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta durante el tratamiento es un indicio de la degradación del efluente. La Figura 5.22 muestra la evolución de la concentración de carbono orgánico disuelto debida a cada uno de los ácidos carboxílicos identificados por HPLC. Luego de 240 minutos de reacción, el COD remanente es de 28.5 mgC L^{-1} (que corresponden al 56% de conversión), de los cuales 7.7 mgC L^{-1} son aportados por los ácidos carboxílicos presentes.

Si bien no se llevó a cabo una caracterización ni estudio detallado del catalizador luego de ser usado en el tratamiento del efluente simulado, la inspección visual del mismo no revela cambios significativos con respecto al catalizador fresco en su aspecto interior ni exterior.

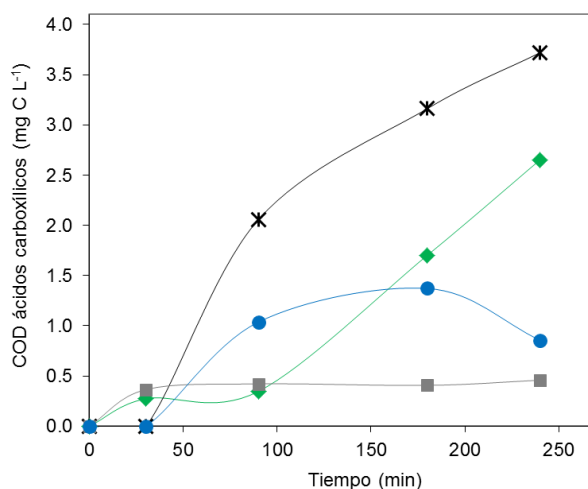


Figura 5.22 Evolución de la concentración de COD debida a los ácidos carboxílicos generados durante el tratamiento tipo-Fenton heterogéneo del efluente textil simulado. Ácidos: (■) Malónico; (●) Fórmico; (◆) Tartárico; (*) Acético.

5.5 CONCLUSIONES PARCIALES

Se sintetizaron catalizadores de nano-partículas de azul de Prusia soportadas sobre esferas de γ -alúmina comercial SASOL, utilizando dos procedimientos distintos. El catalizador identificado como B1 fue obtenido usando un método de síntesis indirecto a partir de soluciones acuosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y generando las PBNP mediante el agregado abrupto de H_2O_2 . Alternativamente, el llamado B2 se obtuvo usando un método

directo, en el cual se adsorben en forma alternada soluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Ambos catalizadores se testearon en la oxidación tipo Fenton heterogénea de OG. Las principales conclusiones se formulan a continuación:

- Los catalizadores sintetizados son tipo “egg-shell” con un núcleo blanco (alúmina) y una “cáscara” azul de PBNPs. Los análisis por espectroscopía Mössbauer comprobaron la presencia de especies de Fe^{2+} y de Fe^{3+} en relaciones coincidentes con las que caracterizan al azul de Prusia. El contenido de hierro total fue de 0.40% en peso para ambos catalizadores con una distribución bastante homogénea de átomos de Fe sobre las superficies. El área superficial específica medida para los catalizadores fue de alrededor de $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Los resultados de caracterización indicaron que el catalizador B1 contiene partículas de azul de Prusia “insoluble” ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), mientras que el procedimiento usado para el B2 condujo a la formación de un catalizador basado en el azul de Prusia “soluble” ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); estas últimas son partículas con mayor tendencia a peptizar pasando a la solución en forma coloidal.
- La alúmina utilizada como soporte no adsorbe OG ni tiene efectos catalíticos en la reacción tipo-Fenton con el colorante: en ausencia de peróxido de hidrógeno, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en contacto con OG no genera cambios en el color de la solución ni en el contenido de COD; en presencia de oxidante, la disminución de color y/o COD observadas se debe al proceso de oxidación mediado por radicales libres generados por la fotólisis del H_2O_2 en presencia de luz natural.
- La capacidad de adsorción del colorante azoico OG sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se incrementa notablemente debido al proceso de síntesis de los catalizadores. Esta capacidad adsortiva se incrementa con el pH.
- Ambos catalizadores resultaron ser activos en la oxidación tipo-Fenton del OG a $T=343\text{K}$, $\text{pH}_0=3$, 6.5 g L^{-1} de B1 y 9 mmol L^{-1} de H_2O_2 . En estas condiciones, la reacción prevalece por sobre la adsorción.
- El espesor de la capa exterior de PBNP del catalizador B2 disminuye al ser usado en la oxidación del OG. Se observó la aparición de un anillo azul en el interior del sólido y un sobrenadante azulado en la solución tratada (con un pico de absorbancia con un

máximo en la longitud de onda correspondiente al PB). En cambio, el catalizador B1 no cambió su aspecto luego de ser sometido al proceso de oxidación y el lixiviado de azul de Prusia resultó despreciable. En consecuencia, se recomienda que en los procesos de síntesis de este tipo de catalizadores, se promueva la formación del llamado azul de Prusia insoluble, para evitar pérdida de PBNP a la solución.

- Con el catalizador B1 se logra la decoloración completa del colorante OG y un 64% de consumo de COD en 5 horas trabajando a $T=343\text{K}$, $\text{pH}_0=3$, 6.5 g L^{-1} de B1 y 9 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Se identificaron como compuestos intermediarios de reacción en la degradación de OG, los ácidos maleico, succínico, oxálico, fórmico y acético.
- El catalizador B1 mantiene su rendimiento catalítico durante 13 ciclos de 5 horas. La decoloración es prácticamente completa al cabo de todos los ciclos y el consumo de COD se mantiene en valores superiores al 58%, si bien disminuye gradualmente la velocidad de descomposición del oxidante y la velocidad inicial de decoloración. La pérdida de hierro total “libre” medida fue inferior al 18% al cabo de los 13 ciclos. Al final de cada ciclo no se detectaron PBNPs en solución; sólo se detectó lixiviado de trazas de iones ferricianuro durante los primeros ciclos de uso. El aspecto del catalizador luego de los 13 ciclos de uso no se ve significativamente afectado: el núcleo continúa blanco y la capa exterior azul de PBNP luce similar a la inicial.

Un ensayo preliminar demostró que el catalizador es activo en la degradación oxidativa con peróxido del efluente textil simulado utilizado en el capítulo 3 de esta tesis. El efluente fue completamente decolorado y mineralizado en un 56% luego de 240 minutos utilizando 10.5 g L^{-1} de catalizador y 12 mmol L^{-1} de H_2O_2 , a $\text{pH}_0=3$ y $T=343\text{K}$.

CAPÍTULO 6

Conclusiones finales y trabajo futuro

En esta tesis se analizaron nuevas estrategias de oxidación de contaminantes orgánicos, principalmente los que se encuentran en efluentes de la industria textil, empleando procesos de oxidación avanzada basados en el llamado método de Fenton.

En principio se evaluó la eficiencia del proceso Fenton homogéneo en la degradación del colorante modelo Orange G (OG). El sistema catalítico resultó activo, lográndose la decoloración completa en forma prácticamente instantánea y una mineralización parcial de la solución de OG (58% de conversión de COD con una eficiencia en el consumo de H_2O_2 relativamente alta a $\text{pH}_0=3$, $T=50^\circ\text{C}$, con $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=12 \text{ mmol L}^{-1}$ en 180 minutos). La velocidad de remoción de COD puede describirse mediante un modelo cinético global de dos etapas que tiene en cuenta las concentraciones de los reactivos y las condiciones de operación. Se comprobó que, dentro del rango de condiciones de operación examinado, el oxígeno en ausencia de H_2O_2 no oxida al Orange G, y que para alcanzar un nivel de degradación satisfactorio con una única dosis peróxido de hidrógeno, se requiere una concentración del oxidante igual o mayor a la cantidad estequiométrica. En estas condiciones, la temperatura acelera el proceso y mejora la conversión de COD, pero disminuye la eficiencia en el uso de H_2O_2 .

