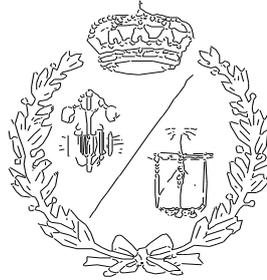


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN Y
MINERALIZACIÓN DE BISFENOL A
(BPA) MEDIANTE EL PROCESO DE
OXIDACIÓN FENTON**

**(Study of the degradation and
mineralization of Bisphenol A (BPA) by
Fenton oxidation)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Autor: Rubén Cueto Cipitria
Septiembre - 2012**

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. PLANTEAMIENTO..... | 3 |
| 1.1 Introducción..... | 4 |
| 1.1.1 Residuos sólidos urbanos (R.S.U.). Problemática ambiental..... | 4 |
| 1.1.2 Problemática asociada a lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos..... | 6 |
| 1.1.3 El Bisfenol A (BPA)..... | 8 |
| 1.2 Alternativas de tratamiento..... | 15 |
| 1.2.1 Tratamientos convencionales..... | 15 |
| 1.2.2 Procesos de oxidación avanzada..... | 20 |
| 1.2.3 El proceso de oxidación Fenton..... | 24 |
| | |
| 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS..... | 26 |
| 2.1 Tratamiento de Bisfenol A mediante procesos de oxidación avanzada. Estado actual..... | 27 |
| 2.2 Objetivo y tareas de trabajo..... | 35 |
| | |
| 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 36 |
| 3.1 Descripción del proceso experimental Fenton..... | 37 |
| 3.1.1 Reactivos..... | 37 |
| 3.1.2 Equipo experimental..... | 38 |
| 3.1.3 Metodología experimental..... | 39 |
| 3.2 Descripción del proceso experimental de extracción líquido-líquido..... | 42 |
| 3.2.1 Reactivos..... | 42 |
| 3.2.2 Equipo experimental..... | 42 |
| 3.2.3 Metodología experimental | 42 |
| 3.3 Métodos analíticos..... | 44 |
| 3.3.1 Medida de pH..... | 44 |
| 3.3.2 Determinación del peróxido de hidrógeno residual, H ₂ O ₂ | 44 |
| 3.3.3 Determinación de la demanda química de oxígeno, DQO..... | 46 |
| 3.3.4 Análisis del carbono orgánico total, COT..... | 48 |
| 3.3.5 Método de análisis por cromatografía iónica..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.6 Método de análisis por cromatografía líquida de alta resolución, HPLC..... | 52 |
| 3.3.7 Método de análisis por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas ,GC-MS..... | 54 |
| 4. RESULTADOS..... | 56 |
| 4.1 Estudio de la influencia de la concentración inicial de hierro..... | 59 |
| 4.2 Estudio de la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno..... | 66 |
| 4.3 Degradación de bisfenol A con el tiempo de oxidación Fenton..... | 71 |
| 4.4 Influencia de la presencia de cloruros..... | 73 |
| 4.5 Influencia de otras variables (Temperatura y dosificación del peróxido de hidrógeno)..... | 77 |
| 4.6 Identificación y cuantificación de ácidos orgánicos..... | 80 |
| 4.7 Identificación de compuestos intermedios..... | 84 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 89 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 92 |
| 7. ANEXOS..... | 98 |
| Anexo I. Resultados Fenton..... | 99 |

1. PLANTEAMIENTO

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 Residuos Sólidos Urbanos (R.S.U.). Problema ambiental

El hombre ha aprovechado los recursos que le ha proporcionado la naturaleza desde tiempos inmemoriales, pero la gran mayoría de las veces ese aprovechamiento ha traído consigo una producción de residuos. Con el avance de los años esos residuos han ido aumentando y también han variado en composición, dando lugar a los residuos sólidos urbanos, que según la Ley 10/1998, de Residuos, son "los generados en los domicilios particulares, comercios oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades". Estos residuos sólidos urbanos son en parte reaprovechados, pero por desgracia no todo el volumen producido sufre la misma suerte, de manera que se han creado lugares alejados de los núcleos de población donde se almacenan en grandes cantidades, los vertederos (www.boe.es; www.uned.es).

La problemática ambiental relacionada directamente con el manejo de los residuos sólidos, afecta al hombre y a su entorno de diferentes maneras, especialmente en los sectores:

- Higiénico-sanitario: La acumulación de los residuos en lugares sin las debidas garantías puede suponer focos de infección y de aparición de roedores e insectos, pudiendo dar lugar a contaminación bacteriana y, como consecuencia, pudiendo suponer riesgos para la salud pública.
- Económico-financiero: La recogida, transporte, gestión y tratamiento exige una inversión en plantas y equipos, y también en la descontaminación y restauración del medio ambiente.
- Social: La generación de residuos a parte de afectar a la salud y la calidad de vida, afecta socialmente, ya que nadie desea tener un centro de tratamiento de residuos cerca de su casa.

- Medioambiental: Al verter los residuos estamos contaminando el medio receptor, ya sea de manera directa por contacto con sustancias tóxicas o bien de manera indirecta cuando llueve, ya que esas sustancias pueden filtrarse dando lugar a los lixiviados (enviaseo.gov.co).

El grupo de residuos sólidos urbanos engloba una serie de productos clasificados en materia orgánica, vidrio, papel y cartón, y envases (plásticos, metales y madera). En Cantabria se estima que más de la mitad de los residuos corresponden a materia orgánica (59,7%), seguido por papel y cartón (17,3%), envases (14,8%) y vidrio (8,2%) (Punto Focal de Residuos de Cantabria: pfr.medioambientecantabria.com).

La generación de residuos ha sufrido un descenso en los últimos años, tras un aumento muy rápido que dio lugar a un máximo entre 2000 y 2003. En comparación con la UE-27, España se situaba muy por encima de la media, más de 150 kg/hab/año por encima de esa media, pero esa tendencia ha cambiado, ya que en el periodo 2000-2009 nuestro país ha sido el segundo que más ha disminuido la generación de residuos urbanos, concretamente un 17,4%. Pese a esa positiva reducción seguimos estando por encima de la media europea, 513 kg/hab/año UE-27 frente a 547 kg/hab/año España (www.sostenibilidad-es.org) (Figura 1.1).

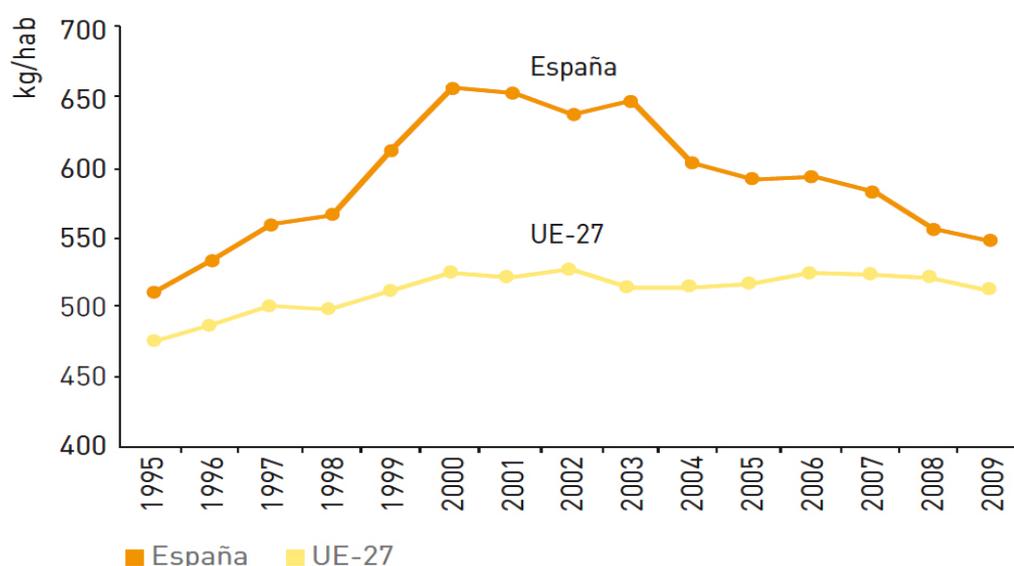


Figura 1.1. Evolución de la generación de residuos urbanos en España y la UE-27 (kg/hab). 1995-2009. (www.sostenibilidad-es.org)

En cuanto a Cantabria la tendencia es distinta, se alcanzó un máximo en 2007 con un valor de unos 650 kg/hab/año, y reduciéndose desde entonces hasta 615 kg/hab/año (2010). Los datos más positivos son los que muestran el tipo de tratamiento que sufren esos residuos sólidos urbanos en nuestra Comunidad Autónoma. Las alternativas al almacenamiento en vertederos son la valorización energética, el compostaje y el reciclado. Las cantidades destinadas a compostaje y reciclado son inferiores a la media nacional, pero en cuanto a valorización energética Cantabria se encuentra muy por encima tanto de la media como del objetivo del Plan Nacional de Residuos Urbanos (PNRU), 34% alcanzado frente al 17,7% planteado (pfr.medioambientecantabria.com).

Lo que se ha observado es que la composición de los residuos varían ampliamente según varios factores: poder adquisitivo, desarrollo del país y lugar de residencia. Cuanto mayor es el poder adquisitivo, más desarrollado es el país o más cerca de una ciudad se vive menor es la fracción orgánica en los residuos, aumentando considerablemente la fracción de plástico, vidrio o papel y cartón. Esto permite asegurar que haciendo un análisis de los residuos podremos conocer la realidad social de los países, ciudades y hombres.

1.1.2 Problemática asociada a lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos

Los lixiviados son unos de los aspectos más importantes en la gestión integral de un vertedero de residuos sólidos urbanos. Los lixiviados se forman cuando se filtran líquidos, que están en los residuos o agua de lluvia, a través de los materiales en descomposición. Este líquido lo que hace es arrastrar o disolver sustancias, concretamente suelen ser los ácidos orgánicos (acético, fórmico, láctico) que disuelven metales que hay en los residuos y los arrastran (Kurniawan et al. 2006).

El aspecto de los lixiviados es negro, posee un olor fuerte y penetrante, y si se encuentra estancado suele tener una capa superior de espuma. Las

características de los lixiviados varían mucho dependiendo del tipo de residuo, la edad del vertedero, el tipo de suelo, las precipitaciones... pero todos tienen algo en común, un alto nivel de carga orgánica, DQO y DBO, su principal factor contaminante. Además de estos dos parámetros también se miden otros como COT, pH, sólidos totales, metales pesados (Fe, Cd, Ni, Pb...), componentes inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , N-NH_3 ...), dureza, fosfatos...(Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Caracterización físico-química de los lixiviados de vertedero (Tchobanoglous et al. 1996).

| Parámetro | Vertedero joven (< 2 años) | Vertedero maduro (> 10 años) |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| pH | | |
| DBO ₅ (mg/L) | 2000-30000 | 100-200 |
| SST (mg/L) | 200-2000 | 100-400 |
| DQO (mg/L) | 3000-60000 | 100-500 |
| COT (mg/L) | 1500-20000 | 80-160 |
| Dureza (CaCO_3 mg/L) | 300-10000 | 200-500 |
| N-NH_4^+ (mg/L) | 100-800 | 20-40 |
| Cl^- (mg/L) | 200-3000 | 100-400 |
| NO_3^- (mg/L) | 5-40 | 5-10 |
| PO_4^{3-} (mg/L) | 4-80 | 4-8 |
| SO_4^{2-} (mg/L) | 50-1000 | 20-50 |
| Fe Total (mg/L) | 50-1200 | 20-200 |

Estos lixiviados se deben recoger de manera periódica, ya que son una fuente de contaminación para las aguas superficiales, subterráneas y el suelo del entorno. Los problemas son que hay que recoger todo el lixiviado producido para su posterior tratamiento y almacenarlo en tanques especiales, que el tratamiento al que se deben someter es caro y que tras el tratamiento se deben cumplir los límites de vertido legal para R.S.U.

La solución medioambientalmente correcta es tratar los lixiviados antes de su eliminación, siendo tratamientos muy parecidos a los que se realizan a las aguas residuales. El tratamiento debe ser ligeramente alterado porque los lixiviados tienen una carga orgánica superior a la de las aguas residuales. Además en algunos lixiviados de vertederos se han encontrado ciertos contaminantes que no son biodegradables, llamados refractarios, y por tanto habría que utilizar métodos avanzados para su eliminación. Dentro de los compuestos refractarios que se han encontrado en los lixiviados hay algunos xenobióticos como el tolueno, xileno, fenoles, cresoles, pesticidas o bisfenol A (Yamamoto et al. 2001; Coors et al. 2003; Slack et al. 2005; Renou et al. 2008; Flint et al. 2012).

1.1.3 El Bisfenol A (BPA)

El bisfenol A (BPA) es el nombre común que se utiliza para nombrar al 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol (Figura 1.2). Fue sintetizado por primera vez por el químico ruso Aleksandr P. Dianin y se obtiene mediante la combinación de dos moles de fenol con uno de acetona.

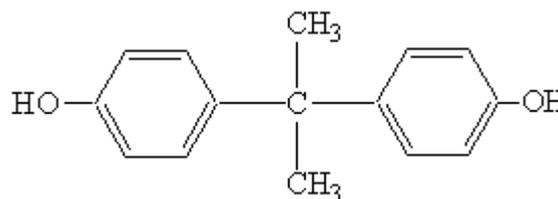


Figura 1.2. Estructura del BPA

El bisfenol A se sintetiza mediante dos métodos distintos. El primero de ellos consiste en condensar el fenol con acetona en condiciones de bajo pH y alta temperatura, y en presencia de catalizadores y promotores catalíticos. El bisfenol A crudo es entonces purificado mediante tecnologías de destilación y finalmente ese producto purificado se filtra y se seca. El segundo método es muy similar, pero utiliza diferentes catalizadores y tecnologías de purificación, lo cual produce menos cantidad de residuos. El BPA secado (producido por ambos métodos) se encuentra en forma de pellets, copos o cristales. El bisfenol A puede ser liberado de manera

inadvertida como emisiones de polvo durante el procesado, manejo y transporte (Staples et al. 1998).

Más del 99% del bisfenol A producido es utilizado como aditivo en la producción de resinas epoxi y polisulfonadas, policarbonatos o retardantes de llama debido a su poder antioxidante y estabilizante. Los productos finales son adhesivos, revestimientos protectores, pinturas en polvo, lentes de automoción, protectores de congelación en ventanas, materiales de construcción, para encapsular componentes electrónicos y para muchos tipos de envases (Staples et al. 1998; Chiang et al. 2004; Torres et al. 2008).

Cuando el bisfenol A es fundido a altas temperaturas durante su síntesis (punto de fusión = 150-155°C) se libera al medio ambiente en forma de partículas o disuelto en agua. Se ha comprobado además que la solubilidad del bisfenol A en agua es de 120-300 mg/L, y que es mayor si el pH es alcalino, debido al valor de la constante de disociación (Staples et al, 1998). La tabla 1.2 muestra las propiedades físicas del bisfenol A:

Tabla 1.2. *Propiedades físicas del BPA(Staples et al. 1998)*

| Parámetro | Valor |
|---------------------|--|
| Peso molecular | 228 g/mol |
| Fórmula | C ₁₅ H ₁₆ O ₂ |
| Densidad | 1,20 g/cm ³ |
| Punto de ebullición | 398°C (760 mm Hg) |
| Punto de fusión | 157°C |
| Solubilidad en agua | 120-300 mg/L |

El bisfenol A es un compuesto químico que se encuentra dentro del grupo de los disruptores endocrinos, que se definen como sustancias químicas de muy distinto origen, estructura y uso. Se trata de sustancias exógenas al cuerpo humano, naturales o sintéticas, que interfieren con la producción, liberación, transporte, metabolismo, unión, acción biológica o

eliminación de las hormonas responsables del mantenimiento de la homeostasis y regulación del desarrollo (COM, 706).

Tras llevar a cabo una exhaustiva labor de investigación, se ha llegado al consenso de que existen 60 sustancias que actúan como disruptores endocrinos, estando el bisfenol A enmarcado en los llamados xenobióticos estrogénicos. Llama especialmente la atención que estas sustancias hayan sido empleadas de manera masiva y en cosas tan cotidianas como plaguicidas, detergentes, textil, cosméticos... (Ruíz, 2010).

Lo preocupante es que estos compuestos no parece que sean especialmente peligrosos, ya que en los ensayos de toxicidad no presentan características muy llamativas. Además, como presentan gran estabilidad son muy adecuados para ser utilizados en gran cantidad, sin tener un gran control medioambiental. De ahí que su control haya sido tan complejo, desvelando resultados ciertamente sorprendentes tales como su intervención en la morfogénesis del aparato reproductor masculino y femenino, produciendo sutiles cambios que a veces no se ven reflejados hasta la edad adulta. Además de todo esto, los disruptores endocrinos son complicados de estudiar por su peculiar forma de toxicidad (www.ehu.es):

- El momento de la exposición es decisivo para determinar el carácter, la gravedad y la evolución posterior del efecto. Si actúan en un periodo crítico, como suelen ser las edades tempranas, pueden causar daños irreversibles.
- Los efectos no tienen que ser patentes al momento de la exposición, pueden manifestarse años más tarde o incluso en la descendencia del individuo expuesto.
- No existe un umbral de concentración preciso para el desarrollo del efecto toxicológico, y esa concentración es muy inferior a la cual otros tipos de tóxicos muestran sus efectos.
- Hay total disparidad en cuanto a la acción conjunta de varios disruptores, ya que pueden ser sinérgicos, antagónicos o aditivos.

Algunos disruptores son conocidos por su habilidad de acumulación y persistencia en las cadenas tróficas, y otros aunque no se acumulen tienen una presencia en el entorno, por lo que nuestra exposición está asegurada. La forma de entrada en nuestro organismo puede ser la exposición ambiental y también mediante la dieta, ya que consumimos muchos alimentos que han sido tratados con pesticidas, por los productos de origen animal y por el consumo de agua, vehículo de gran cantidad de contaminantes. A parte de estas vías más comunes, hay otras como los cosméticos, los fármacos, los detergentes o la utilización de plásticos. Todas estas fuentes lo que hacen es dificultar en gran medida el control y la aplicación de medidas preventivas (Ruíz, 2010).

Tras ver cuáles son las vías de exposición más importantes se va a hacer una revisión por las más comunes: ingestión (relacionada con los envases de los alimentos), aire y agua:

- Ingestión: además de la exposición al bisfenol A mediante la dieta, hay una exposición que se podría denominar indirecta. Esto es debido a que cada vez hay más cantidad de personas que ingieren alimentos precocinados o los guardan en envases para una mejor conservación, por eso hay una gran relación entre el bisfenol A que tienen latas, envases y plásticos y la vía de la ingestión. Los envases de policarbonato, a los que a veces se les añade bisfenol A como aditivo, lo pueden liberar con el paso del tiempo, sobre todo si el envase es sometido a calentamiento, microondas y lavavajillas principalmente. Lo más preocupante al respecto es que los biberones suelen ser de policarbonato, con lo que los bebés podrían estar expuestos de manera importante, con el riesgo que conlleva para su salud (www.aesan.msc.es). También algunas latas están revestidas interiormente con resinas epoxi para evitar la oxidación, muchas veces esa resina es sintetizada mediante un proceso de polimerización en el cual está incluido el bisfenol A (Staples et al. 1998; Chiang et al. 2004).

- Aire: Debido a la gran cantidad de bisfenol A producido al año y por mucho cuidado que se tenga en su fabricación, es imposible que no ocurran accidente o fugas de partículas de bisfenol A al aire durante el proceso de producción. (Staples et al. 1998). Todo esto da lugar a que en el aire que respiremos haya bisfenol A, pero en muy pequeñas concentraciones, dependiendo de la estación del año en la cual se realicen las medidas y también de las características geográficas y meteorológicas de la zona estudiada (Fu y Kawamura, 2010).

- Agua: Es esta la vía de exposición en la cual estamos más interesados, ya que no solo hay bisfenol A en el medio acuático por escapes a la atmósfera o agua, sino que también se ha descubierto que a veces en los lixiviados de vertederos y aguas residuales hay casos en que se encuentra, y si esos lixiviados se filtran a ríos o lagos darán lugar a graves problemas de contaminación. Varios autores sugieren que el bisfenol A encontrado en lixiviados se debe mayoritariamente a la degradación de los plásticos que van a parar a los vertederos y que las filtraciones pueden ser la fuente fundamental de los niveles encontrados en el medio acuático. Se han realizado numerosos estudios, principalmente en Estados Unidos y Alemania, en los cuales se comprueba que hay bisfenol A en un gran porcentaje de las muestras tomadas, pero que la concentración no pasa nunca de 100 µg/L en aguas superficiales, (Kuch and Ballschmiter, 2001; Coors et al. 2003). También se han realizado varios estudios en España sobre el agua procedente de tratamientos de aguas residuales en ríos y arroyos. En la Comunidad de Madrid se estudiaron varios ríos y las concentraciones de bisfenol A variaron entre 900-5450 µg/L (Aguayo et al. 2004).

Como se ha indicado ahora, una de las vías de exposición al bisfenol A es mediante el agua y como éste es un bien escaso, indispensable para la vida y funcionamiento de muchas actividades económicas, es necesario que haya una legislación que rijan su calidad a fin de que se pueda volver a utilizar posteriormente o que se vierta de manera segura.

- Unión Europea:
 - Directiva 2000/60/CE: Marco comunitario de Actuación en el Ámbito de la Política de Aguas.
 - Decisión 2001/2455/CE: Modifica la Directiva 2000/60/CE (Anexo 10). Lista de sustancias prioritarias.
- España:
 - Ley 29/1985: Ley de Aguas.
 - RD 849/86: Reglamento de Dominio Público Hidráulico.
 - RD 1/2001: Por el que se aprueba el texto refundido.
 - Ley 62/2003: Modifica el RD 1/2001.
 - RD 606/2003: Modifica el RD 849/86.
- Cantabria:
 - Ley 2/2002: Saneamiento y Depuración de las Aguas Residuales de la Comunidad Autónoma de Cantabria.

La Directiva 2000/60/CE de 23 de octubre de 2000 recoge un lista de sustancias contaminantes prioritarias seleccionadas de entre las que constituyen un mayor riesgo para el medio acuático. A su vez se incluyen medidas para prevenir y reducir la contaminación, y también para la gestión de las aguas naturales.

Más tarde, y mediante la Decisión 2001/2455/CE, se modificó parcialmente la anterior Directiva y se aprobó la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de las políticas de las aguas, en la cual no aparece el bisfenol A.

En cuanto a la legislación española nos encontramos con el RD 1/2001 de 20 de julio, cuyo objetivo es la regulación de la contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas, y que viene a derogar la Ley de Aguas 29/1985 de 2 de agosto. Más tarde este texto ha sido modificado por la Ley 62/2003 de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y de orden social.

A nivel de la Comunidad Autónoma de Cantabria se encuentra la Ley 2/2002 de 29 de abril, en la cual se dispone como debe llevarse a cabo el saneamiento y depuración de las aguas residuales en nuestra Comunidad (www.boe.es).

En Estados Unidos quien se encarga del control de la calidad del agua es la EPA (Environmental Protection Agency) y dentro de ésta se estableció en 1948 la CWA (Clean Water Act), que es un estructura básica para la regulación de las descargas de contaminantes en las aguas y que también regula los estándares de calidad para las aguas superficiales.

En cuanto al bisfenol A, lo primero que se puede ver es que muchos organismos gubernamentales de varios países han llevado a cabo estudios sobre la peligrosidad y toxicidad del mismo cuando está en el organismo, entre los cuales se encuentran:

- En Estados Unidos la Food and Drug Administration (FDA, 2008) y el National Toxicology Program/ Center for Evaluation of Risks for Human Reproduction (NTP-CFRHR, 2008)
- En Europa la European Food Safety Administration (EFSA, 2006, 2008 a-b)
- Otros como Canadá (Canada, 2008) o Japón (AIST, 2007).

Casi todos los organismos que realizaron los estudios fueron de alimentación, ya que la ingesta es la manera más sencilla de que entre en nuestro cuerpo. Además se ha encontrado Bisfenol A en gran cantidad de muestras biológicas humanas (leche materna, orina, sangre de cordón umbilical...) (water.epa.gov).

La Ingesta Diaria Tolerable establecida por la EFSA es de 0,05 mg/kg·día, la cual se estableció hace varios años y ha sido reevaluada varias veces (la última de ellas en 2010) (www.aesan.msc.es).

En el aspecto legal está la Directiva 2011/8/UE de 28 de enero, en la cual se prohíbe la fabricación de biberones de policarbonato que contengan esta sustancia, y que a partir del 1 de junio de 2011, la comercialización e importación en la UE de los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos que no cumplieran lo dispuesto en la Directiva. Más tarde esos plazos se ratificaron mediante el Reglamento de Ejecución (UE) N° 321/2011 de 1 de abril (www.aesan.msc.es).

Otros países como Canadá, China, Emiratos Árabes Unidos y varios estados de Estados Unidos también han prohibido el uso de BPA en los biberones.

1.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO

Los lixiviados generados en vertederos deben ser tratados adecuadamente antes de ser vertidos al medio ambiente, ya que pueden tener contaminantes tóxicos y ser perjudiciales para éste. Una clasificación de los tratamientos que se les pueden realizar podría ser: tratamientos convencionales y procesos avanzados de oxidación (PAOs).

Hay ocasiones en las cuales no se utiliza un solo método para la eliminación de los contaminantes, sino que se combinan varios métodos para así conseguir los mejores resultados posibles (Torres et al. 2008; Madhavan et al. 2009).

1.2.1 Tratamientos convencionales

Los tratamientos convencionales son los que se viene llevando a cabo desde hace años y suelen tener varias etapas (pretratamiento, primario, secundario y a veces terciario), pero presentan problemas, ya que debido a la poca uniformidad de las características de los lixiviados, dependiendo del lugar de recogida y del cuando tuvo lugar, hay ocasiones en las cuales no se pueden alcanzar los requerimientos legales impuestos (Renou et al. 2008).

Adsorción con carbón activo

La adsorción consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una disolución. El proceso de adsorción con carbón activo está considerado como un proceso de refinado para aguas que ya han recibido un tratamiento biológico normal, utilizándose en este caso el carbón para eliminar parte de la materia orgánica disuelta o la materia particulada. El carbón se puede presentar en dos formas, granular o en polvo.

El tratamiento con carbón activo granular suele llevarse a cabo en columnas en las cuales éste, que se encuentra en la parte inferior de la misma, entra en contacto con el efluente a tratar, que normalmente se introduce por la parte superior. Este sistema tiene el problema del ensuciamiento, por lo que suelen disponer varias columnas en serie o en paralelo para poder realizar lavados a contracorriente sin dejar de funcionar el sistema. También se puede utilizar un sistema de contacto de lecho expandido o lecho móvil, en el cual el efluente entra por la parte inferior de manera que la obstrucción por ensuciamiento es menor.

El tratamiento con carbón activo en polvo consiste en su adición al efluente en un tanque y dejándolo actuar durante un tiempo, tras ese tiempo se le deja sedimentar y se extrae del fondo del tanque, aunque algunas veces es necesario añadir coagulante para el proceso que tenga lugar. En caso de no llevarse a cabo la coagulación también se puede optar por una filtración (Tchobanoglous y Burton, 1995).

La adsorción con carbón activo se ha utilizado como pretratamiento de métodos biológicos para el tratamiento de lixiviados de vertedero, reduciendo la concentración de compuestos orgánicos no biodegradables, DQO y color, de manera que el lixiviado fuera apto para ser tratado con los métodos biológicos. También ha sido utilizado conjuntamente con otros métodos biológicos consiguiéndose una reducción de DQO entre el 77% y el 87% (Renou et al. 2008)

Coagulación-floculación

La coagulación junto con la floculación puede ser utilizada de manera efectiva como tratamiento para la estabilización de lixiviados. El propósito de este tratamiento es el de formar agregados o flóculos a partir de materia finamente dividida. Cuando la coagulación-floculación tiene lugar, se suele llevar a cabo en tanques para ese fin, en tanques que están conectados a otros para llevar a cabo más tratamientos o en tanques en los que se lleva a cabo conjuntamente la coagulación-floculación y la decantación de los flóculos formados. Durante la coagulación-floculación se suelen utilizar una paletas para producir una agitación mecánica, de manera que se favorece la formación de los flóculos, pero se debe tener cuidado, porque una velocidad excesiva puede romperlos y hacer inefectivo el proceso (Tchobanoglous y Burton, 1995). Algunos de los coagulantes más comunes son el cloruro férrico, el sulfato ferroso o el sulfato de aluminio, aunque recientemente se ha estudiado el uso de biocoagulantes que han tenido grandes resultados en la eliminación de ácido húmico en aguas, alrededor del 85%. Pero la coagulación floculación presenta problemas, se producen una gran cantidad de lodos y hay un incremento de la concentración de hierro o aluminio en las aguas tratadas de esta manera (Renou et al. 2008).

Procesos de membranas

En estos procesos lo que se realiza es la separación de dos soluciones de diferente concentración con una membrana semipermeable mediante la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana. Los métodos más comunes son la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Para la ultrafiltración se necesitan presiones inferiores que para la ósmosis inversa, entre 7 y 10 veces menos, y se suele utilizar para la eliminación de coloides, que suelen ser los causantes del color, o de moléculas de gran tamaño, como ciertos tipos de aceites. En cuanto a la ósmosis inversa, se puede eliminar la materia orgánica disuelta que no es susceptible de ser eliminada con otras técnicas de desmineralización. El mayor problema que presenta la ósmosis inversa es el coste de operación, ya que es necesario conseguir un afluente

de gran calidad. Además, la presencia de materia coloidal puede provocar fallos en las membranas, por lo que suele ser necesario hacer un pretratamiento para su eliminación. También la presencia de hierro y manganeso en el afluente es poco recomendable, ya que se pueden formar incrustaciones carbonatadas y si eso tuviera lugar sería necesario llevar a cabo un lavado químico de los elementos de la membrana, cosa que se realiza del orden de una vez al mes (Tchobanoglous y Burton, 1995).

Incineración

La incineración consiste en la eliminación de los contaminantes mediante su combustión a altas temperaturas. Se suele utilizar cuando el volumen de agua es pequeño y la carga orgánica es elevada. La economía del proceso viene marcada fuertemente por el consumo de combustible para llevar a cabo el proceso. Aparte de esto los gases de combustión a veces dan lugar a dioxinas o furanos, que son mucho más tóxicos que los contaminantes de partida (Tchobanoglous y Burton, 1995).

Métodos biológicos

Los métodos biológicos son aquellos en los cuales se emplean microorganismos para la eliminación de la carga orgánica en el efluente a tratar y para que esto tenga lugar los microorganismos deben tener un crecimiento de manera controlada para conseguir lo mejores resultados posibles. El proceso de tratamiento biológico consiste en el control del medio ambiente de los microorganismos, de manera que se consigan las condiciones de crecimiento óptimas, para así acelerar la descomposición de la carga orgánica (Tchobanoglous y Burton, 1995).

Principalmente hay dos tipos, los procesos aerobios y los anaerobios. Los primeros son los procesos que se dan en presencia de oxígeno y los segundos los que se dan en su ausencia. Dentro de estos dos tipos hay multitud de tratamientos, entre los que destacan el proceso de lodos activados y el reactor biológico rotatorio.

1.2.2. Procesos Avanzados de Oxidación

En los últimos años la demanda de descontaminación de aguas ha aumentando de manera exponencial, y la legislación respecto a su calidad tras ser tratada es cada vez más estricta. Por eso surgieron los procesos avanzados de oxidación (PAOs), ya que aunque los tratamientos convencionales eran adecuados en multitud de ocasiones, otras veces no alcanzaban los límites mínimos que marcaba la ley en cuanto a pureza del agua que salía tras el tratamiento (Doménech et al. 2001).

Los PAOs son aquellos en procesos en los cuales se involucran la generación y uso de especies transitorias con un alto potencial oxidante (mayoritariamente HO•) y en condiciones ambientales. Estos radicales se pueden generar por medios fotoquímicos o por otros medios, tienen un alto poder oxidante (Tabla 1.3) y su velocidad de reacción con la materia orgánica es más rápida que la del ozono (Tabla 1.4).

Tabla 1.3. Potencial Redox de algunos agentes oxidantes (Doménech et al. 2001)

| Especie | E^0 (V, 25°C) |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Fluor | 3,3 |
| Radical hidroxilo | 2,8 |
| Oxígeno atómico | 2,42 |
| Ozono | 2,07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1,78 |
| Radical perhidroxilo | 1,7 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Ácido hipocloroso | 1,49 |
| Cloro | 1,36 |
| Bromo | 1,09 |
| Yodo | 0,54 |

Tabla 1.4. Constantes de velocidad ($L mol^{-1} s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono en algunos compuestos orgánicos (Doménech et al, 2001)

| Compuesto | HO· | O ₃ |
|-------------------|----------------|----------------|
| Alquenos clorados | 10^9-10^{11} | $10^{-1}-10^5$ |
| Fenoles | 10^9-10^{10} | 10^3 |
| Arómaticos | 10^8-10^{10} | $1-10^2$ |
| Cetonas | 10^9-10^{10} | 1 |
| Alcoholes | 10^8-10^9 | $10^{-2}-1$ |
| Alcanos | 10^6-10^9 | 10^{-2} |

La manera más sencilla de clasificar los PAO es según si son fotoquímicos o no, como se puede observar en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Ejemplos de procesos avanzados de oxidación (Doménech et al. 2001).

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|--|--|
| Ozonización en medio alcalino | Oxidación en agua sub/ y supercrítica |
| Ozonización con H ₂ O ₂ | Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío |
| Descarga electrohidráulica- | Procesos fotoquímicos |
| Ultrasonidos | O ₃ /UV |
| Proceso Fenton y relacionados | UV/ H ₂ O ₂ |
| Oxidación electroquímica | Fotocatálisis heterogénea |
| Plasma no térmico | Foto-Fenton y relacionados |
| Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones | |

Las ventajas que tienen estos procesos frente a los métodos convencionales de tratamiento son:

- No solo cambian la fase del contaminante, sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que posteriormente requieran un tratamiento y/o disposición. El proceso de oxidación Fenton es una excepción de esto.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, sobre todo el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como por ejemplo la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos cantidad de energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en otros que son tratables posteriormente por otros métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

El inconveniente de los PAOs es que si se llevan a cabo como único tratamiento, pese a sus satisfactorios resultados, el coste del proceso sería muy grande. Por eso se suele utilizar como un pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como postratamiento para el pulido final de aguas (Doménech et al. 2001).

Haciendo un repaso de los tratamientos más comunes antes nombrados nos encontramos con ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), UV/ H_2O_2 o fotocatalisis heterogénea.

La ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) es un proceso se lleva a cabo de esa forma porque el ozono reacciona de manera más eficiente en medios ligeramente alcalinos. El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido una notable mejora del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Pero la utilización de ozono tiene sus problemas, ya que no es un oxidante totalmente miscible con el agua, por lo que se requiere una eficiente agitación, haciéndose necesario el uso de difusores, mezcladores de línea, venturís o torres de contacto, lo cual agrega costes de inversión y de utilización (Doménech et al. 2001).

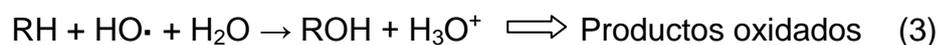
La ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) se consigue una sinergia entre los dos oxidantes, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. El proceso lo que pretende es combinar la oxidación directa y selectiva del ozono con la con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales hidroxilo con los compuestos orgánicos. El problema de este proceso es que resulta muy caro pero puede tratar a orgánicos cuya concentración es inferior a los ppb, por lo que se puede utilizar como postratamiento de aguas sometidas a tratamientos anteriores (Doménech et al. 2001).

El uso del UV/ H_2O_2 ofrece grandes ventajas, porque el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse sin grandes medidas de precaución. Es una fuente efectiva de producción de $HO\cdot$, la inversión de capital es mínima y la operación simple. Por contra, el H_2O_2 no absorbe mucha energía en el rango UV por lo que hace falta añadir más cantidad de peróxido de hidrógeno, lo que puede dar lugar a reacciones competitivas que tendrían un efecto inhibitorio para la degradación. Este método es uno de los procesos avanzados de oxidación más antiguos y ha sido utilizado con éxito para tratar aguas residuales y efluentes industriales que tenían orgánicos aromáticos, fenoles y plaguicidas (Doménech et al. 2001).

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la disolución tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Existen varios materiales que son perfectos para actuar como catalizadores, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdO , óxidos de hierro o ZnS . Son económicamente asequibles, participan en procesos químicos de la naturaleza y la mayoría se puede excitar con luz de no muy alta energía, como la luz solar (Doménech et al. 2001). El fotocatalizador más estudiado y también más empleado es el TiO_2 , el cual tiene la capacidad de conseguir la total mineralización de bisfenol A cuando la irradiación con rayos UV es de 120 minutos (Chiang et al. 2004).

1.2.3 El proceso Fenton

Dentro de los PAOs uno de los más efectivos y el más económico es el proceso Fenton. Fue descrito por primera vez por H.J.H. Fenton en 1894, y consiste en la adición de iones ferrosos, Fe^{+2} , que actúa como catalizador, de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , que actúa como oxidante, y todo ello en medio ácido, $\text{pH}=3$, a presión y temperatura normales, 1 atm y $20\text{-}25^\circ\text{C}$, de manera que se formen radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$ (1)(2), los cuales reaccionan con la materia orgánica (3).



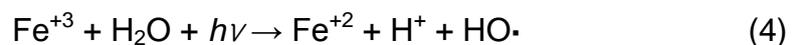
El proceso Fenton presenta ventajas muy evidentes para el tratamiento de aguas residuales, ya que por un lado el coste del hierro es bajo, su disponibilidad es alta, y no es tóxico; y el peróxido de hidrógeno es muy fácil de manejar y se descompone dando lugar a productos inocuos para el medio ambiente. Otra de las ventajas es que no se producen intermedios clorados como en otras técnicas y no hay limitaciones de transferencia de

materia al tratarse de un proceso homogéneo. Tampoco hay que suministrar energía para activar el peróxido de hidrógeno, por lo que se puede trabajar a temperatura y presión ambiental.

En cuanto a las desventajas, una de las principales es el coste del peróxido de hidrógeno y otra es que al ser un proceso homogéneo el hierro se pierde con el efluente, por lo que normalmente se realiza una neutralización al final del proceso para que éste precipite como hidróxido férrico (Doménech. 2001; Bautista. 2008).

El rendimiento del proceso depende de varios factores: concentración inicial de hierro y peróxido de hidrógeno, pH, presencia de sales, T^a, y también de la reducción del ión férrico a ferroso. Además no todos los compuestos que reaccionan poseen igual reactividad con el radical hidroxilo, por lo que la naturaleza de los compuestos presentes también será un factor a tener en cuenta (Kavitha y Palanivelu. 2005; Izaoumen et al. 2007; Mohajeri et al. 2009).

Para mejorar la velocidad de reducción del Fe⁺³ a Fe⁺² lo que se hace es suministrar energía en forma de luz (ya sea UV mediante lámparas o de forma natural) (4), para así hacer el proceso más rápido y efectivo, proceso foto-Fenton (Izaoumen et al. 2007, Méndez-Arriaga et al. 2010).



Este tratamiento no solo se puede aplicar a aguas, también se pueden tratar lodos o suelos contaminados, consiguiendo esto en el proceso:

- Destruir los contaminantes orgánicos
- Reducir la toxicidad
- Mejorar la biodegradabilidad
- Reducir la DQO y DBO
- Reducir el olor y color

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2.1 TRATAMIENTO DE BISFENOL A MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA. ESTADO ACTUAL

Debido a la problemática que presentan los lixiviados de vertedero numerosos investigadores han estudiado y demostrado que los procesos de oxidación avanzada son una buena alternativa (Wiszniewski et al. 2006; Renou et al. 2008). Trabajos previos realizados en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria muestran la presencia de compuestos recalcitrantes en los lixiviados del vertedero de residuos sólidos urbanos de Meruelo, entre los que estaban el bisfenol A, el cresol y el ibuprofeno (Figura 2.1).