Se demuestra que los perfiles de oxígeno disuelto representan una herramienta útil que contribuye a determinar si las condiciones de operación son adecuadas. Resultó beneficioso en el análisis del sistema, considerar la eficiencia en el consumo de oxidante mediante un parámetro calculado como la relación entre las velocidades de consumo de COD y de generación de oxígeno (debida fundamentalmente a reacciones parasitarias). Se concluye que los perfiles de oxígeno disuelto, que dependen principalmente del consumo de oxígeno, son un indicio de la posible escasez de peróxido de hidrógeno y/o catalizador.

La adición de la cantidad estequiométrica de oxidante en forma secuencial permitió mejorar el proceso. Sin embargo, los parámetros de dosificación (número de dosis, concentración de oxidante por dosis y temperatura) deben ser cuidadosamente seleccionados. Se logró alcanzar el mismo grado de mineralización con una eficiencia en el consumo de oxidante considerablemente mayor al adicionar la cantidad estequiométrica de H_2O_2 en dos dosis a 25°C , en lugar de una única dosis a 50°C . Es decir, una estrategia apropiada de alimentación de oxidante permite mejorar simultáneamente el grado de conversión de COD

y la eficiencia en el uso de oxidante. La combinación de un aumento de la temperatura con dosificación de la concentración de H_2O_2 no fue favorable.

El tratamiento foto-Fenton de la solución de OG resultó ser sensiblemente más rápido y efectivo que el Fenton térmico. Se alcanzó un 94% de conversión de COD en 150 minutos a $\text{pH}_0=2.8$, $T=30^\circ\text{C}$, $I= 41.3 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$, con $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.46 \text{ mmol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=12 \text{ mmol L}^{-1}$; mientras que bajo las mismas condiciones experimentales pero en ausencia de radiación, se logró una remoción de COD de 56%. Se evidenció que el mayor grado de mineralización alcanzado con el método foto-asistido está asociado con la degradación a CO_2 y H_2O de los ácidos carboxílicos de cadena corta formados por la oxidación de la materia orgánica, que a pesar de ser refractarios a la oxidación por $\text{HO}\cdot$, forman complejos fotoactivos con el hierro capaces de fotodescarboxilarse.

Si bien, en las condiciones de operación apropiadas, las reacciones Fenton y foto-Fenton permitieron decolorar y mineralizar la solución del colorante modelo OG, estas técnicas no resultaron eficientes en la degradación de un efluente textil simulado formado por colorantes reactivos y los productos auxiliares que se utilizan en un proceso de tinción. La presencia de iones férricos promueve la formación de complejos insolubles con los colorantes y con algunos productos auxiliares presentes en el efluente. La precipitación del hierro y de la materia orgánica, ocasiona una abrupta caída de la concentración de COD, una rápida decoloración acompañada por una considerable disminución de la concentración de hierro disuelto y la aparición de un precipitado coloreado cuando se inicia el proceso. Se verificó que esto ocurre en proporciones similares aún en ausencia de oxidante, evidenciando que la remoción de materia orgánica que ocurre es por precipitación, no por degradación.

Sin embargo, la adición de un agente complejante del hierro permitió lograr niveles satisfactorios de oxidación en el proceso foto-asistido. El efluente pudo ser efectivamente degradado y mineralizado adicionando ácido oxálico, el cual forma complejos estables con los iones férricos permitiendo que el hierro y la materia orgánica permanezcan en solución. Si bien este ácido orgánico contribuye al contenido de COD, se degrada cuantitativamente en presencia de radiación. A pesar de este resultado, debe tenerse en cuenta que la necesidad de utilizar radiación artificial o luz solar y un reactivo adicional como el ácido

oxálico representa una desventaja desde el punto de vista del costo y practicidad del proceso. Los catalizadores en los cuales el hierro es inmovilizado sobre un soporte sólido resultan entonces de gran interés.

Con el fin de estudiar el proceso tipo-Fenton heterogéneo, se sintetizaron catalizadores de azul de Prusia (PB) soportado sobre carbón activado granular (CAG), usando distintos métodos de síntesis. Los métodos de síntesis por impregnación directa de los iones que forman el azul de Prusia producen partículas de mayor tamaño y una textura menos rugosa. Además, en general tienen menor contenido de hierro; para incrementar la carga de Fe, se repitió el procedimiento de impregnación en uno de los catalizadores. Por otra parte, los catalizadores formados por nano-partículas de azul de Prusia (PBNP) tienen mayor contenido de Fe y una textura aparentemente más rugosa. Los catalizadores con mayor contenido de hierro fueron seleccionados para llevar a cabo el estudio de su actividad y estabilidad catalítica en la degradación tipo-Fenton heterogénea del Orange G en solución acuosa.

Todos los catalizadores testeados resultaron ser activos en la oxidación del colorante. Si bien el carbón activado usado como soporte también actúa como catalizador, la presencia del azul de Prusia incrementa la actividad: el consumo de oxidante fue mayor con los catalizadores que con el soporte; la decoloración total de la solución se logró en 3 horas usando cualquiera de los catalizadores, mientras que se necesitaron más de 5 horas al usar el carbón activado.

Por otra parte, los ensayos realizados en ausencia de H_2O_2 para evaluar la adsorción del OG sobre los sólidos revelaron que, tanto el soporte como los catalizadores actúan no sólo como adsorbentes sino también promoviendo la ruptura de los enlaces azo de las moléculas de OG. De cualquier forma, la importante capacidad de adsorción de estos sólidos juega un rol fundamental en el sistema catalítico.

En presencia de oxidante, la decoloración es más rápida al usar los catalizadores; sin embargo, el consumo de COD logrado es menor con los catalizadores que con el carbón activado. Se verificó que esto se debe a que los catalizadores promueven la oxidación del OG en mayor medida, generando intermediarios menos adsorbibles que el colorante que permanecen en solución y contribuyen al contenido de COD. El cambio en la forma de los

espectros de absorbancia registrados a lo largo de la reacción al emplear los catalizadores es indicativo de la oxidación del colorante.

Se evaluó la estabilidad del soporte y de los catalizadores durante cuatro ciclos de 5 horas cada uno. Independientemente del catalizador usado, se logró decolorar completamente la solución en todos los ciclos. Sin embargo, con el soporte sólo se alcanzó un 80% de decoloración después del segundo ciclo, indicando que el carbón activado se satura más rápido que los catalizadores.

Para todos los catalizadores testeados, se registraron bajos niveles de lixiviado de hierro: menores al 5% en peso (en relación al contenido original) después de 5 horas. Al repetir varios ciclos de reacción, se encuentra que el lixiviado de los catalizadores que contienen nano-partículas disminuye con los ciclos de uso. Cabe remarcar que, luego de 20 horas resultó ser considerablemente menor que el del catalizador de partículas de azul de Prusia, cuya pérdida de hierro aumenta con los ciclos de uso.

El mejor rendimiento en términos de remoción de COD y estabilidad, se logró con el CAG-PBNP2, formado por nano-partículas de azul de Prusia sintetizadas ex-situ y adsorbidas sobre el CAG inmediatamente después. Con este catalizador se alcanzaron conversiones de COD de 57%, al final del primer ciclo de uso, y de 33% luego del cuarto ciclo. Los otros catalizadores se desactivaron más rápidamente. En consecuencia, el procedimiento de síntesis que resultó más conveniente es el método indirecto que condujo al CAG-PBNP2; en este método se parte de soluciones de FeCl_3 y de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, y se agrega H_2O_2 como agente reductor para inducir la formación de nano-partículas de azul de Prusia que se adsorben inmediatamente sobre el soporte.