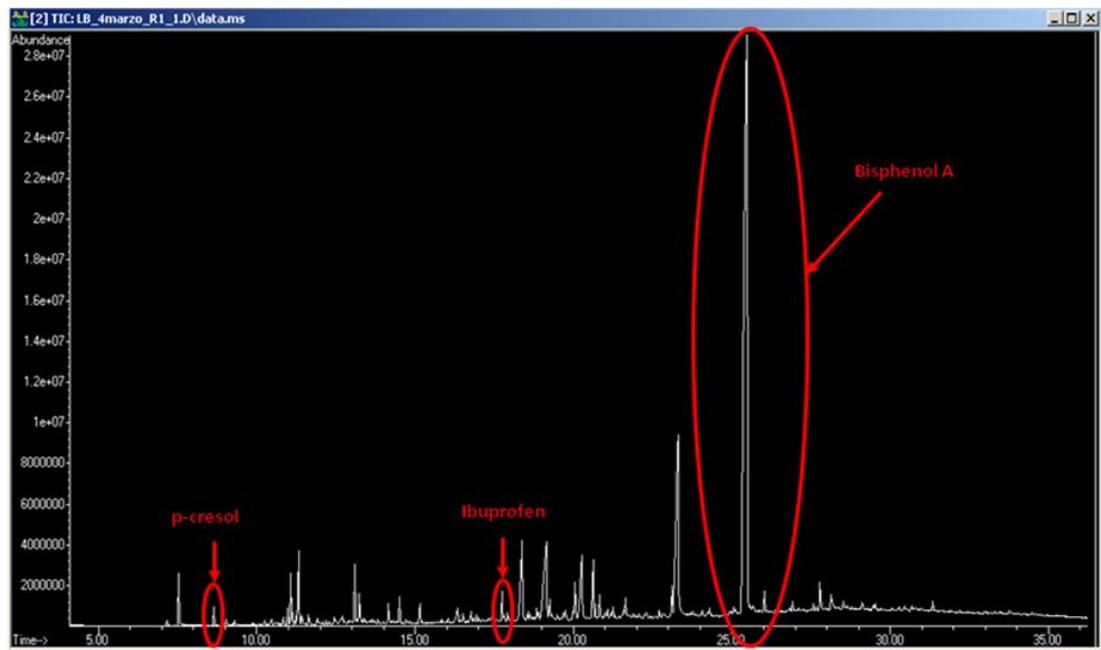


Figura 2.1. Análisis GC-MS del lixiviado de Meruelo en el que se muestra la presencia de compuestos recalcitrantes

Para llevar a cabo este Proyecto Fin de Carrera el proceso avanzado de oxidación utilizado ha sido el proceso Fenton, por su habilidad para eliminar compuestos orgánicos no biodegradables y tóxicos que se encuentran presentes en los lixiviados tales como el bisfenol A (Rodríguez et al. 2010).

A continuación la tabla 2.1 muestra un resumen de los trabajos más destacados de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de compuestos recalcitrantes. La tabla 2.2 hace un resumen de la eliminación de otros compuestos recalcitrantes mediante el proceso Fenton o foto-Fenton.

En los artículos en los cuales se estudia el bisfenol A siempre se consigue eliminar totalmente, ya sea mediante foto-Fenton, Fenton o fotocátalisis heterogénea. Mediante Fenton o foto-Fenton, Katsumasa et al. 2004 lo eliminan en 9 minutos, Rodríguez también lo elimina, Torres et al. 2007 lo hace en 80 minutos y Torres et al. 2008 en 180 minutos. Mediante fotocátalisis heterogénea Chiang et al. 2004 también consigue la eliminación total del bisfenol A.

En cuanto a la mineralización, si el proceso utilizado es Fenton o foto-Fenton no consiguen la mineralización completa, Katsumasa et al. 2004 consiguen una mineralización del 54% en 24 horas, Rodríguez et al. 2010 alcanzan un 75% en 70 minutos, Torres et al. 2007 llegan a un 20% en 180 minutos y Torres et al. 2008 a un 22% en 240 minutos. Sin embargo mediante fotocátalisis se consigue el 100% de mineralización en 180 minutos si el experimento se lleva a cabo a pH 3.

En los artículos en los cuales se estudia la degradación de otros compuestos recalcitrantes, cresol o ibuprofeno, mediante el proceso Fenton o foto-Fenton, Kavitha y Palanivelu. 2005 consiguen reducir un 85% de cresol en 120 minutos mediante foto-Fenton, Izaoumen et al. 2010 reduce el cresol totalmente, Méndez-Arriaga et al. 2010 elimina el ibuprofeno totalmente en 60 minutos mediante foto-Fenton y un 50% tras 120 minutos con Fenton, y Madhavan et al. 2009 elimina el ibuprofeno tras 40 minutos con una combinación de foto-Fenton y ultrasonidos.

En cuanto a la mineralización, Kavitha y Palanivelu. 2005 consiguen un 42% de mineralización del cresol tras 120 minutos, Izaoumen et al. 2010 alcanza un 90% con foto-Fenton y un 45% con Fenton ambos tras 150

minutos tratando cresol, Méndez-Arriaga et al. 2010 consigue tras 120 minutos una mineralización del ibuprofeno del 40% con foto-Fenton y del 10% con Fenton y Madhavan et al. 2009 alcanza una mineralización del ibuprofeno del 75% tras 240 minutos.

Tabla 2.1. Antecedentes relativos a la eliminación de BPA con PAOs (1)

| Referencia | Título | PAO | Observaciones |
|--|--|------------------------------|--|
| Katsumasa et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 162 (2004) 297- 305 | <i>Degradation of Bisphenol A in water by the Photo- Fenton reaction</i> | Photo-Fenton | El BPA es rápidamente biodegradable, pero el tiempo de tratamiento debe ser mayor para alcanzar mineralización |
| Rodriguez et al. Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010) 228-237 | <i>Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water</i> | Fenton Photo-Fenton | El BPA se mineraliza en parte, pero quedan subproductos tóxicos |
| Torres et al. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 546- 551 | <i>A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters</i> | Fenton Ultrasonidos | Eficacia de Fenton inhibida en presencia de sales inorgánicas |
| Torres et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 199 (2008) 197- 203 | <i>Sequential helio-photo- Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A</i> | Photo-Fenton Ultrasonidos | Utilizando a la vez Photo- Fenton y Ultrasonidos se obtiene mejor resultado que por separado (sinergia) |

Tabla 2.1. Antecedentes relativos a la eliminación de BPA con PAOs (2)

| Referencia | Título | PAO | Observaciones |
|---|---|----------------------|---|
| Chiang et al. Applied Catalysis A: General (2004) 225-237 | <i>Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinumized TiO₂</i> | TiO ₂ -UV | La reducción de BPA depende fuertemente del pH de la disolución |

Tabla 2.2. Antecedentes relativos a la eliminación de compuestos no biodegradables con Fenton o Foto-Fenton (1)

| Referencia | Título | PAO | Contaminante | Observaciones |
|--|--|---|--------------|---|
| Kavitha and Palanivelu Water Research 39 (2005) 3062-3072 | <i>Destruction of cresols by Fenton oxidation process</i> | Fenton | Cresol | Tratamiento efectivo en cuanto a la mineralización |
| Izaoumen et al. Afinidad LXIII, 526 (2007) | <i>Removal of ortho and para-cresols by Fenton and Photo- Fenton</i> | Fenton Photo-Fenton | Cresol | La mineralización alcanzada con Photo- Fenton es mayor que con Fenton |
| Méndez-Arriaga et al. Water Research 44 (2010) 589-595 | <i>Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by Photo-Fenton</i> | Fenton Photo-Fenton | Ibuprofeno | Con Photo-Fenton se elimina todo el IBP y solo un 50% con Fenton |
| Madhavan et al. Journal of Hazardous Materials 178 (2009) 202-208 | <i>Combined advanced oxidation processes of the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments</i> | Fenton Photo-Fenton Ultrasonidos+Photo- Fenton | Ibuprofeno | Sinergia en Ultrasonidos+Photo- Fenton. No es necesario añadir H ₂ O ₂ (Generado por ultrasonidos) |

Tabla 2.2. Antecedentes relativos a la eliminación de compuestos no biodegradables con Fenton o Foto-Fenton (2)

| Referencia | Título | PAO | Contaminante | Observaciones |
|--|--|------------------------|----------------------|--|
| Gonzalo Gimeno, A. Trabajo Fin de Carrera. Ingeniería Química. Universidad de Cantabria. (2007) | <i>Influencia de las variables de operación en el tratamiento de lixiviados de vertedero mediante POA</i> | Fenton Photo-Fenton | Comp. recalcitrantes | Relaciones óptimas para los reactivos del proceso Fenton |
| Alonso Solana, E. Trabajo Fin de Carrera. Ingeniería Química. Universidad de Cantabria (2008) | <i>Evaluación de la biodegradabilidad de lixiviados de vertedero pretratados mediante el proceso Foto-Fenton</i> | Photo-Fenton | Comp. recalcitrantes | Estudio del tiempo de eliminación de sustancias tóxicas utilizando el método Foto-Fenton |

A continuación se muestra la tabla 2.3, una tabla resumen con los trabajos más destacados de las principales referencias consultadas como antecedentes a este trabajo, a partir de la cual se eligieron las condiciones iniciales para llevar a cabo el presente Proyecto Fin de Carrera. Se partió de la relación propuesta por Rodríguez et al. 2010, por ser la que más concentración de peróxido de hidrógeno utiliza en relación con la concentración de bisfenol A.

Tabla 2.3. Concentraciones utilizadas en los experimentos que estudian la eliminación del bisfenol A mediante el proceso Fenton o foto-Fenton

| Referencia | [BPA ₀] mol/L | [Fe ⁺²] mol/L | [H ₂ O ₂] mol/L | Relación molar (H ₂ O ₂ /Fe ⁺² / BPA) |
|---|------------------------------|------------------------------|---|---|
| Katsumata et al. (2004) <i>Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction.</i> <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> | 4,4.10 ⁻⁵ | 4.10 ⁻⁵ | 4.10 ⁻⁴ | 9:0.9:1 |
| Rodríguez et al. (2010) <i>Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water</i> <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> | 5.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁵ | 10 ⁻³ | 20:1:1 |
| Torres et al.(2007) <i>A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters</i> <i>Journal of Hazardous Materials</i> | 1,18.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁴ | 3,57.10 ⁻⁴ | 3:0.85:1 |
| Torres et al.(2008) <i>Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A</i> <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> | 1,18.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁴ | 3,84.10 ⁻⁴ | 3.25:0.85:1 |

2.2 OBJETIVO Y TAREAS DEL TRABAJO

La generación de residuos sólidos urbanos ha traído consigo la necesidad de tratarlos, la gran mayoría de veces mediante reciclado, pero otras veces solo se pueden almacenar en vertederos. Debido a diversos factores, esos residuos generan unos lixiviados que deben ser recogidos y tratados para que no den lugar a problemas medioambientales. En varios estudios se ha visto que esos lixiviados pueden tener compuestos recalcitrantes entre sus constituyentes, entre los que se encuentra el bisfenol A.

El objetivo de este Proyecto Fin de Carreara ha sido el estudio del Proceso de Oxidación Avanzado Fenton en la degradación de Bisfenol A partiendo de una disolución sintética del mismo.

El tratamiento utilizado es el Proceso de Oxidación Avanzada Fenton, debido a que es una de las mejores tecnologías de futuro, como queda demostrado en el documento B.R.E.F. (European Commission, 2003), el cual está elaborado por la UE.

Para ello el trabajo de investigación se ha estructurado en las siguientes tareas:

- Revisión bibliográfica para conocer el estado actual de desarrollo y las aplicaciones técnicas de la tecnología de oxidación Fenton en su aplicación concreta a la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes.
- Diseño experimental para analizar la influencia de las variables de operación, determinar las mejores condiciones en cada caso y estudiar la cinética del proceso Fenton para la degradación de bisfenol A.

3.DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL FENTON

La tabla 3.1 muestra un resumen de todos los experimentos llevados a cabo mediante el proceso Fenton durante el proyecto, y donde se muestran las condiciones de trabajo en las cuales tuvieron lugar.

Tabla 3.1. Resumen de los experimentos, con las condiciones de trabajo

| Serie | Experimento | [BPA ₀] mg/L | [Fe ⁺²] mg/L | [H ₂ O ₂] mg/L | Relación Molar H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /BPA | [Cl ⁻] mg/L | T ^a °C |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------|
| I | 1-2 | 100 | 5 | 300 | 20:0,2:1 | 0 | 25 |
| | 3-4 | | 25 | | 20:1:1 | | |
| | 5-6 | | 50 | | 20:2:1 | | |
| | 7-8 | | 75 | | 20:3:1 | | |
| | 9-10 | | 100 | | 20:4:1 | | |
| II | 11-12 | 100 | 75 | 150 | 10:3:1 | 0 | 25 |
| | 13-14 | | | 450 | 30:3:1 | | |
| | 15-16 | | | 600 | 40:3:1 | | |
| | 17-18 | | | 750 | 50:3:1 | | |
| III | 19-20 | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 2000 | 25 |
| IV | 21-22 | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 0 | 70 |
| V | 23-24* | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 0 | 25 |

Los experimentos de la serie V se llevaron a cabo dosificando en continuo el peróxido de hidrógeno durante el proceso de oxidación Fenton.

3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en los experimentos mediante el proceso Fenton son los siguientes:

- Oxidante: Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) Al 35% w/w y densidad 1128 g/L. (Solvay Interlox S.A.)

- Catalizador: Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) AL 98%. (Panreac)

Para el ajuste del pH al inicio y al final del experimento se utiliza:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado al 98% para acidificar. (Panreac)
- Hidróxido sódico (NaOH) al 32% para neutralizar. (Merck)

Las muestras tomadas que tengan peróxido residual se neutralizan con bisulfito sódico (NaHS_2O_3) al 40% w/v (Panreac) para parar la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro.

3.1.2 Equipo experimental

El equipo experimental utilizado para los experimentos mediante el proceso Fenton se encuentra en el laboratorio 452 del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.

El equipo donde se llevan a cabo los experimentos consta de:

- Reactor
- Placa agitadora-calefactora
- Agitadores magnéticos

Reactor. Vaso de precipitados de vidrio en el cual se introduce la muestra que posteriormente se tratará. Tiene una capacidad máxima de 1L. En él se introduce la muestra, el catalizador y el oxidante.

Placa agitadora-calefactora. (P Selecta Agimatic - N) Se utiliza para favorecer la mezcla en el reactor durante el experimento. Tiene un regulador de velocidad que varía entre 60 y 1600 rpm, y también un regulador de temperatura en porcentaje (0-100%). La velocidad se mantuvo a 300 rpm (Figura 3.1).



Figura 3.1. Placa agitadora-calefactora P Selecta Agimatic-N

Agitadores magnéticos. Se introduce en el reactor junto con la muestra para así conseguir la mezcla completa.

3.1.3 Metodología experimental

La metodología de trabajo llevada a cabo en los experimentos mediante el proceso Fenton es la siguiente (Figura 3.2):

1. Se prepara una disolución de bisfenol A (BPA) en un matraz aforado de 1L. Esto se realiza un día antes del experimento dado que el BPA tarda mucho en disolverse completamente.
2. Se vierte el contenido del matraz aforado en un vaso de precipitados de 1L.
3. Se enciende la placa agitadora (300 rpm).
4. Se ajusta el pH de la disolución añadiendo ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH=3.
5. Se añade el catalizador ,hierro, en la cantidad deseada. Al haber ajustado previamente el pH se evita la posible precipitación del hierro como hidróxido.
6. Se toma muestra de la disolución.
7. Se vierte la cantidad deseada de peróxido y se comienza a contabilizar el tiempo.

8. Se toman muestras periódicamente y se valoran mediante yodometría para saber si queda peróxido sin reaccionar.
9. En caso de que quede peróxido residual se añade una cantidad conocida de bisulfito para eliminarlo y evitar que continúe la reacción Fenton. La cantidad de bisulfito a añadir se ha calculado previamente y es la siguiente:

$$R_{optima}(masa) = \frac{H_2O_2(mg)}{Bisulfito(mg)} = 0,28$$

10. Al terminar los experimentos se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH 7-8.
11. Se desconectan todos los aparatos.

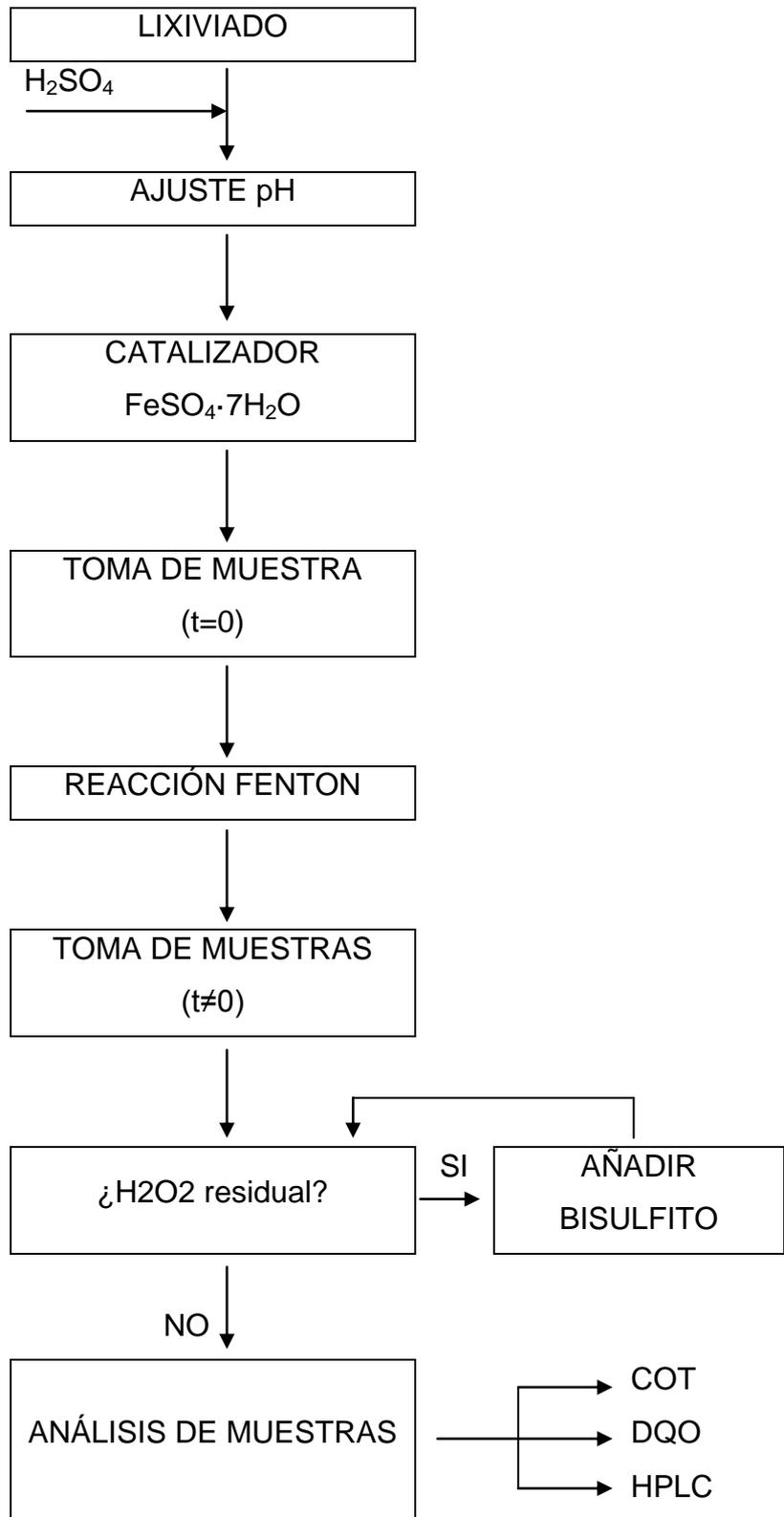


Figura 3.2. Etapas del procedimiento experimental

3.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la extracción líquido-líquido previa a la etapa de análisis de compuestos intermedios son los siguientes:

- Disolvente: Diclorometano (CH_2Cl_2) (Merck)
- Secado de disolvente: Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

Este método se llevó a cabo según el modelo 3510C de la Environmental Protection Agency (EPA).

3.2.2 Equipo experimental

Para la parte de la extracción líquido-líquido el equipo consta de:

- Embudo de decantación con llave
- Embudo de vidrio con frita (125-250 mL)
- Matraz de fondo redondo
- Papel de filtro de fibra de vidrio

3.2.3 Metodología experimental

La metodología de trabajo llevada a cabo para la extracción líquido-líquido es la siguiente:

Extracción del compuesto orgánico:

1. Se vierte la muestra en un embudo de decantación de 2 litros.
2. Se añaden 60 mL de diclorometano a la botella vacía de la muestra, se sella y agita durante 60 segundos con el objetivo de enjuagar la superficie interior.

3. Se transfiere el disolvente al embudo, y se extrae la muestra agitando el embudo de decantación durante 3 minutos con ventilación periódica. Se debe tener cuidado al agitar, ya que los vapores generados pueden hacer saltar el tapón.
4. Se permite la extracción durante al menos 10 minutos.
5. Se recoge el extracto de diclorometano a través de un embudo de vidrio en el matraz de fondo redondo.
6. Se repite dos veces más la extracción con disolvente (Pasos 2 a 5).
7. Se seca el extracto con sulfato de sodio para que se seque el disolvente y se facilite la concentración posterior. Para ello el embudo de vidrio con frita se enjuaga con el disolvente y se llena con aproximadamente 30 gramos de sulfato de sodio (previamente secado en la estufa 2 horas a 120°C y enfriado en el desecador), soportado en papel de fibra de vidrio. Se recoge el extracto seco sobre un matraz de fondo redondo.

Concentración:

Se concentra la fracción orgánica (evaporación diclorometano) en el rotavapor BUCHI hasta el volumen (200 mL) necesario para que se puedan identificar los compuestos por cromatografía de gases.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Los análisis que se llevan a cabo se dividen en:

3.3.1 Medida de pH

Se realizan mediciones utilizando el pHmetro CRISON pH 25+ (Figura 3.3).



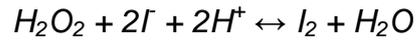
Figura 3.3. pHmetro Crison pH 25+

El calibrado previo se hace utilizando tres disoluciones amortiguadoras CRISON a pH 4,01; 7,00 y 9,21.

Antes de introducir el electrodo en la muestra, este debe ser lavado con agua destilada y secado con papel limpio. Seguidamente se introduce el electrodo en la muestra agitada para realizar la medición.

3.3.2 Determinación del peróxido de hidrógeno residual

La determinación de peróxido de hidrógeno residual que queda en el lixiviado tratado con Fenton se realiza mediante una valoración yodométrica. La determinación yodométrica de peróxido de hidrógeno es posible porque ésta reacciona con los iones yoduro en medio ácido, según la ecuación:



El método yodométrico se lleva a cabo en medio ácido y usando de catalizador el molibdeno. El yodo se valora usando tiosulfato de sodio.

Los reactivos utilizados en la reacción son los siguientes:

- Disolución de KI (yoduro potásico) al 1% w/v: 10 g de KI (Panreac) en 1L de agua ultrapura.
- Disolución ácida: 200 mL de ácido sulfúrico, 800 mL de agua destilada y 0,18 g de amonio molibdato (Panreac).
- Indicador de almidón (Panreac).
- Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 N (Panreac).

El procedimiento para determinar la cantidad de peróxido residual es el siguiente:

- Se toma un volumen conocido de la muestra a medir (entre 1 y 5 mL).
- Se añade la muestra en un matraz erlenmeyer que ya contenga 50 mL de agua ultrapura, 10 mL de la disolución ácida y 10 mL de la disolución de KI.
- Se valora con la disolución con tiosulfato de sodio hasta que aparezca un color amarillo paja.
- Se adicionan dos gotas del indicador de almidón y se sigue valorando hasta que desaparezca el color azul.

A partir del volumen consumido en la valoración (3.1) se calcula la concentración de peróxido de la muestra, es decir, la cantidad de peróxido residual (3.2):

$$(VxN)_{tiosulfato} = (VxN)_{peróxido} \quad 3.1$$

$$[H_2O_2](mg / L) = \frac{N_{peróxido}}{Valencia} x PM_{(H_2O_2)} x 1000 \quad 3.2$$

Es aconsejable medir el peróxido de hidrógeno residual de la muestra lo antes posible después de ser extraída para que no continúe la reacción Fenton.

3.3.3 Determinación de la demanda química de oxígeno, DQO

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó mediante el método Standard Methods 5220 C, este procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato potásico como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador. Se define como Demanda Química de Oxígeno como la cantidad de O_2 equivalente al $Cr_2O_7^{-2}$ consumido en este proceso. Esta equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de oxidación-reducción correspondientes (medio ácido):

Semireacción para el dicromato:



Semireacción para el oxígeno:



Los reactivos empleados para este método son los siguientes:

- Sulfato de plata (Ag_2SO_4) 10 g/L diluido en ácido sulfúrico (Panreac).
- Dicromato potásico 0,04 mol/L con 80 g/L de sulfato de mercurio (II) (Panreac).
- Sulfato ferroso amónico 0,02 mol/L con 5 mL de ácido sulfúrico (Panreac).

El procedimiento para calcular la degradación de la materia orgánica se detalla a continuación:

- Se enciende el termoreactor (Figura 3.4) y se ajusta la temperatura a 148°C.
- Se añade en cada una de las cubetas cilíndricas de vidrio 3,5 mL de sulfato de plata, 1,5 mL de dicromato potásico y 2,5 mL de la muestra. También se prepara un blanco en el cual en vez de muestra se añade agua ultrapura.
- Se cierran bien los tubos con la tapa roscada, se agitan y se introducen en el termoreactor.
- La disolución se calienta en flujo cerrado durante 2 horas y a 148 °C.
- Pasado ese tiempo se extraen los tubos del termoreactor y se dejan enfriar a temperatura ambiente.
- Se vierte cada muestra en un matraz erlenmeyer junto con las aguas de lavado y se le añaden dos gotas de ferroina.
- Se realiza la valoración de las muestras con una disolución de FAS (sulfato ferroso amónico) 0,02 mol/L, hasta que la disolución se torne de un color rojo intenso.

A partir del volumen consumido en la valoración se calcula la DQO, como mg de O₂/L (3.3):

$$DQO(mgO_2 / L) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{mL \text{ muestra}} \quad 3.3$$

Siendo:

A = mL de FAS gastados en el blanco.

B = mL de FAS gastados en la muestra

M = molaridad del FAS, en nuestro caso 0,02 mol/L

8000 = peso del miliequivalente de oxígeno x 1000 mL/L

mL muestra = 2,5 mL de muestra añadida



Figura 3.4. Termoreactor TR, Merck

3.3.4 Análisis del carbono orgánico total, COT

Se ha realizado el análisis del carbono orgánico total para conocer el grado de mineralización alcanzado por las muestras.

El equipo empleado es el TOC-V Shimadzu (Figura 3.5) y permite realizar el análisis de COT de una muestra mediante oxidación química a alta temperatura y posterior análisis del CO₂ generado por infrarrojo no dispersivo (NDRI).



Figura 3.5. TOC-V Shimadzu utilizado para el análisis del COT

El procedimiento seguido por el instrumento de análisis es el siguiente:

- La muestra, inyectada automáticamente, se introduce en un primer horno de 800°C. En este se produce la eliminación del carbono inorgánico total (CIT).
- La muestra abandona el primer horno y pasa a un segundo horno a 1000°C, a esta temperatura se tiene el carbono orgánico total que se quiere determinar.
- El COT (en forma de carbonatos y bicarbonatos), previamente enfriado hasta una temperatura de 300°C, reacciona con el ácido fosfórico para dar lugar al CO₂. La corriente resultante reacciona posteriormente con ácido sulfúrico para eliminar las impurezas en forma de azufre y halógenos.
- El CO₂ formado es detectado por el detector NDRI del equipo.
- El software ofrece al usuario el valor de COT por la pantalla del orden de acuerdo a la recta de calibrado seleccionada. Si las muestras se introducen filtradas en el equipo, éste nos muestra el valor del carbono orgánico disuelto (COD).

3.3.5 Método de análisis por cromatografía iónica (IC)

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

El cromatógrafo que se emplea es el ICS-1100 (Figura 3.6) con una célula de conductividad como detector (modelo ASR-ULTRA). Como fase estacionaria se utiliza una columna *IonPac AS9-HC* de 4 mm y como fase móvil, una disolución 9,0 mM Na₂CO₃ que fluye continuamente a un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección de muestra es de 25 µL. El sistema de supresión SRS (*Self Regenerating Supresor*), dispuesto antes del supresor, utiliza una columna modelo P/N 53946 para eliminar la conductividad de fondo debida a los iones producidos en la disociación de carbonatos de la fase móvil y, por tanto, permite bajar la línea de base

mejorando la sensibilidad del análisis. El equipo dispone de un muestreador automático modelo *AS 40* de la marca *Dionex*.



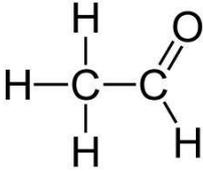
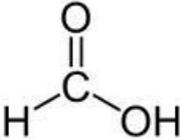
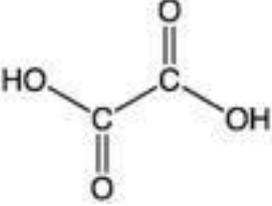
Figura 3.6. ICS-1100 utilizado para el análisis por cromatografía iónica

Tras la medición, la señal registrada en el detector se recoge en la estación de trabajo (software *Chromeleon*) donde se traduce a unidades de concentración mediante la calibración previa de los distintos compuestos identificados. En la tabla 3.1 y tabla 3.2 se muestran las condiciones de identificación para el bisfenol A por IC.

Tabla 3.1. Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante IC.

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

Tabla 3.2. Condiciones de identificación y cuantificación para cada compuesto por IC

| Compuesto | $t_{\text{retención}}$ (min) | Rango calibrado (mg/L) |
|---|------------------------------|------------------------|
|  Ácido acético | 4,267 | 0-20 |
|  Ácido fórmico | 4,817 | 0-20 |
|  Ácido oxálico | 29,677 | 0-100 |

La figura 3.7 muestra un cromatograma típico de IC, en el cual aparecen los ácidos acético, fórmico y oxálico con sus correspondientes tiempos de retención.

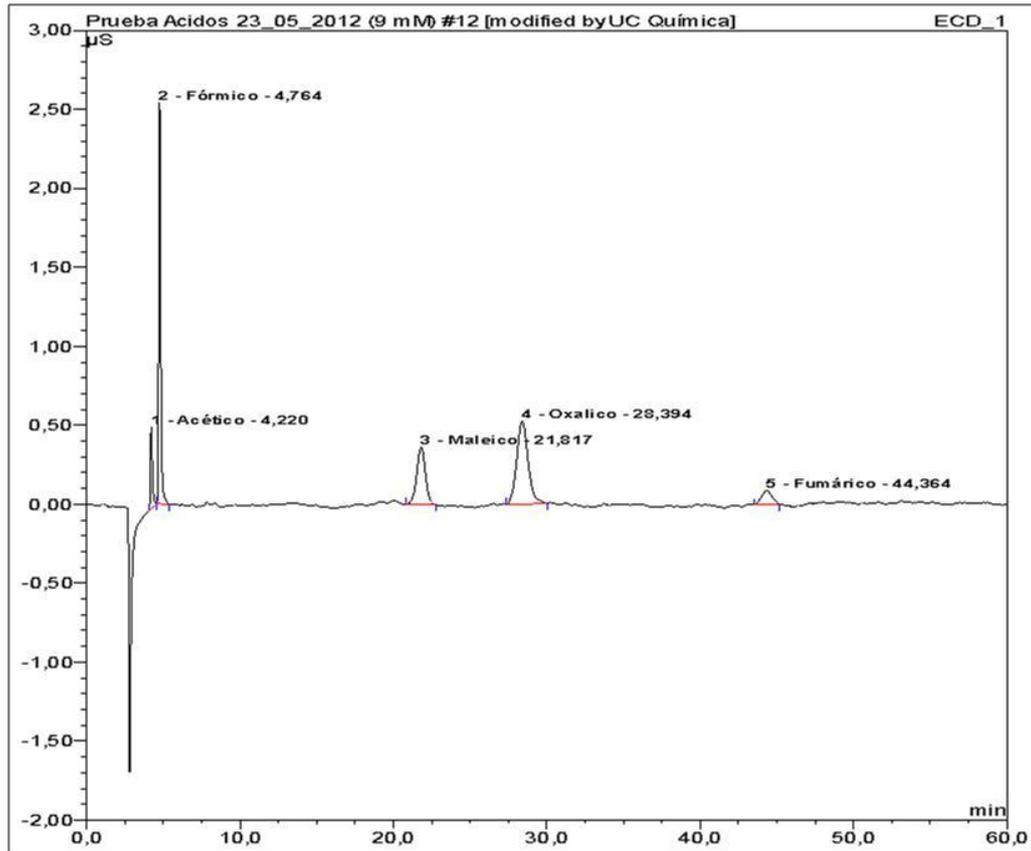


Figura 3.7. Cromatograma típico de IC donde se muestran los ácidos fórmico, acético y oxálico

3.3.6 Método de análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La determinación cuantitativa de la concentración de bisfenol A (BPA) se realizó mediante HPLC.

El cromatógrafo que se emplea es el *Waters 2690* con detector Diode Array (996 PDA), que se muestra en la figura 3.8. Se utiliza una columna de fase reserva *Supercosil LC-8* de 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro, con un diámetro de partícula de relleno de 5 μm . La columna está en el interior de un horno a 30°C. Como fase móvil se emplea una mezcla de acetonitrilo y agua. El eluyente circula con un caudal constante de 1 mL/min y, con el tiempo de análisis, la mezcla se hace menos polar. El volumen de inyección de muestra es de 20 μL . La longitud de onda seleccionada es de

45 nm en el detector para la medida de bisfenol A, coincidiendo con el máximo del espectro de absorción.



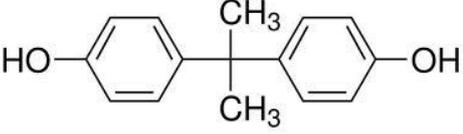
Figura 3.8. Cromatógrafo HPLC Waters 2690

El software (*Millennium 3.05.01*), mediante las ecuaciones de las rectas de calibrado de los distintos compuestos obtenidas a través de muestras patrón, realiza la integración automática de las áreas de los picos detectados, proporcionando directamente la concentración de cada sustancia en la muestra analizada. En la tabla 3.3 se muestran las condiciones de operación del método analítico y en la tabla 3.4 se recogen las condiciones de identificación y cuantificación para el bisfenol A por HPLC.

Tabla 3.3. Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante HPLC.

| | |
|--|-------------------|
| Fase móvil | Agua/Acetonitrilo |
| Caudal fase móvil | 1 mL/min |
| Gradiente (% agua / % acetonitrilo) | 50/50 |
| Volumen de inyección | 20 μ L |
| Temperatura | 30°C |

Tabla 3.4. Condiciones de identificación y cuantificación del bisfenol A mediante HPLC

| Compuesto | $t_{\text{retención}}$ (min) | $\lambda_{\text{detección}}$ (nm) |
|---|------------------------------|-----------------------------------|
|  Bisfenol A | 3,826 | 245 |

La figura 3.9 muestra un cromatograma de HPLC típico, en el que se muestra la detección de bisfenol A y su tiempo de retención.

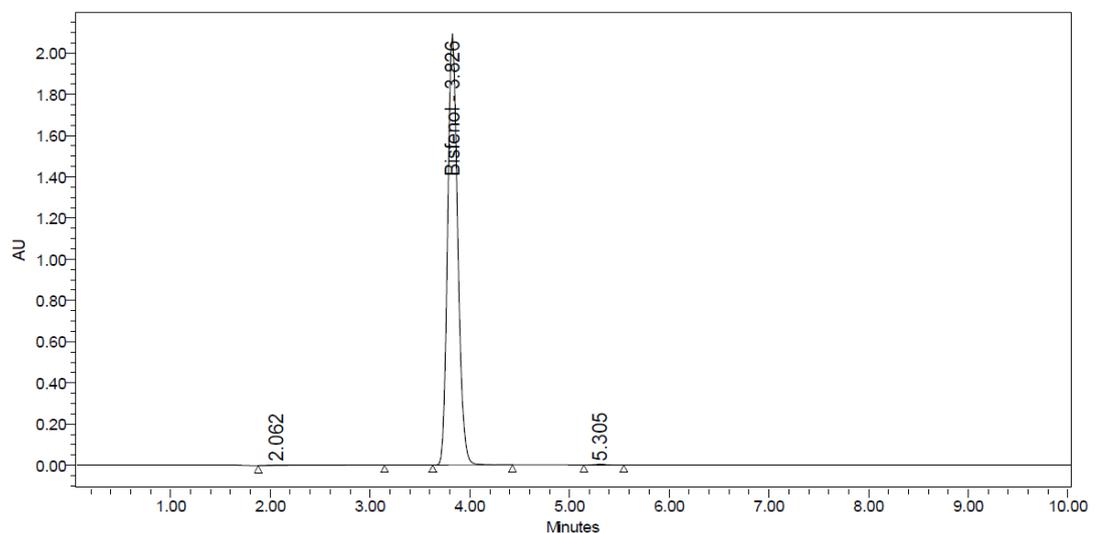


Figura 3.9. Cromatograma de HPLC donde aparece el bisfenol A

3.3.7. Método de análisis por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS)

La determinación cualitativa de intermedios analizados durante los experimentos Fenton se realizó mediante un cromatógrafo de gases (GC-MS). Se empleó un cromatógrafo Shimadzu modelo 2010 Plus (Figura 3.10) equipado con un detector de masas y un inyector automático. Los compuestos orgánicos fueron separados usando una columna HP5 MS de 30m x 0.25 mm de diámetro interno. Como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1 ml/min. Se inyectó un volumen de 2 ml de todas las muestras sin

división de flujo. La temperatura inicial del horno fue de 50°C y aumenta hasta 350°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min. La temperatura del inyector se fijó en 270°C. Los parámetros de adquisición del espectrómetro de masas fueron en modo de ionización de impacto electrónico con una energía de 70 eV y un rango de masas de 45-500 (m/z). La librería NIST se utilizó para identificar los productos.



Figura 3.10. Cromatógrafo Shimadzu 2010 Plus

La figura 3.11 muestra un cromatograma GC-MS del lixiviado de Meruelo, en el que se ve la presencia de p-cresol, ibuprofeno y bisfenol A.