Por último, teniendo en cuenta datos de bibliografía que reportan que la presencia de aluminio en catalizadores tipo-Fenton mejora la eficiencia del proceso, se decidió preparar catalizadores de PBNP soportados sobre esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Se sintetizaron dos catalizadores de PBNP soportadas sobre alúmina: se empleó un método indirecto similar al utilizado en la síntesis del CAG-PBNP2 para obtener el catalizador B1, y un método directo, en el cual se adsorben en forma alternada soluciones de FeCl_3 y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ para obtener el catalizador B2.

Los dos catalizadores obtenidos son de tipo “egg-shell”: un núcleo blanco (alúmina) y una “cáscara” azul de PBNPs; el contenido de hierro total determinado fue de 0.40% en peso para ambos. Sin embargo se evidenció que el método de síntesis influye significativamente sobre las características de las nano-partículas formadas. En el B1 se formó el azul de Prusia “insoluble” ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), mientras que el procedimiento usado para el B2 condujo a la formación de partículas de azul de Prusia “soluble” ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Blancos realizados utilizando la solución de OG en presencia del soporte (con y sin oxidante), del H_2O_2 solo y de los catalizadores en ausencia de H_2O_2 demostraron que la alúmina utilizada no adsorbe OG ni tiene efectos catalíticos en la reacción tipo-Fenton con el colorante tratado. Sin embargo, la capacidad de adsorción del sólido aumentó notablemente al depositar las PBNP sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Si bien esta adsorción es preponderante a temperaturas menores que 323K, la reacción de degradación del OG prevalece sobre la adsorción para $T=343\text{K}$ cuando el $\text{pH}_0=3$. En estas condiciones se evaluó la actividad de los catalizadores en la oxidación tipo Fenton heterogénea de OG.

Ambos catalizadores resultaron ser activos en la oxidación tipo-Fenton del OG bajo condiciones de operación adecuadas. Sin embargo, la diferente naturaleza del PB generado en cada caso se vio reflejada en la performance de los catalizadores. Al usar el B2, el espesor de la capa exterior de PBNP disminuyó luego de ser usado en la reacción de oxidación y se evidenció la aparición de un anillo azul en el interior del sólido y un sobrenadante azulado en la solución tratada, indicando que el azul de Prusia sintetizado por este método tiene mayor tendencia a peptizar y difunde hacia el interior y exterior del catalizador. Por el contrario, el catalizador B1 no cambió su aspecto luego de ser sometido a la reacción de oxidación del colorante, y el lixiviado de azul de Prusia resultó despreciable. En consecuencia, no se recomienda el procedimiento de síntesis del B2.

El catalizador sintetizado por el método indirecto (B1) permitió obtener muy buenos resultados en la degradación del Orange G. Se decoloró completamente la solución y se consumió un 64% del contenido inicial de COD en 5 horas de tratamiento a $T=343\text{K}$, $\text{pH}_0=3$, 6.5 g L^{-1} de B1 y 9 mmol L^{-1} de H_2O_2 . El catalizador mantuvo su actividad catalítica durante 13 ciclos de 5 horas. La pérdida de hierro total “libre” medida luego de las 65 horas de uso fue inferior al 18%. Se corroboró que, si bien la contribución del hierro

homogéneo presente por lixiviado no es despreciable, la reacción heterogénea juega un rol importante en la efectiva mineralización del OG.

Se ensayó en forma preliminar la actividad del catalizador B1 en la degradación oxidativa, con peróxido de hidrógeno, del efluente textil simulado formado por colorantes reactivos y productos auxiliares del proceso de tinción. El efluente fue completamente decolorado, y mineralizado en un 56%, luego de 240 minutos utilizando 10.5 g L^{-1} de catalizador y 12 mmol L^{-1} de H_2O_2 , a $\text{pH}_0=3$ y $T=343\text{K}$. Este resultado indica una buena respuesta del catalizador considerando las características refractarias del efluente, y que no fueron optimizadas las condiciones de operación para el mismo, por lo cual es probable que se pueda lograr una mineralización aún mayor. En esta instancia, no fue este el fin perseguido, sino simplemente evaluar la factibilidad de aplicación del catalizador sintetizado en la degradación de un sistema más complejo.

Teniendo en cuenta los favorables resultados obtenidos, resulta interesante continuar investigando los catalizadores basados en azul de Prusia para su posible aplicación en el tratamiento de efluentes reales. En base a lo expuesto, se propone como trabajo futuro:

- Optimizar las condiciones de operación para lograr la degradación de un efluente textil simulado y de un efluente real, ensayando el catalizador preparado en forma continua en un reactor de escala piloto. Considerando los costos de la alúmina, se estudiará la factibilidad de utilizar Pumita (un soporte natural, no tóxico y de bajo costo) en su lugar.

La pumita o piedra pómez es un material mineral de origen volcánico (piroclastos), compuesto mayoritariamente por sílice y alúmina (70% SiO_2 y 13% Al_2O_3 , aproximadamente) y ampliamente extraído en canteras de Argentina. Si bien las características físicas y químicas (carga de la superficie, capacidad de intercambio iónico, capacidad de adsorción, morfología, entre otras) dependen de su origen, en términos generales la pumita ha demostrado ser efectiva como soporte catalítico y como adsorbente (Akbal, 2005; Kitis y Kaplan 2007; Kitis y col., 2007; Samarghandi y col., 2012; Asgari y Rahmani, 2013). Otro aspecto que hace a este material interesante como soporte catalítico, tiene que ver con su capacidad de ser cortado y perforado con el fin de conferirle una forma determinada, generando la posibilidad de utilizarlo como un catalizador estructurado. La

utilización de rellenos ordenados es considerada una nueva tecnología dentro de la intensificación de procesos químicos que busca desarrollar procesos altamente eficientes y sustentables que reducen el tamaño de los equipos y, en consecuencia, sus costos (Moulijn y col., 2003).

- Combinar el proceso de oxidación avanzada con un tratamiento biológico. Implementar un tratamiento biológico usando reactores aerobios semi-continuos de barro activados. Se propone tratar tanto al efluente simulado original, como al efluente pre-tratado con oxidación Tipo-Fenton heterogénea, para comparar los resultados.

Las aguas residuales industriales, y entre ellas los efluentes textiles, suelen contener compuestos bio-resistentes o recalcitrantes y/o compuestos tóxicos para los microorganismos. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son capaces de oxidar y mineralizar parcialmente casi cualquier contaminante orgánico. Sin embargo su aplicación comercial es escasa, en general debido a los costos del proceso aplicado a gran escala. Una propuesta orientada a la reducción de costos es la integración de los POAs como parte de un tren de tratamiento; por ejemplo, aplicar un POA como pre-tratamiento de aguas residuales no biodegradables o tóxicas y una vez alcanzado un nivel de biodegradabilidad adecuado, realizar un tratamiento biológico más barato. La clave es reducir al mínimo el tiempo de residencia y el consumo de reactivos en la etapa más cara (POA) mediante la aplicación de una estrategia de acoplamiento optimizado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrahamson H. B. ,A. B. Rezvani, J. G. Brushmiller, Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, 226 (1994) 117-127.

Acevedo-Sandoval O., E. Ortiz-Hernández, M. Cruz-Sánchez, E. Cruz Chávez, El papel de óxidos de hierro en suelos, *Terra Latinoamericana*, 22 (2004) 485-497.

Agrisuelas J., J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Insights on the mechanism of insoluble-to-soluble Prussian Blue transformation, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) 149-156.

Aguila A., K.E. O'Shea, T. Tobien, K.D. Asmus, Reactions of Hydroxyl Radical with Dimethyl Methylphosphonate and Diethyl Methylphosphonate. A Fundamental Mechanistic Study., *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 7834-7839.

Akbal, F., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2005) 455–458.

Al-Hayek N., J.P. Eymery, M. Doré, Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide, *Water Research*, 19 (1985) 657-666.

Al-Hayek N., M. Doré, Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron, *Water Research*, 24 (1990) 973-982

Allegre C., P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *Journal of Membrane Science*, 269 (2006) 15-341.

Amat A.M., A. Arques, F. Galindo, M.A. Miranda, L. Santos-Juanes, R.F. Vercher, R. Vicente, Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant. , *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 220-226.

Anonymous, ISO 6332:1988, Water quality-determination of iron-spectrometric method using 1,10-phenanthroline, 1988.

ANSI/ASCE 2-91, Measurement of Oxygen Transfer in Clean Water, American Society of Civil Engineers, ASCE publications, USA, 1993.

Araujo F. V. F., L. Yokoyama, L. A. C. Teixeira, J. C. Campos, Heterogeneous Fenton process using the mineral Hematite for the discolouration of a Reactive Dye solution, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2011) 605 - 616.

- Arslan Alaton I., S. Teksoy, Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 31-39.
- Arslan-Alaton I., B. H. Gursoy, J. E. Schmidt, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes and Pigments*, 78 (2008) 117-130
- Arslan I., I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes and Pigments*, 47 (2000) 207-218.
- Asgari, G., A. Rahmani, Preparation of an adsorbent from Pumice stone and Its adsorption potential for removal of toxic recalcitrant contaminants, *Journal of Research in Health Sciences*, 13 (2013) 53-57.
- Ayguna A., T. Yilmaz, Improvement of coagulation-flocculation process for treatment of detergent wastewaters using coagulant aids., *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 1 (2010) 97-101.
- Babu B.R., A.K. Parande, S. Raghu, T.P. Kumar, Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment., *The Journal of Cotton Science* 11 (2007) 141-153.
- Babuna F. G., D. Orhon, E. U. Cokgor, G. Insel, B. Yaprakli, Modeling of activated sludge for textile wastewaters, *Water Science Technology*, 38 (1998) 9-17.
- Babuponnusami A., K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 557-572.
- Bach A., H. Shemer, R. Semiat, Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation, *Desalination*, 264 (2010) 188-192.
- Bach A., R. Semiat, The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process, *Desalination*, 273, (2010) 57-63.
- Baldrian P., V. Merhautová, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hrubý, M. J. Benes, Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 258-264.
- Balmer M.E., B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: Effects of pH and oxalate, *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 2418-2424.
- Bautista P., A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodriguez, An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (2008) 1323-1338.

- Bautista P., A.F. Mohedano, N. Menéndez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, *Catalysis Today*, 151 (2010) 148-152.
- Bautista P., A.F. Mohedano, J.A. Casas, Zazo J.A., J. J. Rodriguez, Highly stable Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (2011) 497-504.
- Bianco B., De Michelis I., Vegliò F., Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1733-1738.
- Bigda R.J., Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (1995) 62-66.
- Bigda R. J., Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process, *International Journal of Advanced Science and Technology*. 6 (1996) 34-37.
- Bossmann S.H., E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, Payawan Jr., M. Straub, M. Worner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction, *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 5542-5550.
- Bouasla C., M. E.H. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 254 (2010) 35-41.
- Brand R. A., Normos program, Internat. Rep. Angewandte Physik, Univ. Duisburg, 1987.
- Brown M.S., S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23 (1993) 249-324.
- Budiman H., O. Zuas, Adsorption isotherm studies on Acid Orange-10 Dye removal using Cerium Dioxide nanoparticles, *Indonesian Journal of Chemistry*, 14 (2014) 226-232.
- Burbano A. A., D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, T. L. Richardson, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research*, 39 (2005) 107-118.
- Busca G., S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 265-288.
- Buser H. J., D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, The Crystal Structure of Prussian Blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O, *Inorganic Chemistry*, 16 (1977) 2704 - 2710.
- Carliell C.M., S.J. Barclay, C. Shaw, A.D. Wheatley, C. A. Buckley, The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a Reactive Azo Dye, *Environmental Technology*, 19 (1998) 1133.

Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S., Copper and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 437-446.

Cesaro A., V. Naddeo, V. Belgiorno, Wastewater treatment by combination of Advanced Oxidation Processes and conventional biological systems., *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 4 (2013) 208.

Chang M.W., J.M. Chern, Decolorization of peach red azo dye, HF6 by Fenton reaction: Initial rate analysis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010) 221-228.

Chen K.C., J.Y. Wu, C.C. Huang, Y.M. Liang, S.C.J. Hwang, Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms, *Journal of Biotechnology*, 101 (2003) 241-252.

Cheng H.P., Y.H. Huang, C. Lee, Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide, *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 357-362.

Cheng W. P., C. Huang, Adsorption Characteristics of Iron- Cyanide Complex on γ - Al_2O_3 , *Journal of Colloid and Interface Science*, 181 (1996) 627-634.

Chenini H., K. Djebbar, S.M. Zendaoui, T. Sehili, B. Zouchoune, Removal of an Azo Dye (Orange G) by various methods in homogenous phase. Comparative study, *Jordan Journal of Chemistry*, 6 (2011) 307-319.

Cho I. H., Zoh K. D., Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO_2/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 533-543.

Chou S., C. Huang, Application Of A Supported Iron Oxyhydroxide Catalyst In Oxidation Of Benzoic Acid By Hydrogen Peroxide, *Chemosphere*, 38 (1999) 2719-2731.

Chou S., C. Huang, Y.H. Huang, Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Oxidation by Supported γ - FeOOH in a Fluidized-Bed Reactor: Kinetic Approach, *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 1247-1251.

Clesceri L. S., A. E. Greenberg, A. D. Eaton, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), 2005.

Cornell R.M., U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, Weinheim, 2003.

Correia V.M., T. Stephenson, S.J. Judd, Characterisation of textile wastewaters - a review, *Environmental Technology* 15 (1994) 917-929.

Costa R.C.C., F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, R.M. Lago, Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008) 131-139

Cuzzola A., M. Bernini, P. Salvadori, A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 231-237.

da Costa Ferreira Ramalho P. A., Tesis Degradation of dyes with microorganisms, Studies with ascomycete yeasts, Braga, 2005

Dantas T.L.P., V.P. Mendonca, H.J. Jose, A.E. Rodrigues, R.F.P.M. Moreira, Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 77-82.

De Laat J., G. Truong Le, B. 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 (2004) 715-723.

de Tacconi N. R., K. Rajeshwar, R. O. Lezna, Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3046-3062.

Donia A.M., A.A. Atia, W.A. Al-amrani, A.M. El-Nahas, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *Journal of Hazardous Materials.*, 161 (2009) 1544-1550.

Doumic L.I., P.M. Haure, M.C. Cassanello, M.A. Ayude, Efficient removal of Orange G using Prussian Blue nanoparticles supported over alumina, *Catalysis Today*, 240 (2015) 67-72.

Doumic L.I., P.M. Haure, M.C. Cassanello, M.A. Ayude, Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation, *Applied Catalysis B-Environmental*, 142-143 (2013) 214-221.

Du Y., M. Zhou, L. Lei, Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system, *Water Research*, 41 (2007) 1121-1133.

Duarte F., F.J. Maldonado-Hódar, Luis M. Madeira, Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011) 109-115.

Duarte F., F. J. M. Hodar, L. M. Madeira, Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 9218-9226.

Duarte F., F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129 (2013) 264-272.

Duesterberg C. K., W. J. Cooper, T. D. Waite, Fenton-Mediated Oxidation in the presence and absence of oxygen, *Environmental Science And Technology*, 39 (2005) 5052-5058.

Empa, OCDE Guideline for Testing of Chemicals. Section 3: Degradation and Accumulation, Adopted by the Council on 17th July 1992, Zahn-Wellens/EMPA test, in, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, 1992.