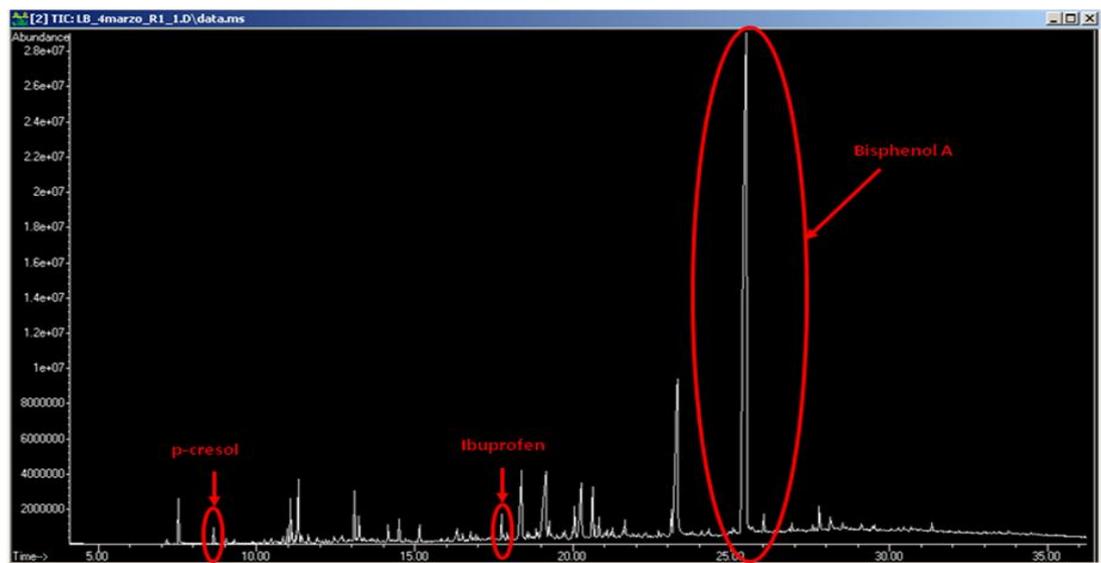


Figura 3.11. Análisis GC-MS del lixiviado de Meruelo en el que se muestra la presencia de compuestos recalcitrantes

4. RESULTADOS

Trabajos previos realizados en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica indican la presencia de compuestos recalcitrantes, cresol, ibuprofeno y bisfenol A, en los lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos de Meruelo, la tabla 4.1 muestra la caracterización físico-química promedio de esos lixiviados.

Tabla 4.1. Caracterización físico-química del lixiviado del vertedero de Meruelo

| Parámetro | Media |
|---------------------------------------|-------|
| pH | 7,57 |
| Conductividad (mS/cm) | 14,28 |
| SST (mg/L) | 215 |
| DQO (mg/L) | 2147 |
| COT (mg/L) | 872 |
| DQOb/DQO (mg/L) | 0,14 |
| N-NH ₄ ⁺ (mg/L) | 1167 |
| Cl ⁻ (mg/L) | 1907 |
| NO ₃ ⁻ (mg/L) | 9,19 |
| PO ₄ ³⁻ (mg/L) | 50,64 |
| SO ₄ ⁻ (mg/L) | 17,15 |

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de las variables de operación en el proceso Fenton para la eliminación de BPA en disolución acuosa.

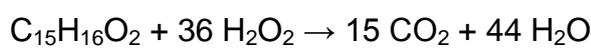
En el proceso Fenton las variables de operación más importantes, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, son las dosis de hierro y de peróxido de hidrógeno. Es de vital importancia determinar las concentraciones óptimas para alcanzar la máxima eficacia con el menor consumo de reactivos.

Para estudiar la influencia de todas estas variables y obtener las mejores condiciones de operación, varias series de experimentos fueron llevadas a cabo con la metodología experimental de “una variable cada vez”.

La metodología seguida para tal propósito ha consistido en una serie de experimentos Fenton estudiando las siguientes variables de operación:

- Influencia de la concentración inicial de hierro
- Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno
- Influencia de la presencia de cloruros
- Influencia de la temperatura
- Influencia de trabajar en continuo

Teniendo en consideración que la reacción de oxidación del bisfenol A es (Poerschmann et al. 2010):



Se puede suponer que la cantidad de peróxido de hidrógeno que hay que añadir para conseguir la degradación del bisfenol A sea $\text{H}_2\text{O}_2:\text{BPA} = 36:1$.

Todos los experimentos finalizaron cuando la concentración de peróxido de hidrógeno fue inferior de 3,4 mg/L, límite de detección, o cuando la degradación se mantuvo constante a lo largo del tiempo.

Para todas las series de experimentos Fenton se realizaron los métodos analíticos descritos en el desarrollo experimental de este Proyecto Fin de Carrera. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las tablas del Anexo I.

4.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE HIERRO

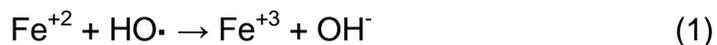
Para la primera serie de experimentos se varió la concentración inicial de hierro en el rango de 5-100 mg/L manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno en 300 mg/L, con el fin de encontrar la dosis óptima de catalizador para el proceso Fenton. La tabla 4.2 muestra las condiciones en las que se llevó a cabo la primera serie de experimentos.

Tabla 4.2. Condiciones de trabajo para la serie I de experimentos

| Serie | Experimento | [BPA ₀] mg/L | [Fe ⁺²] mg/L | [H ₂ O ₂] mg/L | Relación Molar H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /BPA | [Cl ⁻] mg/L | T ^a °C |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------|
| I | 1-2 | 100 | 5 | 300 | 20:0,2:1 | 0 | 25 |
| | 3-4 | | 25 | | 20:1:1 | | |
| | 5-6 | | 50 | | 20:2:1 | | |
| | 7-8 | | 75 | | 20:3:1 | | |
| | 9-10 | | 100 | | 20:4:1 | | |

- Análisis de COT

La figura 4.1 recoge la evolución de la concentración de COT adimensional con el tiempo para la primera serie de experimentos Fenton en los que se mantiene constante la concentración de peróxido de hidrógeno en 300 mg/L. Como puede observarse, la reacción es rápida al principio del proceso de oxidación. A medida que aumenta la concentración inicial de hierro, la eliminación de COT es mucho más rápida, siendo con 75 y 100 mg/L del entrone 30% tras 10 minutos. En la figura también se observa que no hay influencia en la eliminación de COT por encima de 75 mg/L de catalizador. Esto se debe a que se produce una tendencia opuesta a la deseada, ya que los radicales hidroxilo reaccionan con el hierro según (1) (Flox et al. 2007):



Además en la figura 4.1 también se observa que la eliminación de materia orgánica no tiene lugar en presencia sólo de peróxido, debido a que el proceso de formación de radicales hidroxilo no se produce si no hay catalizador (2) (Kavitha y Palanivelu, 2005):

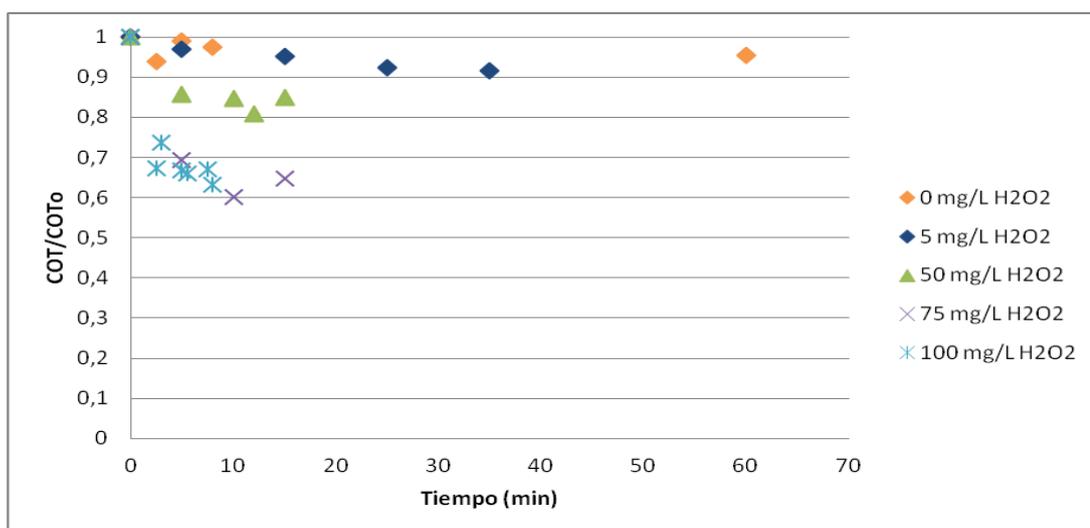
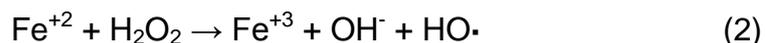


Figura 4.1. Reducción de la concentración de COT frente al tiempo para los experimentos en los cuales la concentración de hierro varía entre 0 y 100 mg/L ($[\text{H}_2\text{O}_2]=300$ mg/L)

En la figura 4.2 se muestra el porcentaje de reducción de COT para las distintas concentraciones de hierro, mostrándose además el tiempo de oxidación necesario para el consumo total de la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida. Como se observa la reducción de COT aumenta con la cantidad de catalizador añadida, alcanzando un 30% de eliminación para 75 mg/L de hierro.

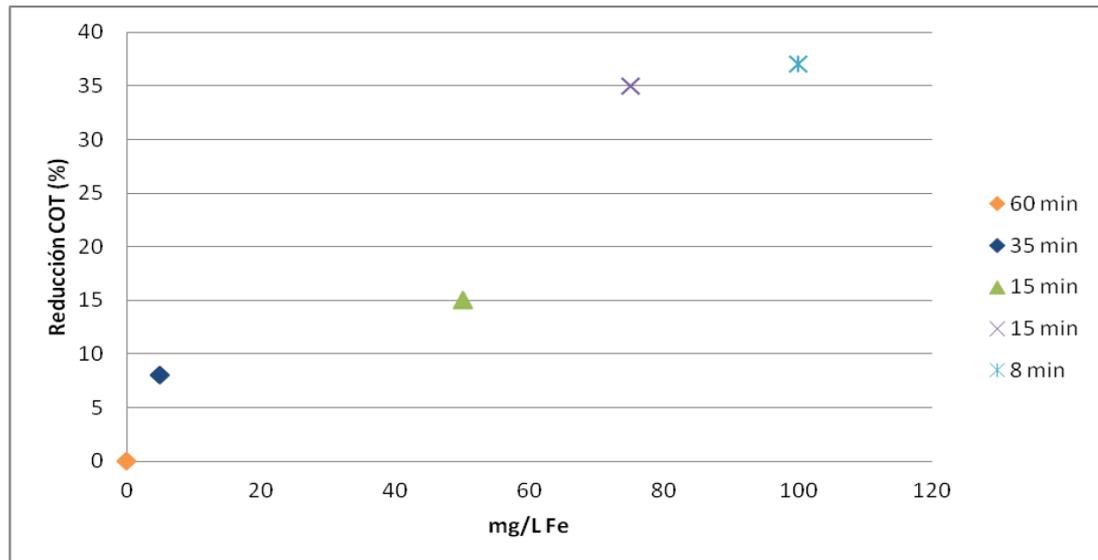


Figura 4.2. Reducción de la concentración de COT en porcentaje frente a la concentración inicial de hierro, $[H_2O_2]= 300$ mg/L

La mayor reducción de COT tiene lugar en los primeros minutos del experimento. La velocidad de eliminación de COT se puede aproximar a una cinética de primer orden, ajustándose bastante bien a la expresión propuesta:

$$-r = \frac{dC}{dt} = k * C$$

Que integrando entre una concentración COT y COT_0 .

$$\ln\left(\frac{COT_0}{COT}\right) = k * t$$

Siendo:

COT = concentración de carbono orgánico total en mg/L para cada tiempo

COT_0 = concentración de carbono orgánico total inicial en mg/L

t = tiempo de oxidación en min

k = constante de velocidad en min^{-1} , se obtiene de la representación de la expresión integrada.

A partir de las ecuaciones anteriores se muestra en la tabla 4.3 las constantes cinéticas y los ajustes correspondientes a la serie I de experimentos, en ella se puede ver como a medida que aumenta la concentración inicial de hierro mayor es la constante de velocidad.

Tabla 4.3. Cinética y ajustes de COT de orden 1 para los experimentos en los cuales la concentración de hierro fue la variable ($[H_2O_2]=300$ mg/L)

| Orden 1 | | | | |
|---------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
| Exp | Fe ⁺² mg/L | H ₂ O ₂ mg/L | k COT (min ⁻¹) | R ² |
| 1-2 | 5 | 300 | 2,50E-03 | 0,93 |
| 3-4 | 25 | 300 | - | - |
| 5-6 | 50 | 300 | 1,12E-02 | 0,68 |
| 7-8 | 75 | 300 | 2,45E-02 | 0,53 |
| 9-10 | 100 | 300 | 4,43E-02 | 0,65 |

· Análisis de DQO

La figura 4.3 recoge la evolución de la concentración de la DQO adimensional con el tiempo. Como ocurre con la reducción de la concentración de COT, la reacción es más rápida en el principio del proceso de oxidación. Del mismo modo, a medida que aumenta la concentración de hierro la eliminación de DQO es más rápida. En la figura también se observa que no hay una gran influencia en la eliminación de DQO por encima de 25 mg/L de catalizador. En cambio, sí que hay influencia en la duración del experimento, ya que cuanto mayor es la concentración de catalizador añadida más rápido se consume el peróxido de hidrógeno añadido y por tanto menor es el tiempo del experimento, siendo de 60 minutos para 25 mg/L, de 15 minutos para 75 mg/L y de 8 minutos para 100 mg/L de catalizador.

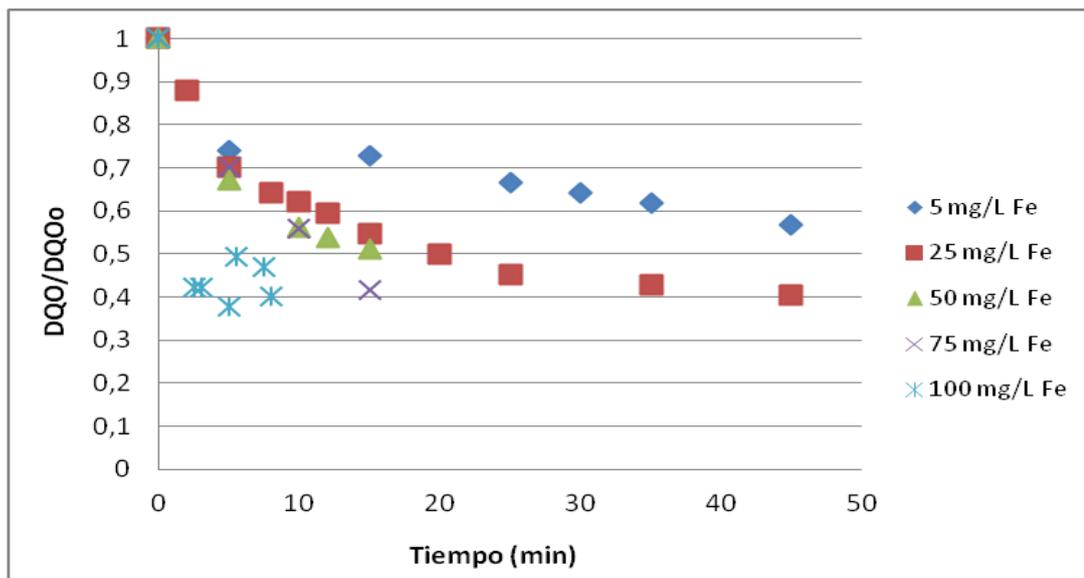


Figura 4.3. Reducción de DQO frente al tiempo para los experimentos en los cuales la concentración de hierro fue la variable ($[H_2O_2]=300$ mg/L)

En la figura 4.4 se muestra el porcentaje de reducción de DQO para las distintas concentraciones de hierro, mostrándose además el tiempo de oxidación necesario para el consumo completo de la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida. Se puede comprobar que cuanto mayor es la cantidad de catalizador añadida más reducción se obtiene, y a su vez en menos tiempo, salvo cuando la concentración inicial de hierro es de 100 mg/L, que los resultados son dispersos. Como se observa la reducción de DQO máxima es del 60% para 25, 75 y 100 mg/L, en cambio se observa mucha diferencia en la duración de los experimentos, siendo de 60 minutos para 25 mg/L, de 15 minutos para 75 mg/L y de 8 minutos para 100 mg/L de catalizador.

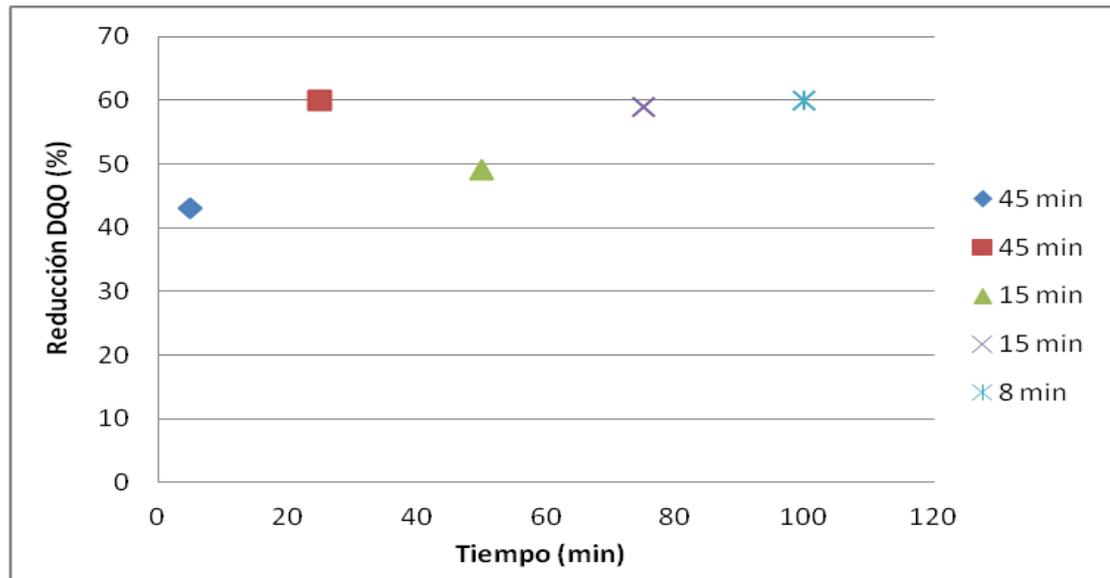


Figura 4.4. Reducción de la concentración de DQO en porcentaje frente a la concentración inicial de hierro, $[H_2O_2]= 300 \text{ mg/L}$

Al igual que ocurrió con la reducción de la concentración de COT, la mayor reducción de DQO ocurre en los primeros minutos, para después ser cada vez más lenta. También se ajusta bastante bien a una cinética de primer orden.

$$-r = \frac{dC}{dt} = k * t$$

E integrando entre DQO y DQO_0 .

$$\ln\left(\frac{DQO_0}{DQO}\right) = k * t$$

Siendo:

DQO = concentración de demanda química de oxígeno en mg/L para cada tiempo

DQO_0 = concentración de demanda química de oxígeno inicial en mg/L

k = constante de velocidad en min^{-1} , se obtiene de la representación de la expresión integrada.

t = tiempo de oxidación en minutos

El ajuste cinético para los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de hierro de 100 mg/L mostraron unos resultados muy dispersos debido a que la velocidad de eliminación de DQO es muy rápida y los métodos analíticos no permiten determinar con exactitud su valor. En la tabla 4.4 se muestran las constantes cinéticas y ajustes correspondientes a la serie II de experimentos. Al igual que con el COT a medida que aumenta la concentración inicial de hierro también es mayor la constante cinética, obteniéndose con 75 mg/L su mayor valor.

Tabla 4.4. Cinética y ajustes de DQO de orden 1 para los experimentos en los cuales la concentración inicial de hierro fue la variable ($[H_2O_2]=300$ ppm)

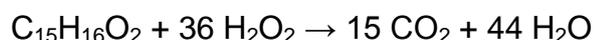
| Orden 1 | | | | |
|---------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
| Exp | Fe ⁺² mg/L | H ₂ O ₂ mg/L | k DQO (min ⁻¹) | R ² |
| 1-2 | 5 | 300 | 1,21E-02 | 0,94 |
| 3-4 | 25 | 300 | 2,97E-02 | 0,92 |
| 5-6 | 50 | 300 | 4,41E-02 | 0,92 |
| 7-8 | 75 | 300 | 5,72E-02 | 0,99 |

Atendiendo a los resultados de DQO y COT, en ambos casos la mayor degradación de materia orgánica se obtiene para concentraciones de 75 mg/L alcanzándose el 35% de reducción de COT y 60% de DQO. Para concentraciones mayores de catalizador, 100 mg/L de hierro se obtiene una reducción ligeramente superior llegándose al 37% de reducción de COT y 60% de DQO. Teniendo en cuenta aspectos económicos se decidió que el valor óptimo de concentración de hierro para las condiciones estudiadas es de 75 mg/L, ya que el consumo de reactivo sería menor.