Farah M., C. Billing, C. W. Dikio, A. N. Dibofori-Orji, O. O. Oyedeji, D. Wankasi, F. M. Mtunzi, E. D. Dikio, Synthesis of Prussian Blue and its electrochemical detection of hydrogen peroxide based on Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) modified glassy carbon electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 12132-12146.

Farooq M., A. Ramli, The Determination of Point Zero Charge (PZC) of Al O -MgO Mixed Oxides. 978-1-4577-1884-7/11/2011 IEEE.

Faust B.C., R. G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science and Technology*, 27 (1993) 2517-2522.

Feng J., X. Hu, P. L. Yue, Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study, *Environmental Science Technology*, 38 (2004) 5773-5778.

Feng F., Z. Xu, X. Li, W. You, Y. Zhen, Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 1657-1665.

Fiorito P.A., V.R. Goncales, E.A. Ponzio, S.I. Córdoba de Torresi, Synthesis, characterization and immobilization of Prussian blue nanoparticles. A potential tool for biosensing devices, *Chemical Communications*, 3 (2005) 366-368.

Fu J., G.Z. Kyzas, Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 1-7.

Gallard H., J. de Laat, B. Legube, Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par FeII/H₂O₂. Mecanismes reactionnels et modelisation, *New Journal of Chemistry*, 22 (1998) 263-268.

Génin J.M., C. Ruby, C. Upadhyay, Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougérite mineral, *Solid State Science*, 8 (2006) 1330-1343.

Georgi A., F.D. Kopinke, Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen

peroxide catalyzed by activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 9-18.

Gogate P.R., A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-55.

Gogate P. R., A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 553-597.

Gomes H. T., S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. Silva, J. L. Faria, Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation, *Catalysis Today*, 151 (2010) 153-158.

Gottlieb A., C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley, S. Forsythe, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation, *Journal of Biotechnology*, 101 (2003) 49-56.

Gournis D., C. Papachristodoulou, E. Maccallini, P. Rudolf, M.A. Karakassides, D.T. Karamanis, M. Sage, T.T.M. Palstra, J. Colomer, K.D. Papavasileiou, V.S. Melissas, N.H. Gangas, A two-dimensional magnetic hybrid material based on intercalation of a cationic Prussian blue analog in montmorillonite nanoclay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010) 393-401.

Guendy H.R., Treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of coagulation and adsorption techniques, *Journal of Applied Sciences Research*, 6(2010) 649-972.

Guinea E., F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P. L. Cabot, E. Brillas, Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 459-468.

Gupta V.K., B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye--Acid Blue 113, *Journal of Hazardous Materials.*, 186 (2011) 891-901.

Haag W.R, T. Mill, Direct and indirect photolysis of water soluble azo dyes: kinetic measurements and structure-activity relationships, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6 (1987) 359-369.

Hanna K., T. Kone, G. Medjahdi, Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 955-959.

Hanna K., T. Kone, C. Ruby, Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts, *Environmental Science Pollution Research*, 17 (2010) 124-134.

Hansen HCB, Environmental chemistry of iron(II)-iron(III). In: Rives V (ed) Layered double hydroxides: present and future. Nova Science, New York, 2001.

Hao O. J., H. Kim, P.C. Chiang, Decolorization of Wastewater, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30 (2000) 449-505.

Harrelkas F., A. Paulo, M. M. Alves, L. E. Khadir, O. Zahraa, M. N. Pons, F. P. van der Zee, Photocatalytic and combined anaerobic- photocatalytic treatment of textile dyes, Chemosphere, 72 (2008) 1816-1822.

Hasan D. B., Aziz A. R. A., Daud W. M. A. W., Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process, Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 298-307.

Hernández-Rodríguez M.J., C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, O.M. González-Díaz, D. Zerbani, J. Pérez Peña, Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 163-171

Hipps K. W., E. Dunkle, U. Mazur, Adsorption of Ferricyanide ion on alumina, Langmuir, 4 (1988) 463-469.

Hislop K.A., J.R. Bolton, The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System, Environmental Science And Technology, 33 (1999) 3119-3126.

Huang H.H., M.C. Lu, J.N.Chen, Catalytic Decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, Water Research, 35 (2001) 2291-2299.

Huang H. H., M. C. Lu, J. N. Chen, C. T. Lee, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons, Chemosphere, 51 (2003) 935-943.

Huang Y.H., S.T. Tsai, Y.F. Huang, C.Y. Chen, Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, Journal of Hazardous Materials, 140 (2007) 382-388.

Ignat'ev A.N., A.N. Pryakhin, V.V. Lunin, Mathematical simulation as a method to study the influence of oxygen, hydrogen peroxide, and phosphate and carbonate ions on the kinetics of ozone decomposition in aqueous solution, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 58 (2009) 1097-1105.

Inchaurredo N., J. Cechini, J. Font, P. Haure, Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions Applied Catalysis B: Environmental, 111/112 (2012) 641-648.

Inchaurredo N.S., P. Massa, R. Fenoglio, J. Font, P Haure, Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst, Chemical Engineering Journal, 198-199 (2012) 426-434.

Itaya K., N. Shoji, I. Uchida, Catalysis of the Reduction of Molecular Oxygen to Water at Prussian Blue Modified Electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 106 (1984) 3423-3429.

Ito A., M. Suenag, K. Ono, Mossbauer Study of Soluble Prussian Blue, Insoluble Prussian Blue, and Turnbull's Blue, *The Journal of Chemical Physics*, 48 (1968) 3597-3599.

Jeong J., J. Yoon, pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, 39 (2005) 2893-2900.

Jiang C., S. Pang, F. Ouyang, J. Ma, J. Jiang, A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 813-817.

Karyakin A.A., E. E. Karyakina, L. Gorton, The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide resuction studied using a wall-jet electrode with continuous flow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 456 (1998) 97-104.

Karyakin A.A., E. E. Karyakina, L. Gorton, On the mechanism of H₂O₂ reduction at Prussian Blue modified electrodes, *Electrochemistry Communications*, 1(1999)78-82.

Kelzer M.G., W.H. van Riemsdijk, F. A. M. de Haan, Johannes C. L. Meeussen, Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian blue) in contaminated soils, *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 1832-1838.

Khalil L. B., B. S Girgis, T. A. Tawfik, Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 (2001) 1132.

Kim T.H., C. Park, J. Yang, S. Kim, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (2004) 95-103.

Kimura M., I. Miyamoto, Discovery of the activated-carbon radical AC⁺ and the novel oxidation-reactions comprising the AC/AC⁺ cycle as a catalyst in an aqueous solution, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 67 (1994) 2357-2360.

Kitis, M., S.S. Kaplan, , E. Karakaya, , N.O. Yigit, , G. Civelekoglu, , Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice, *Chemosphere*, 66 (2007) 130–138.

Kitis, M., Kaplan, S.S., Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles, *Chemosphere* 68 (2007) 1846–1853.

Kolaczkowski S.T., P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas, D.B. McLurgh, Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 143-160

- Kone T., K. Hanna, M. Abdelmoula, C. Ruby, C. Carteret, Reductive transformation and mineralization of an azo dye by hydroxysulphate green rust preceding oxidation using H₂O₂ at neutral pH, *Chemosphere*, 75 (2009) 212-219
- Konstantinou I.K., T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- Kraft A., The Discovery And History Of Prussian Blue, *Bulletin for the History of Chemistry*, 33 (2008)
- Kuo W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research*, 26 (1992) 881-886.
- Kusic H., N. Koprivanac, I. Selanec, Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance, *Chemosphere* 65 (2006) 65–73.
- Kuznetsova E.V., E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, *Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 165-170.
- Kwan W.P., B. M. Voelker, Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 1467-1476.
- Kwan W.P., B. M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 1150-1158.
- Levec J., A. Pintar, Catalytic wet-air oxidation processes: A review, *Catalysis Today* 124 (2007) 172-184
- Liang X., Y. Zhong, S. Zhu, J. Zhu, P. Yuan, H. He, J. Zhang, The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 112-120.
- Liang X., Y. Zhong, H. Hea, P. Yuan, J. Zhu, S. Zhu, Z. Jiang, The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chemical Engineering Journal*, 191 (2012) 177-184.
- Lim H., J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica, *Chemical Communications*, 4 (2006) 463-465.
- Lin S.H., H.Y. Chan, H.G. Leu , Treatment of wastewater effluent from an industrial park for agricultural irrigation, *Desalination* 128 (2000) 257-267

- Lin S.S., M.D. Gurol, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications, *Environmental Science Technology*, 32 (1998) 1417-1423.
- Liou R.M., S.H. Chen, C.H. Huang, M.Y. Hung, J.S. Chang, C.L. Lai, Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of phenol with FeAC (iron-embedded activated carbon) catalysts. *Water Science Technol*, 61(2010) 1489-98.
- Lipczynska-Kochany E., G. Sprah, S. Harms, Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction, *Chemosphere*, 30 (1995) 9-20.
- Liu S. Q., S. Cheng, L. R. Feng, X. M. Wang, Z. G. Chen, Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids, *Journal of Hazardous Materials.*, 182 (2010) 665-671.
- Liu S.Q. , S. Cheng, Æ Li Luo, H.Y. Cheng, S.J. Wang, S. Lou, Degradation of dye rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent, *Environmental Chemical Letters*, 9 (2011) 31-35.
- Lopez A., G. Mascolo, A. Detomaso, G. Lovecchio, G. Villani, Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent, *Chemosphere*, 59 (2005) 397-403.
- Lucas M.S., J.A. PeResearch, Degradation of Reactive Black5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 622-629.
- Lucking F., H. Kçser, M. Jank, A. Ritter, Iron powder, graphite, and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-clorophenol with hydrogen peroxide in aqueous phase, *Water Research*, 32 (1998) 2607-2614.
- Ludi A., Prussian Blue, an Inorganic Evergreen, *Journal of Chemical Education*, 58 (1981) 1013.
- Machulek A.J., J.E.F. Moráles, C. Vautier-Gongo, C.A. Silverio, L.C. Friedrich, C.A.O. Nascimento, M. González, F.H. Quina, Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process, *Environmental Science and Technology*, 41 (2007) 8459-8463.
- Madaeni S.S., The application of membrane technology for water disinfection, *Water Research*, 33 (1999) 301-308.
- Mahamuni N.N., Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 990-1003.

Malato S., J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors *Catalysis Today*, 122 (2007) 137-149.

Malato S., P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.

Maletzky P., R. Bauer, The Photo-Fenton method - Degradation of nitrogen containing organic compounds, *Chemosphere*, 37 (1998) 899-909.

Mansilla H.D., C. Lizama, A. Gutarra, J. Rodríguez, Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, Programa CYTED, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Unidad de Actividad Química, (2001).

Martin B. S., C. G. William, G. Roy, Dyeing of textiles, Google Patents (WO 1998037270 A1), 1998.

Martínez N. S. S., Fernández J. F., Segura X. F., Ferrer A. S., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials B*, 101 (2003) 315-322.

Martins R. C., A. F. Rossi, R. M. Quinta-Ferreira, Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 716-721.

Massa P., F. Ivorra, P. Haure, R. Fenoglio, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 1068-1073.

Matta R., K. Hanna, S. Chiron, Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH, *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 442-446.

Meeussen J.C.L., M.G. Kelzer, W.H. van Riemsdijk, F.A.M. de Haan, Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions, *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 1832-1838.

Melero J. A., G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, M. I. Pariente, Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 131 (2007) 245-256.

Mesquita I., L. C. Matosa, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendesa, L. M. Madeira, Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 237-238 (2012) 30-37.

Mezohegyi G., F. P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon, *Journal of Environmental Management*, 102 (2012) 148-164.

- Minella M., G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hanna, Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155 (2014) 102-109.
- Molinari R., F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004) 1103-1114.
- Monteagudo J.M., A. Duraán, C. López-Almodóvar. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008) 46-55.
- Monteagudo J.M., A. Durán, M. Aguirre, I. San Martín, Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 702-709.
- Mortimer R. J., D. R. Rosseinsk, Iron Hexacyanoferrate Films : Spectroelectrochemical Distinct ion and Electrodeposition Sequence of 'Soluble' (K⁺-containing) and 'Insoluble' (K⁺-free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching, *Journal of The Chemical Society-Dalton Transaction*, (1984) 2059-2061.
- Moscone D., D. D'Ottavi, D. Compagnone, G. Palleschi, Construction and analytical characterization of Prussian blue-based carbon paste electrodes and their assembly as oxidase enzyme sensors, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 2529-2535.
- Moulijn, J., Stankewicz, A., Kapteijn, F., *Chemistry for sustainable development*, 11 (2003) 3-9.
- Muruganandham M., R.P.S. Suri, S. Jafari, M. Sillanpää, G.J. Lee, J.J. Wu, M. Swaminathan, Recent developments in homogeneous Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2014, Hindawi Publishing Corporation, 2014
- Navalon S., A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, heterogeneous fenton catalysts based on activated carbon and related materials, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1712-1730.
- Neyens E., J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials.*, 98 (2003) 33-50.
- Nogueira R.F.P., M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, 66 (2005) 86-91.
- Nowack B., Environmental chemistry of phosphonates, *Water Research*, 37 (2003) 2533-2546.

Ntampegliotis K., A. Riga, V. Karayannis, V. Bontozoglou, G. Papapolymerou, Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 75-84.

OECD, Oecd guidelines for the testing of chemicals in Test No. 302B: Inherent

Oliveira L.C.A, C.N. Silva, M.I. Yoshida, R.M. Lago, The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition, *Carbon*, 42 (2004) 2279-2284.

Oller I., S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review, *Science of The Total Environment* 409 (2011) 4141-4166.

Ormerod A.D., A.A. Shah, H. Li, N.B. Benjamin, G.P. Ferguson, C. Leifert, An observational prospective study of topical acidified nitrite for killing methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in contaminated wounds, *BMC Research Notes*, 4 (2011) 458.

Ortiz de la Plata G.B., O. M. Alfano, A.E. Cassano, Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 1-13.

Pandey P.C., A.K. Pandey, Tetrahydrofuran hydroperoxide mediated synthesis of Prussian blue nanoparticles: a study of their electrocatalytic activity and intrinsic peroxidase-like behavior, *Electrochimica Acta*, 125 (2014) 465-472.

Parida K.M., A.C. Pradhan, Fe/meso-Al₂O₃: an efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 8310-8318.

Pearce J., Studies of any toxicological effects of Prussian blue compounds in mammals--a review, *Food and Chemical Toxicology*, 32 (1994) 577-582.

Pereira M.C., L.C.A. Oliveira, E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals*, 47 (2012) 285-302.

Pham A.L.T., C. Lee, F. M. Doyle, D. L. Sedlak, A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values, *Environmental Science and Technology*, 43 (2009) 8930-8935.

Pignatello J., Dark and photoassisted Fe³⁺ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science And Technology*, 26 (1992) 944-951.

Pignatello J. J., E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1 (2007) 1-84.

Pouran S. R., A.A.A. Raman, W. M. A. W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *Journal of Cleaner Production*, 64 (2014) 24-35

Poyatos J. M., M. M. Muño, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water, Air and Soil Pollution*, 205 (2010) 187-204.