El hecho de que no se degrade más materia orgánica en el proceso Fenton se puede deber a la materia orgánica recalcitrante, probablemente formada por ácidos de cadena corta.

4.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE PERÓXIDO

Una vez establecida la dosis óptima de hierro para la degradación de bisfenol A se realizó una segunda serie de experimentos para encontrar la dosis óptima de peróxido de hidrógeno. El rango de concentraciones que se estudiaron fue entre 150 y 750 mg/L de peróxido de hidrógeno, dentro de ese rango se encuentra la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno correspondiente a la oxidación de un mol de bisfenol A según la reacción (Poerschmann et al. 2010):



Según la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{BPA} = 36:1$, para 100 mg/L de bisfenol A la cantidad de peróxido que se debería añadir es de 536 mg/L.

La tabla 4.5 muestra un resumen de las condiciones de trabajo para la segunda serie de experimentos.

Tabla 4.5. Condiciones de trabajo para la segunda serie de experimentos

| Serie | Experimento | [BPA ₀] mg/L | [Fe ⁺²] mg/L | [H ₂ O ₂] mg/L | Relación Molar H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /BPA | [Cl ⁻] mg/L | T ^a °C |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------|
| II | 11-12 | 100 | 75 | 150 | 10:3:1 | 0 | 25 |
| | 13-14 | | | 450 | 30:3:1 | | |
| | 15-16 | | | 600 | 40:3:1 | | |
| | 17-18 | | | 750 | 50:3:1 | | |

- Análisis de COT

La figura 4.5 recoge la evolución de la concentración de COT adimensional con el tiempo para la segunda serie de experimentos Fenton

en los que se mantiene constante la concentración de hierro en 75 mg/L. Como puede observarse la reacción es rápida al principio del proceso de oxidación. A medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno la eliminación de COT es mucho más rápida, 50% en 20 minutos para 600 mg/L de H₂O₂. En la figura también se observa que no hay influencia en la eliminación de COT por encima de 600 mg/L de peróxido de hidrógeno, porque puede tener lugar la degradación del propio peróxido de hidrógeno por los radicales hidroxilo como se vio en la ecuación (1), la cual es una reacción indeseada.

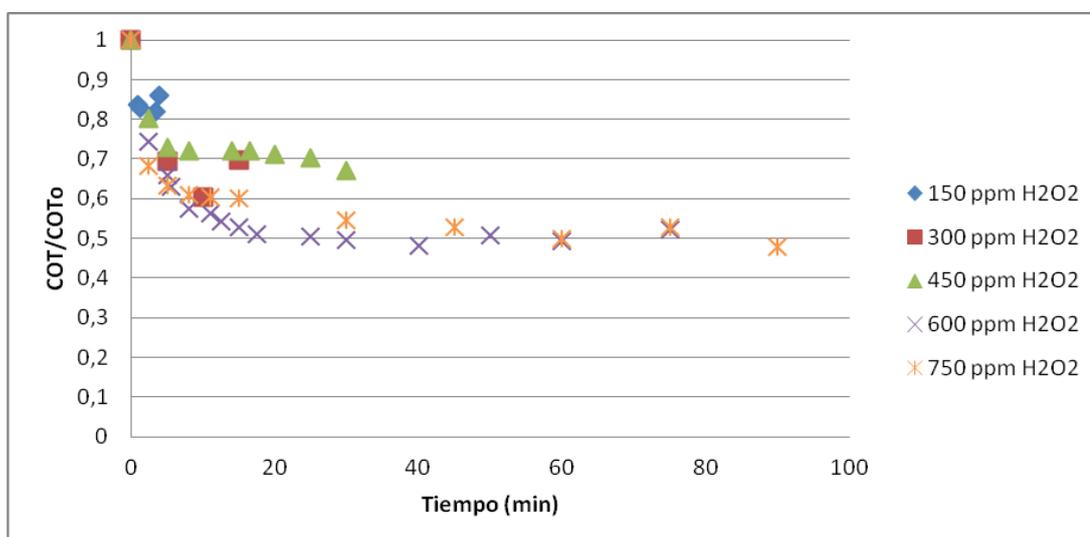


Figura 4.5. Reducción de la concentración de COT adimensional frente al tiempo para los experimentos en los cuales la concentración de peróxido inicial se varió entre 150 y 750 mg/L ($[Fe^{+2}] = 75$ mg/L)

La figura 4.6 muestra de manera más clara el porcentaje de reducción de COT para las distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno añadidas, mostrándose además el tiempo de oxidación necesario para consumir por completo la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido. Se puede comprobar que cuanto mayor es la concentración de peróxido de hidrógeno mayor es la mineralización, alcanzándose un 50% para las concentraciones más altas de peróxido de peróxido de hidrógeno, 600 mg/L y 750 mg/L. Por contra, para concentraciones inferiores a 450 mg/L de peróxido la mineralización es inferior al 40%.

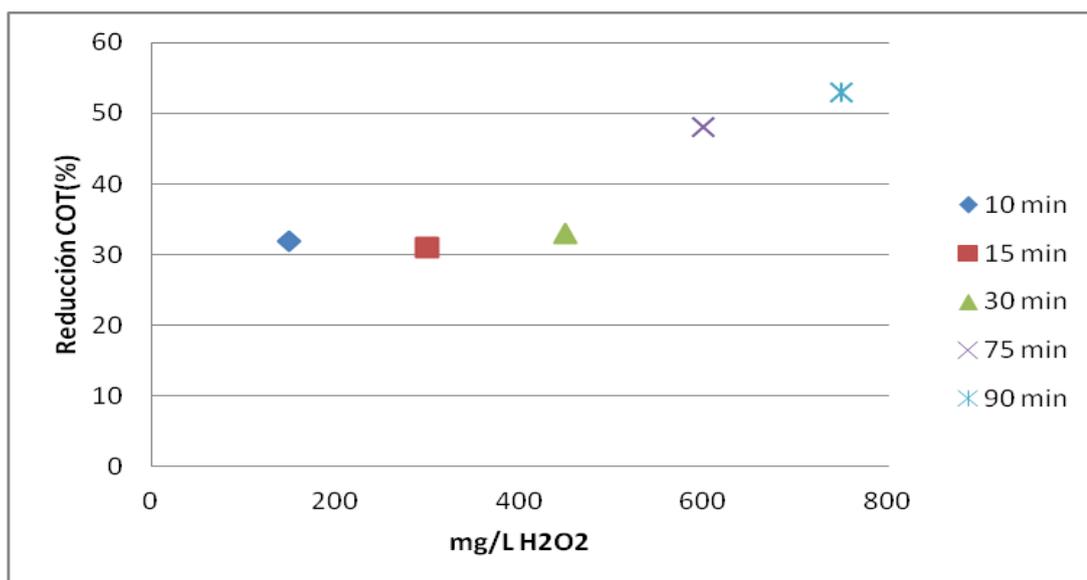


Figura 4.6. Reducción de la concentración de COT en porcentaje frente a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, $[Fe^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$

Como se observa en la figura 4.5, la mayor reducción de COT se produce durante los primeros minutos del experimento. A partir de esas expresiones, la tabla 4.6 muestra las constantes cinéticas y los ajustes para la serie II de experimentos. En este caso los resultados obtenidos no pueden representarse por una cinética de primer orden en base al ajuste obtenido.

Tabla 4.6. Cinética y ajustes de COT de orden 1 para los experimentos en los cuales la concentración de peróxido fue la variable ($[Fe^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$)

| Orden 1 | | | | |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------|
| Exp | $Fe^{+2} \text{ mg/L}$ | $H_2O_2 \text{ mg/L}$ | k COT (min^{-1}) | R^2 |
| 11-12 | 75 | 150 | 3,56E-01 | 0,85 |
| 7-8 | 75 | 300 | 2,45E-02 | 0,53 |
| 13-14 | 75 | 450 | 8,40E-03 | 0,54 |
| 15-16 | 75 | 600 | 5,20E-03 | 0,33 |
| 17-18 | 75 | 750 | 4,70E-03 | 0,55 |

- Análisis de DQO

La figura 4.7 recoge la evolución de la concentración de la DQO adimensional con el tiempo. Como ocurre con la reducción de la concentración de COT, cuanto mayor es la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno mayor es la reducción de la concentración de DQO, llegándose a valores cercanos al 70% para concentraciones superiores a 450 mg/L de peróxido de hidrógeno. La mayor degradación de la materia orgánica tiene lugar en los primeros 10 minutos de oxidación, alrededor del 50%, para las distintas concentraciones de peróxido y posteriormente la velocidad de degradación comienza a disminuir hasta mantenerse constante.

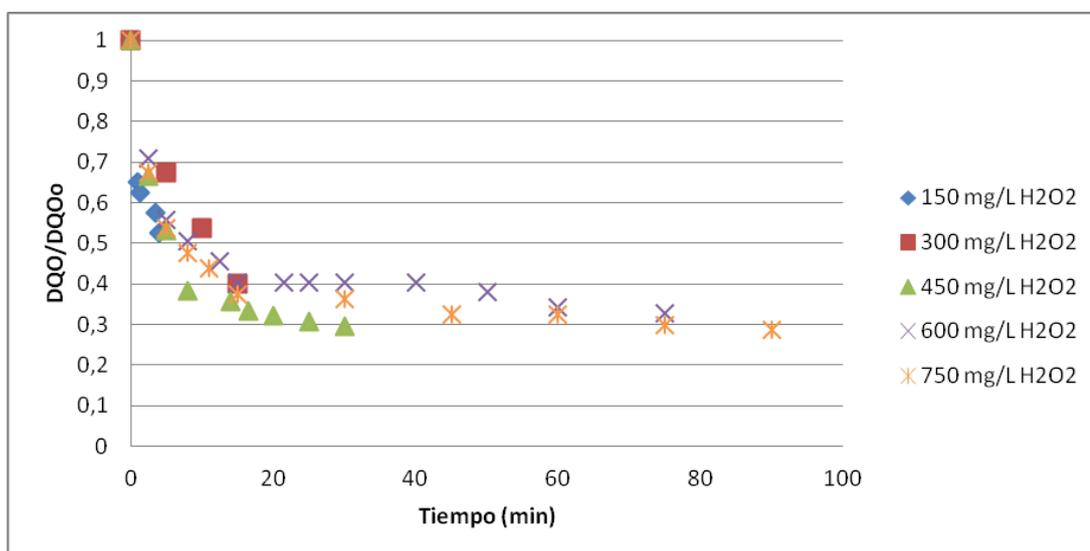


Figura 4.7. Reducción de DQO adimensional frente al tiempo para los experimentos en los cuales la concentración de peróxido varió entre 150 y 750 mg/L ($[H_2O_2]=300$ mg/L)

En la figura 4.8 se muestra el porcentaje de reducción de DQO para las distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, mostrándose además el tiempo de oxidación necesario para el consumo de la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido al inicio del experimento. Se puede observar que hay una reducción del 70% de DQO para concentraciones superiores a 450 mg/L de peróxido de hidrógeno.

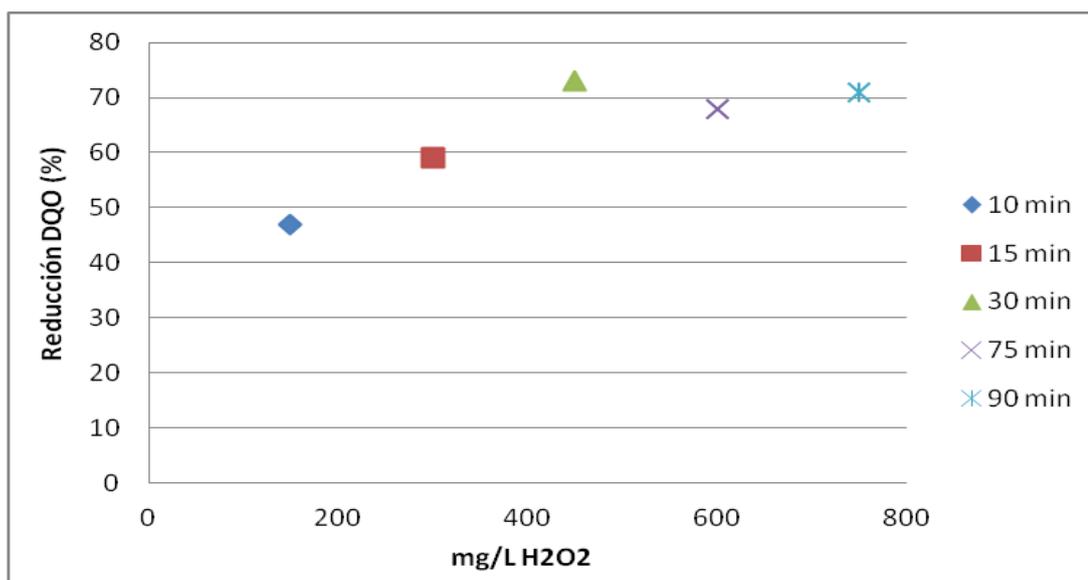


Figura 4.8. Reducción de la concentración de DQO en porcentaje frente a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, $[Fe^{+2}] = 75$ mg/L

Como ocurría con la reducción de COT, la mayor reducción de DQO ocurre durante los primeros minutos de los experimentos, dando lugar a una etapa en la cual la reducción es casi nula, que suele ser tras 15 minutos de experimento. A partir de las expresiones, la tabla 4.7 muestra los valores de las constantes cinéticas y ajustes para la serie II de experimentos. Se puede observar que para los experimentos en los cuales la cantidad de peróxido de hidrógeno es mayor a 300 mg/L la velocidad casi no varía.

Tabla 4.7. Cinética y ajustes de DQO de orden 1 para los experimentos en los cuales la concentración de peróxido fue la variable ($[Fe^{+2}] = 75$ mg/L)

| Orden 1 | | | | |
|---------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
| Exp | Fe ⁺² mg/L | H ₂ O ₂ mg/L | k DQO (min ⁻¹) | R ² |
| 11-12 | 75 | 150 | 1,28E-01 | 0,89 |
| 7-8 | 75 | 300 | 5,72E-02 | 0,92 |
| 13-14 | 75 | 450 | 7,06E-02 | 0,89 |
| 15-16 | 75 | 600 | 3,87E-02 | 0,81 |
| 17-18 | 75 | 750 | 5,96E-02 | 0,88 |

Teniendo en cuenta los valores experimentales de reducción de COT y DQO, además de las constantes de velocidad, se llegó a la consideración de que la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno a añadir es 600 mg/L. En estas condiciones se alcanzan un valor de 50% de mineralización y un 70% de reducción de DQO con un consumo menor de peróxido de hidrógeno y tiempo de oxidación inferior.

Después del estudio de las mejores condiciones de operación para la degradación del bisfenol A, se consideró como dosis óptimas 75 mg/L de hierro y 600 mg/L de peróxido de hidrógeno.

4.3 DEGRADACIÓN DE BISFENOL A CON EL TIEMPO DE OXIDACIÓN FENTON

Simultáneamente a las primeras dos series de experimentos y comprobando que tanto la concentración inicial de COT como la de DQO se veían reducidas, se analizó la degradación del bisfenol A con el tiempo de oxidación.

Los resultados muestran que el proceso Fenton es un tratamiento eficaz para la eliminación del bisfenol A. Para las distintas series estudiadas no se encuentra bisfenol A en la primera muestra tomada a 2,5 minutos de oxidación Fenton, excepto para las concentraciones de hierro más bajas, 5 mg/L y 25 mg/L.

La figura 4.9 muestra la evolución del bisfenol A frente al tiempo de oxidación en los experimentos en los cuales se pudo hacer su seguimiento.

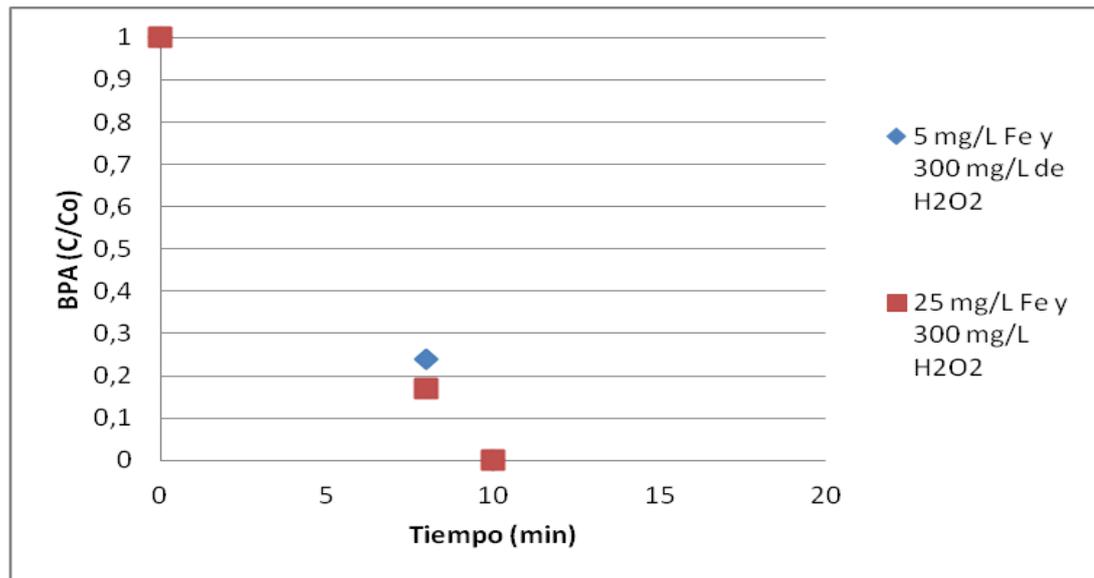


Figura 4.9. Seguimiento de la evolución de la degradación del bisfenol A adimensional

En cuanto a la cinética de reducción de la concentración del bisfenol A, está se ajusta a un primer orden de manera satisfactoria, lo cual está en concordancia con el estudio realizado por Muruganathan et al. 2008, y según las siguientes expresiones:

$$-r = \frac{dC}{dt} = k * t$$

E integrando entre BPA y BPA₀.

$$\ln\left(\frac{BPA_0}{BPA}\right) = k * t$$

Donde:

BPA = concentración de bisfenol A para cada tiempo

BPA₀ = concentración inicial de bisfenol A

k = constante cinética

t = tiempo de oxidación

La tabla 4.8 muestra la cinética de la reducción y ajustes del bisfenol A para un primer orden en los experimentos en los que se pudo hacer su seguimiento. Como se puede ver la velocidad es mayor cuanto mayor es la concentración de hierro.

Tabla 4.8. *Cinética y ajustes de reducción del bisfenol de orden 1 para los experimentos en los cuales se pudo realizar su seguimiento*

| Orden 1 | | | | |
|---------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
| Exp | Fe ⁺² mg/L | H ₂ O ₂ mg/L | k BPA (min ⁻¹) | R ² |
| 1-2 | 5 | 300 | 1,79E-01 | 1 |
| 3-4 | 25 | 300 | 2,22E-01 | 1 |

4.4 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE CLORUROS

Una de las características de los lixiviados de vertedero es la presencia de cloruros en su composición. La bibliografía recoge que estos aniones reducen la velocidad del proceso de oxidación Fenton ya que pueden "secuestrar" los radicales hidroxilo según la reacción (3) (Kiwi et al, 2000):



Debido a la presencia de bisfenol A en la composición de los lixiviados (Yamamoto et al. 2001, Slack et al. 2005), se estudió la influencia de los cloruros en el proceso Fenton para la degradación de bisfenol A. Los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de reactivos Fenton estudiados previamente. Se añadieron 2000 mg/L de cloruros por ser la concentración media encontrada en los lixiviados de vertedero.

La tabla 4.9 muestra las condiciones de trabajo para la serie III de experimentos Fenton.

Tabla 4.9. Condiciones de trabajo para la tercera serie de experimentos

| Serie | Experimento | [BPA ₀] mg/L | [Fe ⁺²] mg/L | [H ₂ O ₂] mg/L | Relación Molar H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /BPA | [Cl ⁻] mg/L | T ^a °C |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------|
| III | 19-20 | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 2000 | 25 |

- Análisis de COT

La figura 4.10 recoge la evolución de la reducción de COT adimensional cuando las concentraciones iniciales de hierro y peróxido de hidrógeno fueron 75 y 600 mg/L respectivamente. Como puede observarse en ambas gráficas el hecho de haber añadido cloruros antes de realizar el experimento tuvo una ligera influencia en el nivel de reducción de COT, que fue de un 55%. En este caso, y como ha pasado anteriormente, al principio del experimento la reducción de COT era muy rápida, alcanzando un 40% de mineralización en los primeros 15 minutos, dando lugar más tarde a una etapa en la cual la reducción es casi nula.

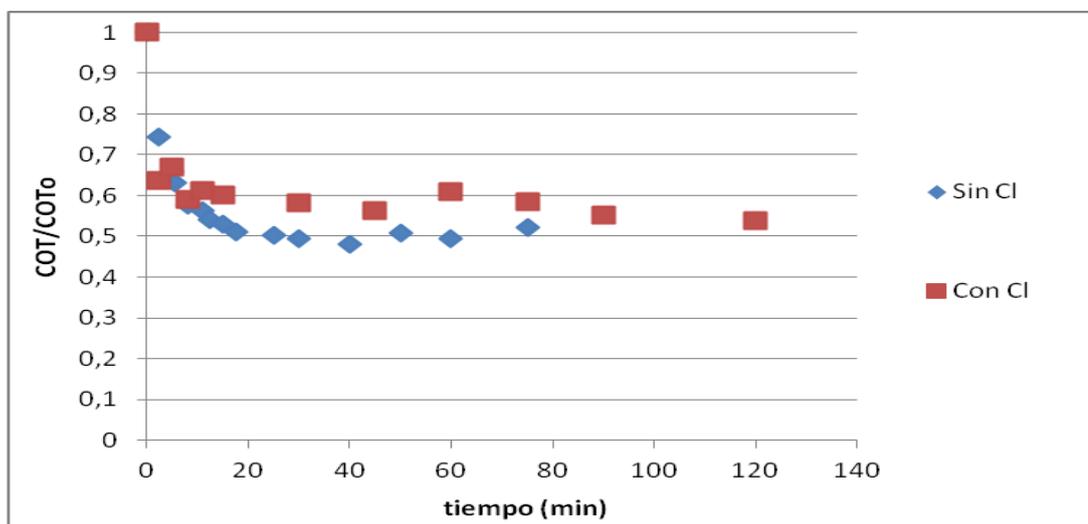


Figura 4.10. Comparación de los niveles de reducción de COT frente al tiempo cuando se añaden [Cl⁻]=2000 mg/L, para los experimentos en las condiciones [Fe⁺²]=75 mg/L y [H₂O₂]=600 mg/L

En la figura 4.11 se muestra la reducción de COT en porcentaje para los dos casos anteriores, y en los cuales se puede comprobar que la diferencia es del 5%, por lo que se podría decir que los cloruros tienen poca influencia en la reducción de COT para las condiciones estudiadas en este Proyecto Fin de Carrera.

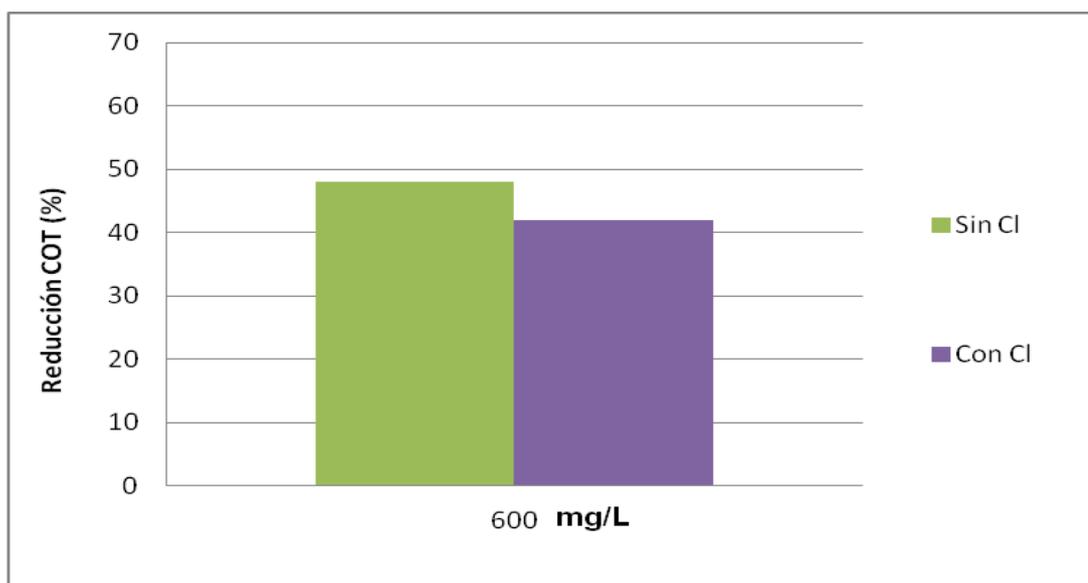


Figura 4.11. Porcentaje de reducción de la concentración de COT comparándose los experimentos en los que se añadieron cloruros y en los que no se añadieron, tras 75 minutos de experimento

• Análisis de DQO

Como ocurría en el caso de la reducción de COT, la reducción de DQO ocurre en los primeros tiempos del experimento y pasado un tiempo no hay casi reducción del mismo. A su vez se puede comprobar en la figura 4.12 que cuando se añadieron cloruros hubo una ligera influencia en la reducción de DQO, llegando al 50% de reducción a los 15 minutos tanto con cloruros como sin cloruros.

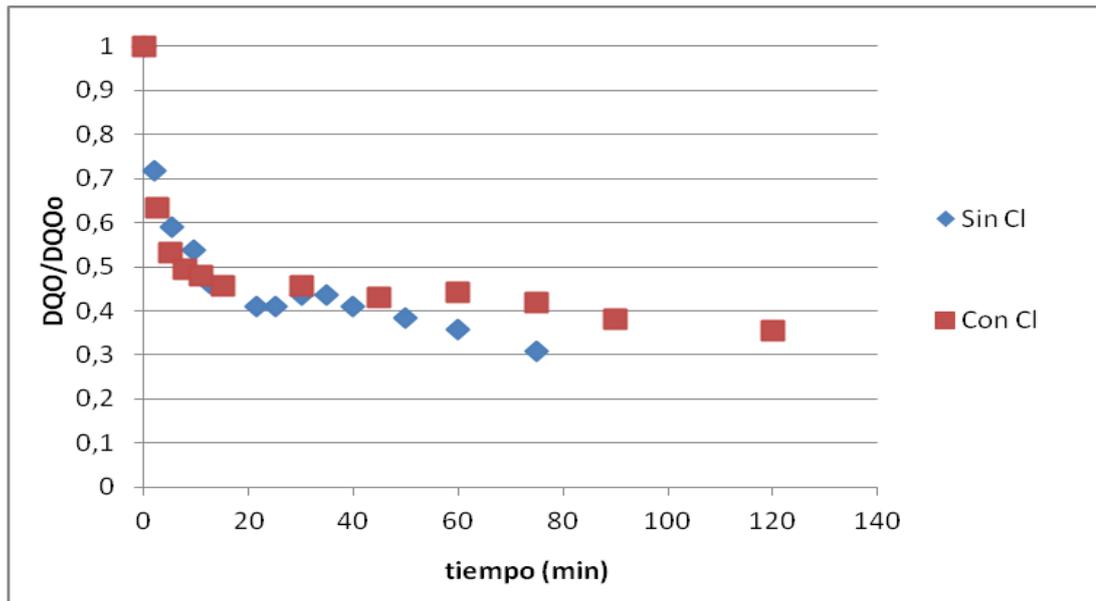


Figura 4.12. Comparación de los niveles de reducción de COT frente al tiempo cuando se añaden $[Cl^-]=2000$ mg/L, para los experimentos en las condiciones $[Fe^{+2}]=75$ mg/L y $[H_2O_2]=600$ mg/L

La reducción de DQO varió algo más entre los experimentos que si tenían cloruros y los que no tenían, quedando la diferencia entre ambos por debajo del 10%, tal como se puede observar en la figura 4.13.

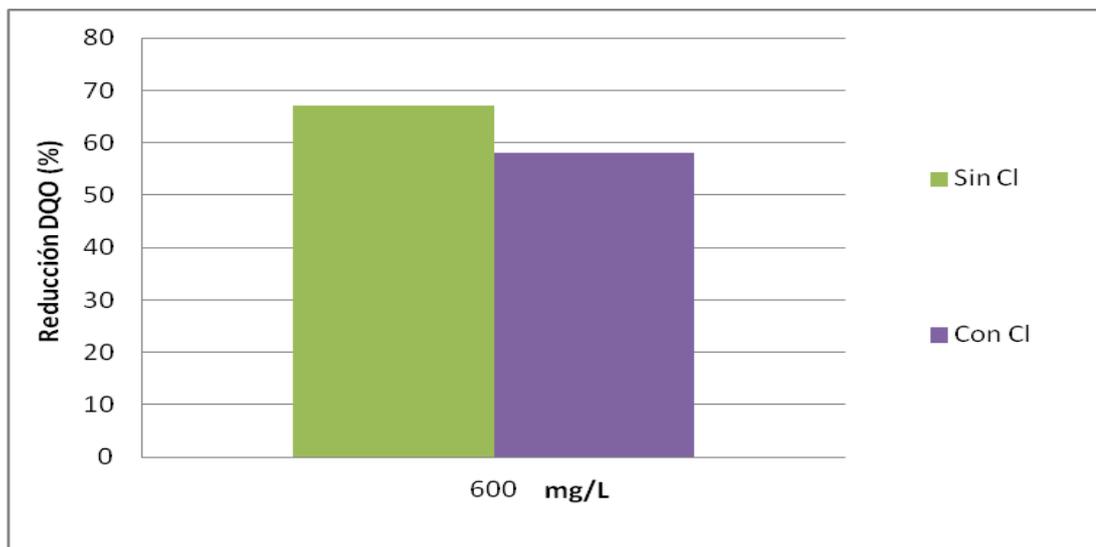


Figura 4.13. Porcentaje de reducción de la concentración de DQO comparándose los experimentos en los que se añadieron cloruros y en los que no se añadieron, tras 75 minutos de reacción

A la vista de estos resultados se puede concluir que la adición de cloruros afecta ligeramente a los niveles de reducción de COT y DQO, siendo la diferencia del 5% y 10% respectivamente.

4.5 INFLUENCIA DE OTRAS VARIABLES (TEMPERATURA Y DOSIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO)

Tras llevar a cabo las dos primeras series de experimentos se estudio la influencia de la temperatura y de la dosificación de peróxido de hidrógeno para las condiciones óptimas de hierro y peróxido de hidrógeno inicial. La tabla 4.10 muestra las condiciones de trabajo para la cuarta serie de experimentos.

Tabla 4.10. Condiciones de trabajo para la cuarta y quinta serie de experimentos

| Serie | Experimento | [BPA ₀] mg/L | [Fe ⁺²] mg/L | [H ₂ O ₂] mg/L | Relación Molar H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /BPA | [Cl ⁻] mg/L | T ^a °C |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------|
| IV | 21-22 | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 0 | 70 |
| V | 23-24* | 100 | 75 | 600 | 40:3:1 | 0 | 25 |

*Experimentos en los que dosificó el peróxido de hidrógeno

La reacción de oxidación en el proceso Fenton es endotérmica. La bibliografía muestra que la velocidad de oxidación aumenta con el incremento de la temperatura (Zhang et al. 2005), por ello se estudió el efecto de la temperatura realizando experimentos a 70°C en las condiciones óptimas de concentración inicial de hierro y peróxido de hidrógeno, 75 y 600 mg/L respectivamente. Como puede observarse en la figura 4.14 la velocidad de reducción de COT aumenta, superando el 50% en 5 minutos, y el tiempo del experimento disminuye cuando este se realiza a 70°C. Esto puede ser debido a que el aumento de temperatura cataliza la reacción, pero a su vez ese aumento de temperatura descomponga el peróxido de hidrógeno haciendo que este se agote más rápidamente. También se

observa que se alcanza casi el mismo nivel de reducción de COT al agotarse el peróxido de hidrógeno en ambos casos, siendo un valor cercano al 50%.

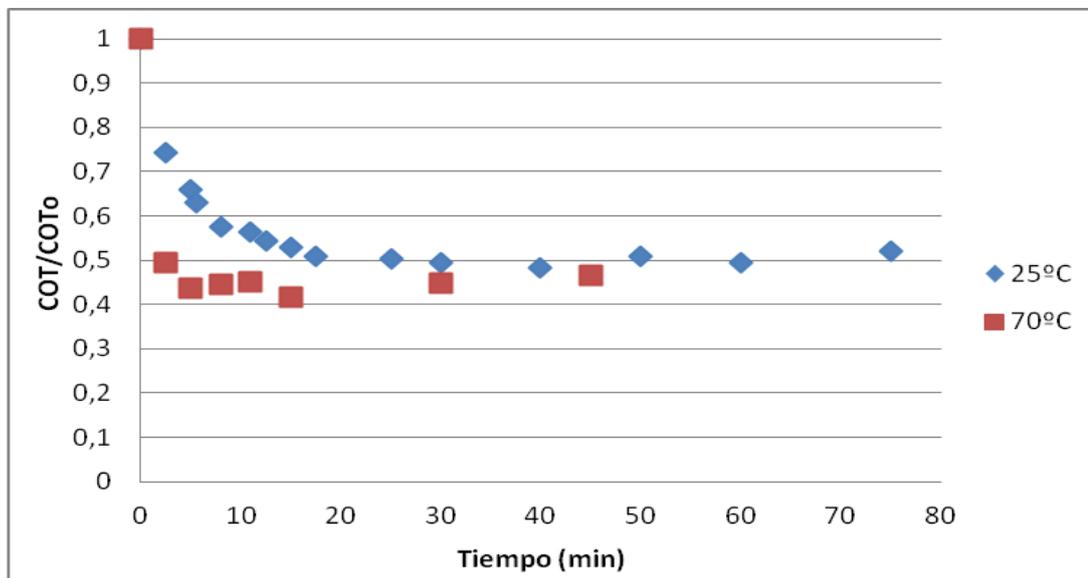


Figura 4.14. Comparación de la reducción de COT adimensional para los experimentos realizados a 25°C y 70°C

En cuanto a trabajar en continuo, se realizó porque se quería saber si el hecho de añadir toda la cantidad de peróxido de hidrógeno al inicio o su dosificación podrían influir en los valores de reducción de COT (Torres et al. 2008). Para la dosificación lo que se hizo fue decidir un tiempo de duración de experimento, en este caso 90 minutos, y dosificar los 600 mg/L de peróxido de hidrógeno de manera continua durante ese tiempo con la ayuda de una bomba peristáltica. Se puede comprobar en la figura 4.15 que la velocidad de reducción de COT inicialmente es baja, sólo se mineraliza un 20% en 30 minutos, ya que no hay suficientes radicales hidroxilo en la disolución para poder oxidar la materia orgánica, pero según avanza el tiempo la degradación es más rápida y finalmente se vuelve a ralentizar. En el final del experimento se consiguen valores de reducción de COT ligeramente superiores a cuando no se dosificó el peróxido y que se encuentran en el entorno del 55%.

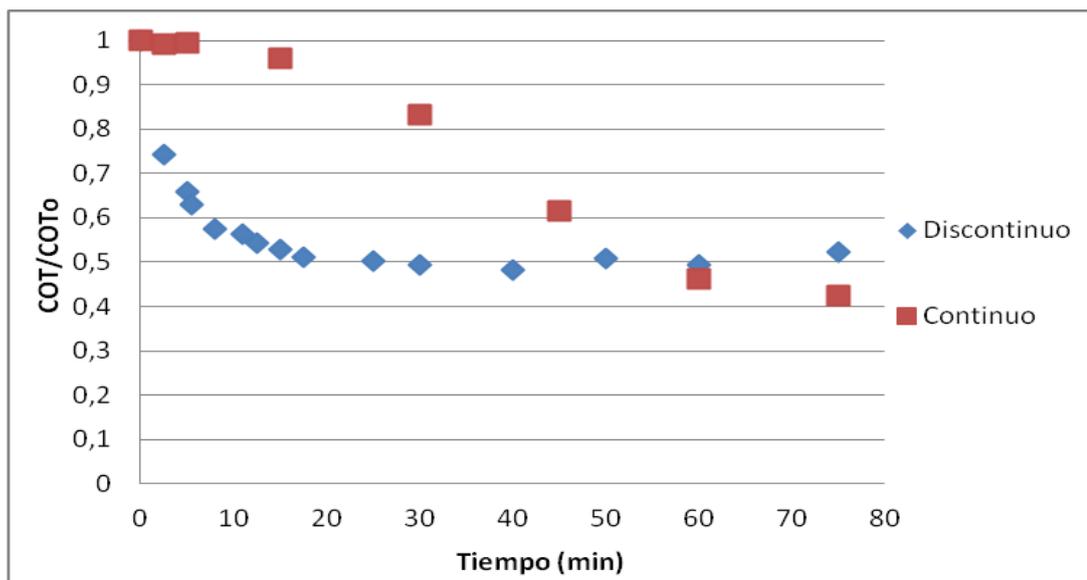


Figura 4.15. Comparación de la reducción de COT adimensional para los experimentos realizados añadiendo peróxido de hidrógeno en continuo y en discontinuo

En los experimentos en los cuales se dosificó el peróxido de hidrógeno también se pudo hacer un seguimiento de la reducción del bisfenol A con el tiempo, ya que al no haber disponibilidad de exceso de peróxido, el bisfenol A se eliminó más lentamente.

La figura 4.16 muestra una comparación entre los experimentos que se realizaron en las condiciones óptimas de hierro y peróxido de hidrógeno. En ella se puede comprobar como la reducción de COT, que pese a llevarse a cabo a distintas velocidades, acaba siendo entre el 50% y el 60%, por lo tanto se puede deducir que tanto si se añaden cloruros, se trabaja a 70°C o se trabaja en continuo no conseguiremos unos resultados muy distintos a los que se obtuvieron trabajando sin cloruros, a temperatura ambiente y en discontinuo, pero sí que estaremos afectando al tiempo de duración del experimento.

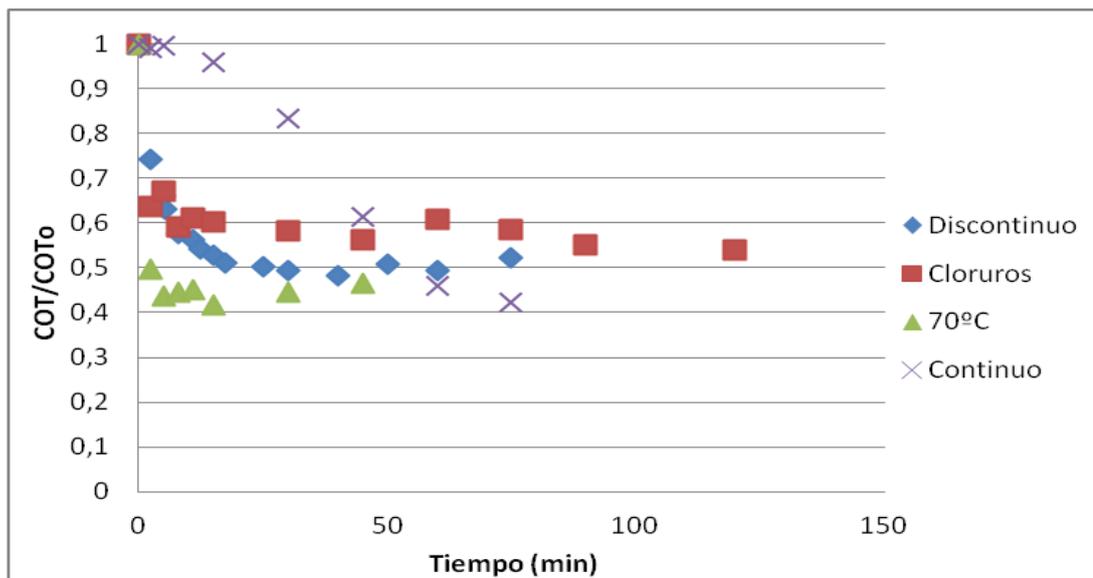


Figura 4.16. Comparación de los experimentos $[Fe^{+2}]=75$ mg/L $[H_2O_2]=600$ mg/L, respecto a todas las variables estudiadas en el proyecto

4.6 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS

Después de la realización de los experimentos mediante el proceso Fenton se vio que no se alcanzó la mineralización completa. Por ello se llevó a cabo el análisis de ácidos orgánicos mediante cromatografía iónica para conocer si el COT residual es debido a la formación de ácidos durante el proceso Fenton.