Prasad J., J. Tardio J., Jani H., Bhargava S. K., Akolekar D. B., Grocott S. C., Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produced during oil shale refining, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 589-594

Prieto-Rodríguez L., I. Oller, A. Zapata, A. Agüera, S. Malato, Hydrogen peroxide automatic dosing based on dissolved oxygen concentration during solar photo-Fenton, *Catalysis Today*, 161 (2011) 247-254.

Prigione V., V. Tigini, C. Pezzella, A. Anastasi, G. Sannia, G. C. Varese, Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption, *Water Research*, 42 (2008) 2911-2920.

R Core Team, R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2012

Rahman M.M., S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A.M. Aisiri, Nanomaterials (Chapter 3: Iron Oxide Nanoparticles), InTech, 2011

Ramirez J.H., C.A. Costa, L.M. Madeira, Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 68-76.

Ramirez J.H., C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 44-56.

Ramirez J.H., F. J. Maldonado-Hodar, A. F. Perez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C. A. Costa, L. M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 312-323.

Ramirez H., F.M. Duarte, F.G. Martins, C.A. Costa, L.M. Madeira, Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009) 394-404.

- Reguera E., J. Fernández-Bertrán, A. Dago, C. Díaz, Mössbauer Spectroscopic study of Prussian blue from different provenances, *Hyperfine Interactions*, 73 (1992) 295-308.
- Reguera E., J. Fernández-Bertrán, J. Balmaseda, The existence of ferrous ferricyanide, *Transition Metal Chemistry*, 24 (1999) 648-654.
- Rey A., M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodríguez, Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 8166-8174.
- Rey A., M. Faraldos, J. A. Casas, J. A. Zazo, A. Bahamonde, J. J. Rodríguez, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 69-77.
- Riga A., K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination*, 211 (2007) 72-86.
- Robin M.B., P. Day, H.J. Emeléus, A.G. Sharpe, Mixed Valence Chemistry - A Survey and Classification, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 10 (1967) 247-422.
- Robinson T., G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- Rodrigues C.S.D., L.M. Madeira, R.A.R. Boaventura, Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 987-994.
- Rodrigues C.S.D., L.M. Madeira, R.A.R. Boaventura, Optimization and Economic Analysis of Textile Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process under Artificial and Simulated Solar Radiation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 13313-13324.
- Rodríguez A., G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. Mestanza, J. Garcia, Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 498-505.
- Rodríguez E.M., B. Núñez, G. Fernández, F. J. Beltrán. Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 214-222.
- Rosseinsky D.R., L. Glasser, H. D. B. Jenkins, Thermodynamic Clarification of the Curious Ferric/Potassium Ion Exchange Accompanying the Electrochromic Redox Reactions of Prussian Blue, Iron(III) Hexacyanoferrate(II), *Journal of The American Chemical Society*, 126 (2004) 10472-10477.

Ruowen F., H. Zeng, Y. Lu, The reduction of Pt(IV) with activated carbon fibers -an XPS study, *Carbon*, 33 (1995) 657-661.

Rusevova K., F.D. Kopinke, A. Georgi, Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance, *Journal of Hazardous Materials*, 241- 242 (2012) 433-440.

Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, The use of iron in Advanced Oxidation Processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1 (1996) 18-26.

Safarzadeh-Amiri A., J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research* ,31 (1997) 787-798.

Salleh M.A.M., D.K. Mahmoud, W.A.W. Abdul Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280 (2011) 1-13.

Samain L., F. Grandjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, D. Strivay, Relationship between the synthesis of Prussian Blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers, 117 (2013) 9693-9712.

Santos V.P., M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 736-742.

Santos-Juanes L., J. L.García Sánchez, J. L. Casas López, I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez Pérez, Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (2011) 316-323.

Sarria V., S. Parra, N. Adler, P. Péringier, N. Benitez, C. Pulgarin, Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catalysis Today*, 76 (2002) 301-315.

Sauer T., G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (2002) 147-54.

Sawyer C., P. McCarty, G. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill Education, 2003.

Schecher W.D., D.C. McAvoy, MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.6 for Windows, in, *Environmental Research Software*, Hallowell, Maine, United States, 2007.

Scholz F., D. Schwudke, R. Stösser, J. Boháček, The interaction of Prussian blue and dissolved hexacyanoferrate ions with goethite (α -FeOOH) studied to assess the chemical stability and physical mobility of Prussian blue in soils, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49 (2001) 245-254.

Scott J., D. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, *Environmental Progress*, 14 (1995) 88-102.

Seals R.R., E. Ripple jr, Effect of pH on protein-binding of Orange G and Amido Black dyes, *Journal of dairy science*, 49 (1966).617-620.

Shah M., Effective Treatment systems for azo dye degradation, a joint venture between physico-chemical and microbiological process, *International Journal of Environmental Bioremediation and Biodegradation*, 2 (2014) 231-242

Smith R.M., A.E. Martell, NIST Critically selected stability constants of metal complexes database, Version 8.0 for Windows, Texas AandM University, United States, 2004.

Snoeyink V., S. Summers, Adsorption Science and Technology, in Proc. of the Second Pacific Basin Conf. on Adsorption Science and Technology, Brisbane, Australia, 2000.

Soares P., T.C.V. Silva, D. Manenti, S.A.G.U. Souza, R.R. Boaventura, V.P. Vilar, Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 932-945.

Song R.Y.Z., B.Y.Y. Chai, J.W.P. Fu, Multilayer structured amperometric immunosensor based on gold nanoparticles and Prussian blue nanoparticles/nanocomposite functionalized interface, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1778-1784.

Soon A.N., B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269 (2011) 1-16.

Spuhler D., J. Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, The effect of Fe^{2+} , Fe_{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 126-141.

Stylidi M., D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 271-86.

Sun H., L. Cao, L. Lu, Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants, *Nano Research*, 4 (2011) 550-562.

Sun J., S. Sun, G. Wang, L. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 647-652.

Sun S., C. Li, J. Sun, S. Shi, M. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1052-1057.

- Sun Y., J.J. Pignatello, Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40 (1992) 322-327.
- Torrades F., M. Pérez, H.D.Mansilla, J. Pera, Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere*, 53 (2003) 1211-1220.
- Trueba M., S.P. Trasatti. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2005) 3393-3403.
- Utset B., J. Garcia, J. Casado, X. Domenech, J. Peral, Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, 41 (2000) 1187-1192.
- van der Zee F. P., Anaerobic azo dye reduction, Tesis doctoral Universidad de Wageningen, Holanda, 2002.
- van der Zee F. P., Removal of dyes from textile-processing wastewaters, DEQ Seminario, 2004.
- van der Zee F. P., S. Villaverde, Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes, A short review of bioreactor studies, *Water Research*, 39 (2005) 1425-1440.
- Vandevivere P.C., R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72 (1998) 289-302.
- Vedrenne M., R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia, B.A. Frontana-Uribe, M. Hernandez-Esparza, J.M. de Andrés, A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters, *Journal of Hazardous Materials*, 243 (2012) 292- 301.
- Verma A.K., R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 93 (2012) 154-168.
- Vieira A.P., S.A.A. Santana, C.W.B. Bezerra, H.A.S. Silva, J.A.P. Chaves, J.C.P. de Melo, E.C. da Silva Filho, C. Airoidi, Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009)
- Vincze L., S. Papp, Individual quantum yields of $Fe^{3+}OX_n^{2-}H_m^+$ complexes in aqueous acidic solutions ($OX^{2-} \equiv C_2O_4^{2-}$, $n = 1 - 3$, $m = 0,1$), *Journal of Photochemistry* 36 (1987) 289-296.
- Walker G.M., Weatherley L.R., Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research*, 31 (1997) 2093-2101.

- Wang H., Y. Huang, Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 191 (2011) 163-169.
- Wilhelmy R.B., R.C. Patel, E. Matijevici, thermodynamics and kinetics of aqueous ferric phosphate complex formation, *Inorganic Chemistry*, 24 (1985) 3290-3297.
- Wojdel J. C., S.T. Bromley, Band gap variation in Prussian blue via cation-induced structural distortion, *The Journal of Physical Chemistry*, 110 (2006) 24294-24298.
- Wu Y., S. Zhou, K. Zheng, X. Ye, F. Qin, Mathematical model analysis of Fenton oxidation of landfill leachate, *Waste Management*, 31 (2011) 468-474.
- Wu Y., M. Passananti, M. Brigante, W. Dong, G. Mailhot, Fe(III)-EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound, *Environmental Science Pollution Research*, 21 (2014) 12154-12162.
- Xia M., M. Long, Y. Yang, C. Chen, W. Cai, B. Zhou, A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 (2011) 118-125.
- Xidis, A., V.D. Neff, On The electronic conduction in dry thin films of Prussian blue, Prussian yellow, and everitt's salt, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 3637-3642.
- Xu P., G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C.L., Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment*, 424 (2012) 1-10.
- Xu X.R., H.B. Li, W.H. Wang, J.D. Gu, Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere*, 57 (2004) 595-600.
- Xue X., K. Hanna, N. Deng, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 407-414.
- Yamal-Turbay E., M. Graells, M. Pérez-Moya, Systematic assessment of the influence of hydrogen peroxide dosage on caffeine degradation by the photo-Fenton process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 4770-4778.
- Yeddou A.R., B.N. Nadjemi, F. Halet, A. Ould-Dris, R. Capart, Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 32 -39.
- Zakaria M.B., M. Hu, N. Hayashi, Y. Tsujimoto, S. Ishihara, M. Imura, N. Suzuki, Y.Y. Huang, Y. Sakka, K. Ariga, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi. Thermal conversion of hollow Prussian blue nanoparticles into nanoporous iron oxides with crystallized hematite phase, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014 (2014) 1137-1141.

Zazo J.A., G. Pliego, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Intensification of the Fenton process by increasing the temperature, *Industrial and Engineering Chemistry*, 50 (2011) 866-870.

Zboril R., L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma, Iron(III) oxide nanoparticles in the thermally induced oxidative decomposition of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, *Crystal Growth and Design*, 4 (2004) 1317-1325.

Zehavi, D., J. Rabani, The oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals, A pulse radiolytic investigation, *Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972) 312-319.

Zepp R.G., B.C. Faust, J. Holgné, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction, *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 313-319.

Zhang H., H.J. Choi, C. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 166-174.

Zhang X.Q., S.W. Gong, Y. Zhang, T. Yang, C.Y. Wang, N. Gu, Prussian blue modified iron oxide magnetic nanoparticles and their high peroxidase-like activity, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5110-5116.

Zollinger H., *Color Chemistry-Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publishers, New York, 1991.

Zuo Y., J. Hoigne, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 1014-1022.

PUBLICACIONES

Publicaciones en Revistas Periódicas

1. "Efficient removal of Orange G using Prussian Blue nanoparticles supported over alumina" (2015) Lucila Doumic, Gabriel Salierno, Miryan Cassanello, Patricia Haure, Alejandra Ayude. *Catalysis Today*, 240, 67-72.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.064>.
2. "Prussian blue onto activated carbon as a catalyst for heterogeneous fenton-like processes."(2013) Lucila I. Doumic, Gabriel Salierno, Miryan C. Cassanello, Patricia M. Haure, María A. Ayude. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. ISSN: 2010-0221. 4 (5), 295-300. DOI:10.7763/IJCEA.2013.V4.313
3. "Mineralization and Efficiency in the Homogeneous Fenton Orange G Oxidation." (2013) Lucila Doumic, Patricia Haure, Miryan Cassanello, Alejandra Ayude. *Applied Catalysis B: Environmental*. ISSN: 0926-3373. 142–143, 214–221.

Publicación en proceso de evaluación

"Enhancement of a Solar Photo-Fenton Reaction by using Ferrioxalate Complexes for the Treatment of a Synthetic Cotton-Textile Dyeing Wastewater" Lucila I. Doumic, Petrick A. Soares, María A. Ayude, Miryan Cassanello, Rui A.R. Boaventura, Vítor J. P. Vilar. En proceso de evaluación para su publicación en la revista internacional *Chemical Engineering Journal*.

Publicaciones en Actas de Congresos con arbitraje

1. "Fenton-like oxidation of Orange G by supported Prussian Blue nanoparticles." L. Doumic, G. Salierno, C. Ramos, M. Cassanello, P. Haure, M.A. Ayude, 9th international symposium on Catalysis in Multiphase Reactors (CAMURE-9) Lyon, Francia, Diciembre 2014
2. "Process Intensification of a Solar Photo-Fenton Reaction Through the Use of Ferrioxalate Complexes for the Treatment of a Cotton-Textile Dyeing Wastewater." L. Doumic, P. Soares, M. A. Ayude, M. Cassanello, R. Boaventura, V. Vilar, 12th International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR 2014), Porto, Portugal, Septiembre 2014.
3. "Efficient removal of Orange G using nano- $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ". L. Doumic, G. Salierno, M. Cassanello, P. Haure, M. Ayude, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3), Almería, España, Octubre 2013.
4. "Prussian blue onto activated carbon as a catalyst for heterogeneous fenton-like processes." Lucila I. Doumic, Gabriel Salierno, Miryan C. Cassanello, Patricia M. Haure, María A. Ayude, 4th International Conference on Chemical Engineering and Applications (CCEA), Paris, Francia, Octubre 2013.
5. "Eliminación de un contaminante modelo en medio acuoso mediante el proceso Fenton utilizando un catalizador de nanopartículas de azul de Prusia soportadas sobre alumina", Lucila Doumic, Gabriel Salierno, Miryan Cassanello, Patricia Haure, María Alejandra Ayude, XVIII Congreso Argentino de Catálisis (CAC). San Luis, Argentina, Noviembre 2013.
6. "Síntesis de nanopartículas de azul de Prusia sobre carbón activado para la oxidación fenton de Orange G.", L. I. Doumic, G. Salierno, M.A. Ayude, P. M. Haure, M. C. Cassanello, XXIX Congreso Argentino de Química, Mar del Plata, Argentina, Octubre 2012

7. "Orange G Fenton oxidation over carbon supported ferrous catalysts." L. I. Doumic, G. Salierno, M.A. Ayude, M.C. Cassanello, P.M. Haure. 22nd Internacional Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22). Maastricht, The Netherlands, Septiembre 2012.
8. "Cinética de la oxidación Fenton de Orange G." L. I. Doumic, M.A. Ayude, P.M. Haure, M.C. Cassanello. Argentina y Ambiente 2012. Mar del Plata, Argentina, Mayo 2012.
9. "Catalizadores de $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ soportados sobre carbón activado para la oxidación Fenton de Orange G." L. I. Doumic, G. Salierno, M.A. Ayude, M.C. Cassanello, P.M. Haure. Argentina y Ambiente 2012. Mar del Plata, Argentina, Mayo 2012.
10. "Oxidant Efficiency in the Degradation of Orange G by Fenton Oxidation." L. I. Doumic, M.C. Cassanello, M.A. Ayude, P.M. Haure. VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (VI EPOA). Río de Janeiro, Brasil. Octubre 2011.
11. "Degradation of Orange G Dye by an Advanced Oxidation Process." L. I. Doumic, M.C. Cassanello, M.A. Ayude, P.M. Haure. Catalysis in Multiphase Reactors CAMURE-8, International Symposium on Multifunctional Reactors ISMR-7. Naantali, Finlandia. Mayo 2011.
12. "Degradation of Methylene Blue and Orange G by Advanced Oxidation Processes ." L. I. Doumic, M. C. Cassanello, M.A. Ayude, P. M. Haure. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química .VI CAIQ 2010. Mar del Plata, Argentina. Septiembre 2010.