Los análisis mostraron la presencia de ácido acético, ácido fórmico y ácido oxálico, resultados que concuerdan con los estudios de Katsumasa et al. 2004 y Munoz et al. 2011. La figura 4.17 muestra la evolución del ácido oxálico con el tiempo y como en los experimentos a 70°C y discontinuo ya hay concentraciones superiores a 50 mg/L tras 5 minutos. A partir de 75 minutos en todos los experimentos se encuentra más de 80 mg/L de ácido oxálico.

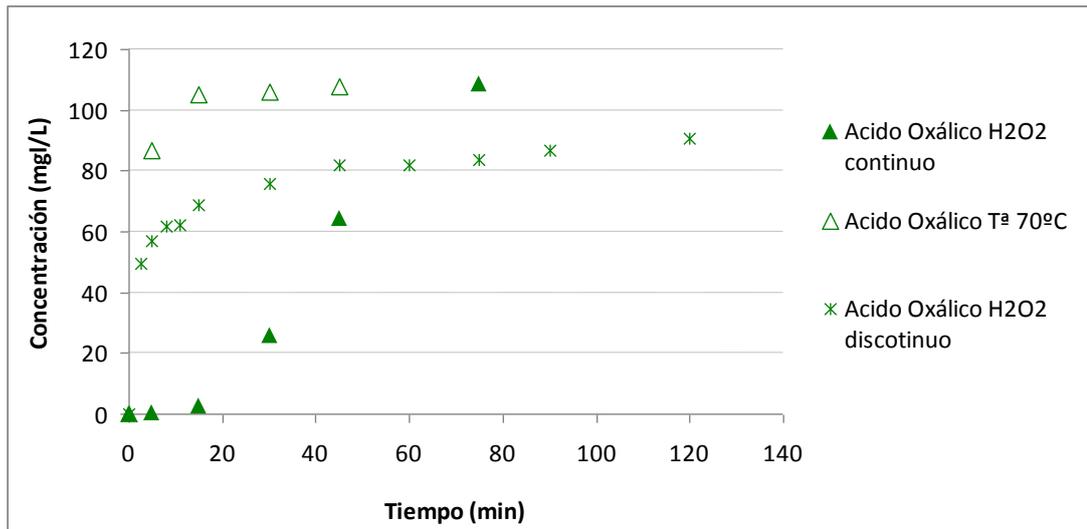


Figura 4.17. Evolución de la concentración del ácido oxálico para los distintos experimentos

En la figura 3.18 se muestra la evolución del ácido acético, y se puede ver como en el experimento a 70°C la concentración alcanza 20 mg/L en 2 minutos para después descender por debajo de 15 mg/L. Para los experimentos en continuo y discontinuo la concentración siempre es cercana a 10 mg/L.

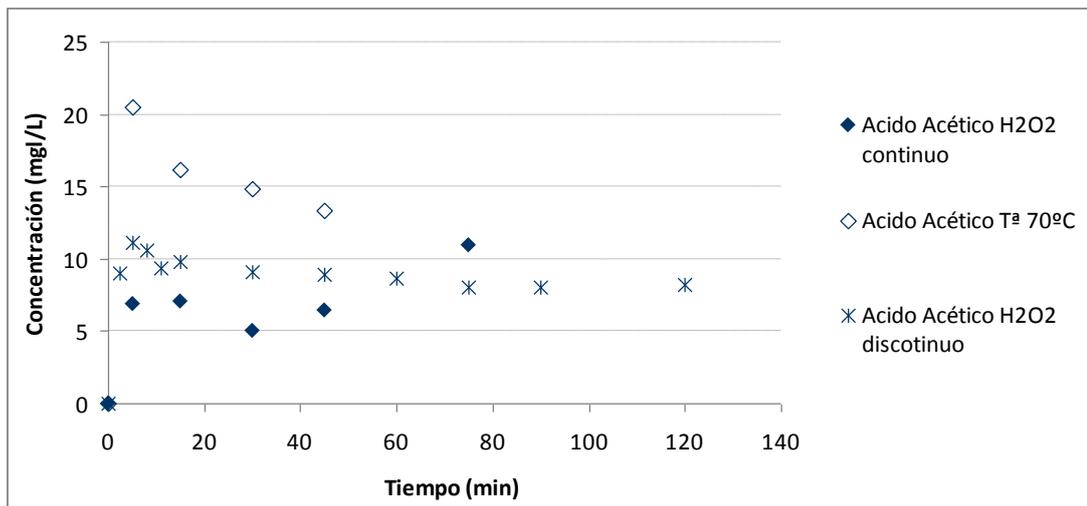


Figura 4.18. Evolución de la concentración del ácido acético para los distintos experimentos

En la figura 4.19 se muestra la evolución del ácido fórmico, el cual en el experimento en discontinuo alcanza 20 mg/L en menos de 5 minutos y luego desciende hasta 10 mg/L. En los experimentos a 70°C y en continuo ocurre la misma tendencia, solo que la concentración máxima alcanzada es inferior a 10 mg/L y esa concentración máxima se alcanza transcurrido más tiempo.

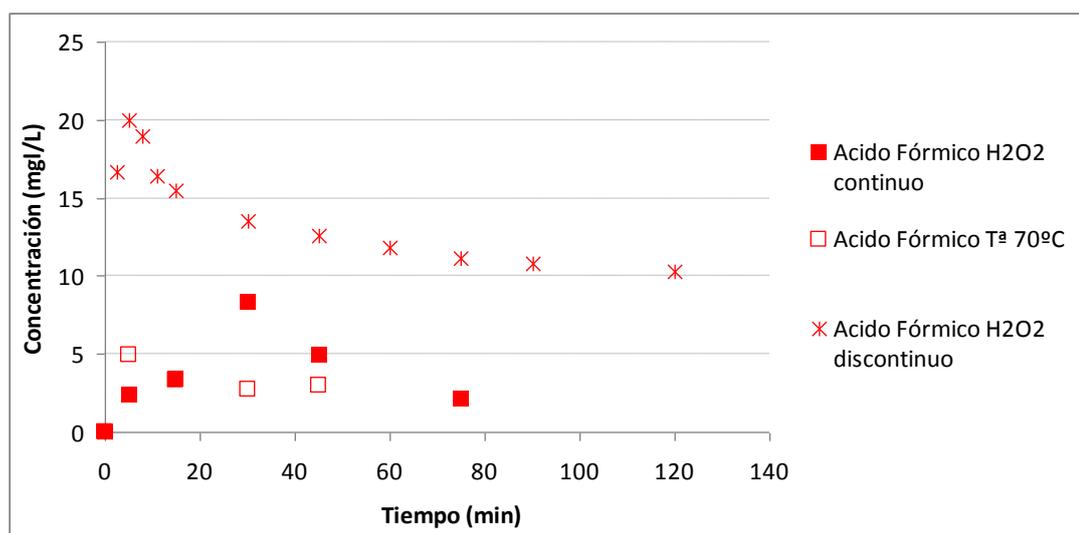


Figura 4.19. Evolución de la concentración del ácido fórmico para los distintos experimentos

A partir de estos datos se obtuvo el carbono teórico para conocer la contribución de los ácidos orgánicos y poder compararlo con los valores de COT experimental analizado durante los experimentos.

La figura 4.20 muestra la comparación entre el COT experimental y el COT teórico para el experimento realizado en discontinuo. Se observa que al final del experimento el COT experimental no se debe únicamente a la contribución de los ácidos orgánicos sino que también un 25% se debe a la presencia de compuestos orgánicos derivados del bisfenol A no identificados.

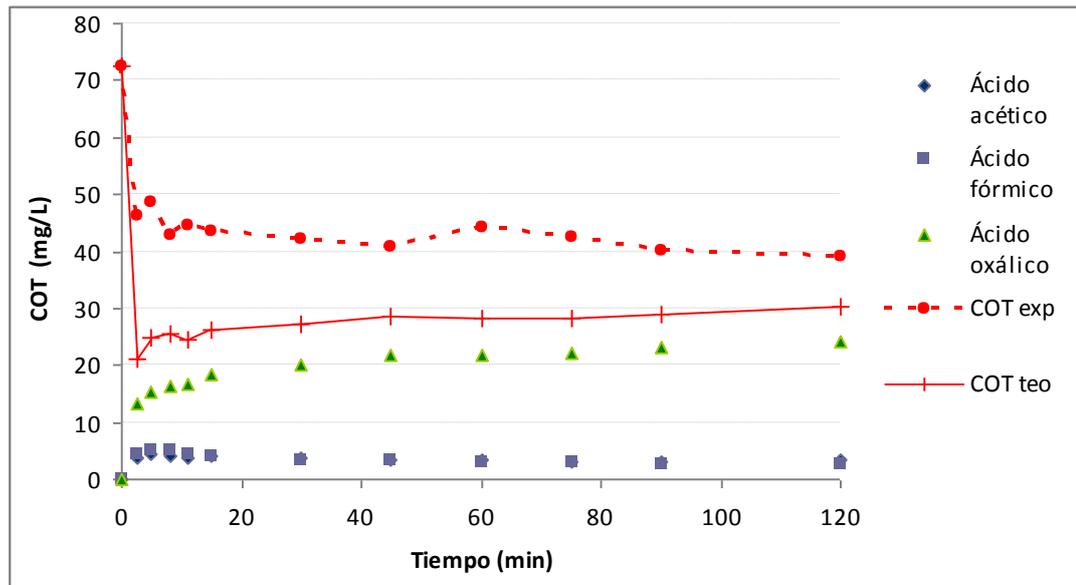


Figura 4.20. Comparación entre el valor de COT experimental y COT teórico debido a los ácidos oxálico, fórmico y acético en el experimento de 25°C realizado en continuo

La figura 4.21 muestra la comparación entre el COT experimental y el COT teórico en el experimento a 70°C, y se ve como el COT experimental se debe únicamente a la contribución de los ácidos orgánicos, ya que el valor del COT teórico coincide con el COT experimental.

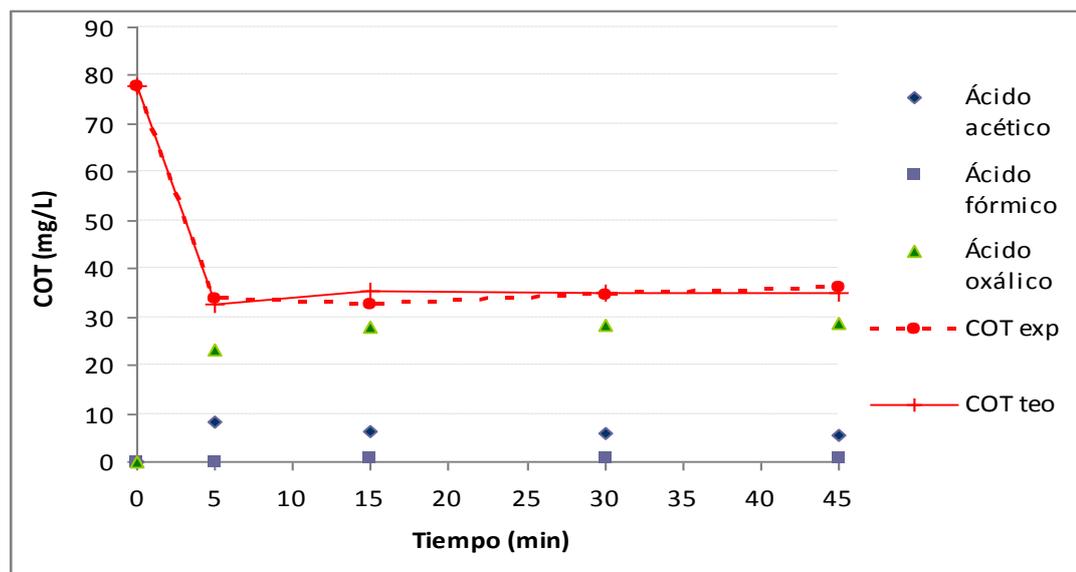


Figura 4.21. Comparación entre el valor de COT residual y carbono en las muestras debido a los ácidos oxálico, fórmico y acético en el experimento de 70°C.

En el experimento realizado en continuo en el cual se añade el peróxido de hidrógeno durante el tiempo de oxidación Fenton se observó una mayor diferencia entre el COT experimental y teórico. El peróxido de hidrógeno, que es el reactivo limitante, dio lugar a que el COT disminuyera más lentamente y los ácidos se formaran también más despacio, como se ve en la figura 4.22. En este caso también se encontró bisfenol A en las primeras muestras, lo cual se tuvo en cuenta para la contribución del COT teórico junto con los ácidos orgánicos.

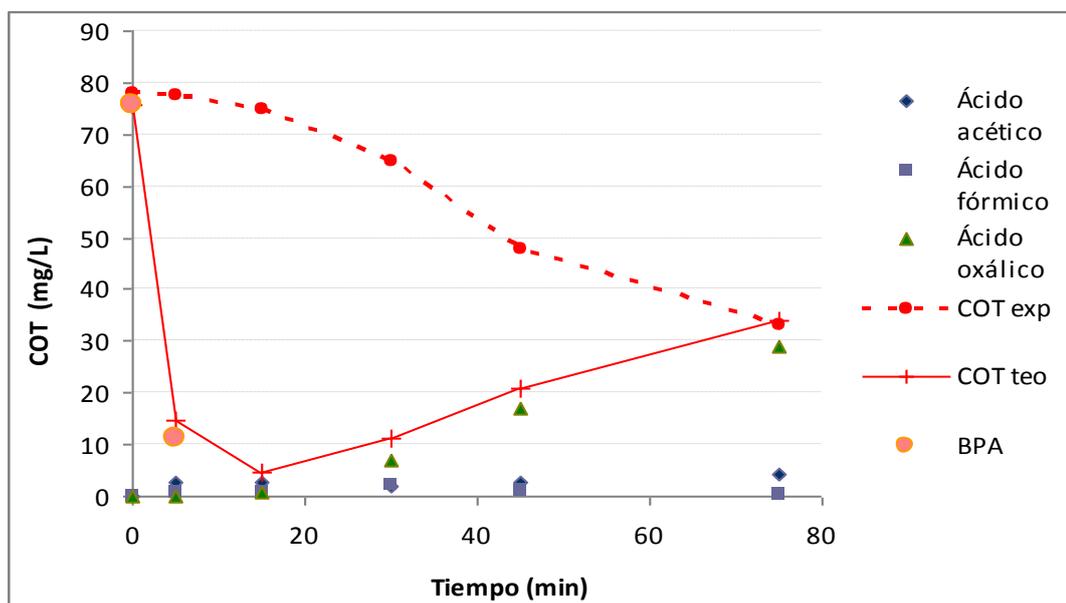


Figura 4.22. Comparación entre el valor de COT experimental y COT teórico debido a los ácidos oxálico, fórmico y acético en el experimento en continuo

Se observa como el COT teórico al final del experimento es el mismo que el COT experimental, pero en cambio para tiempos intermedios éste no es debido únicamente a la contribución de los ácidos orgánicos, sino que entre un 50% y un 80% se debe a la presencia de compuestos orgánicos derivados del bisfenol A no identificados.

4.7 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS INTERMEDIOS

Como se puede ver en las figura 4.20 y 4.22, existe una fracción de COT experimental que no se justifica con la concentración de ácidos encontrada,

por lo tanto, se realizó un análisis en el GC-MS. Los experimentos se llevaron a cabo añadiendo el peróxido de hidrógeno en continuo y discontinuo, para las condiciones óptimas de concentración de hierro y peróxido de hidrógeno.

En el experimento realizado en discontinuo aparecen compuestos en los cuales no se ha roto el anillo bencénico y poseen un peso molecular similar al del bisfenol A, entre los que se encuentran el 2,6-di-terc-butil-p-cresol, el ftalato de dietilo, el 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzaldehído o ftalato de bis-2-metilpropilo que son muy similares a los encontrados en los estudio de Katsumasa et al. 2004 y Poerschmann et al. 2010. La figura 4.23 muestra el área detectada por el GC-MS para esos compuestos.

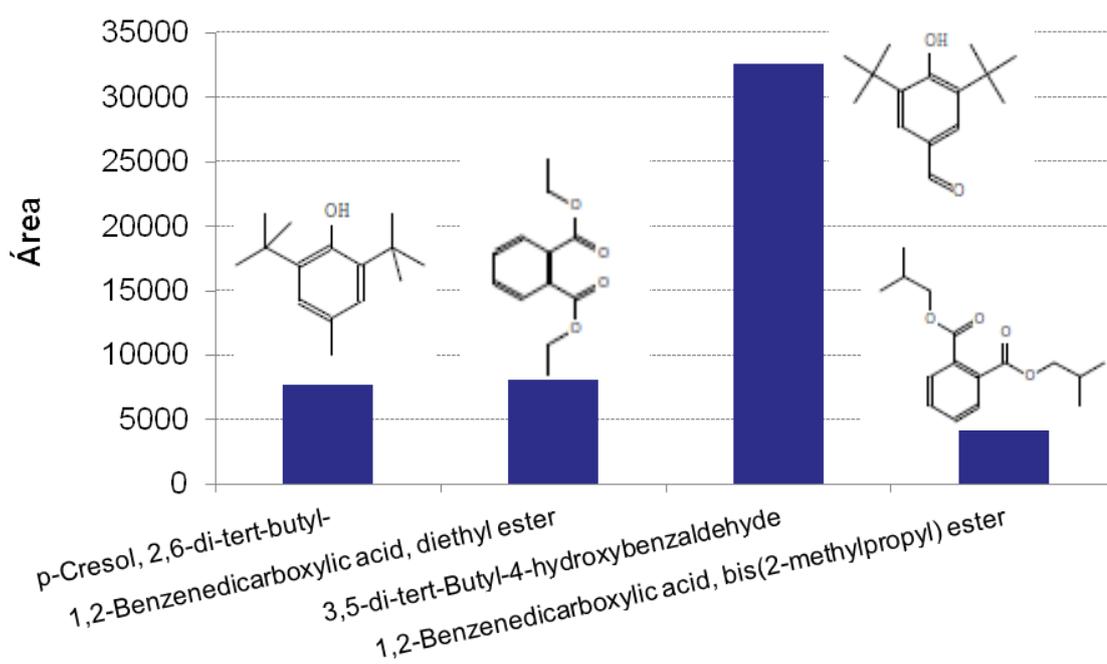


Figura 4.23. Compuestos intermedios encontrados en el experimento llevado a cabo a temperatura ambiente, sin cloruros y en discontinuo, en condiciones óptimas tras 60 minutos de oxidación Fenton

En el experimento realizado en continuo aparecen compuestos de peso molecular similar al bisfenol A y que todavía poseen el anillo bencénico, tal como ocurría cuando se trabajó en discontinuo. Dentro de los compuestos encontrados están el p-isopropilfenol, el naftaleno y el 2-metil-2,3-

dihidrobenzofurano, los cuales son similares a los que se encuentran en los estudios de Katsumasa et al. 2004 y Poerschmann et al. 2010. La figura 4.24 muestra el área detectada por el GC-MS para esos compuestos.

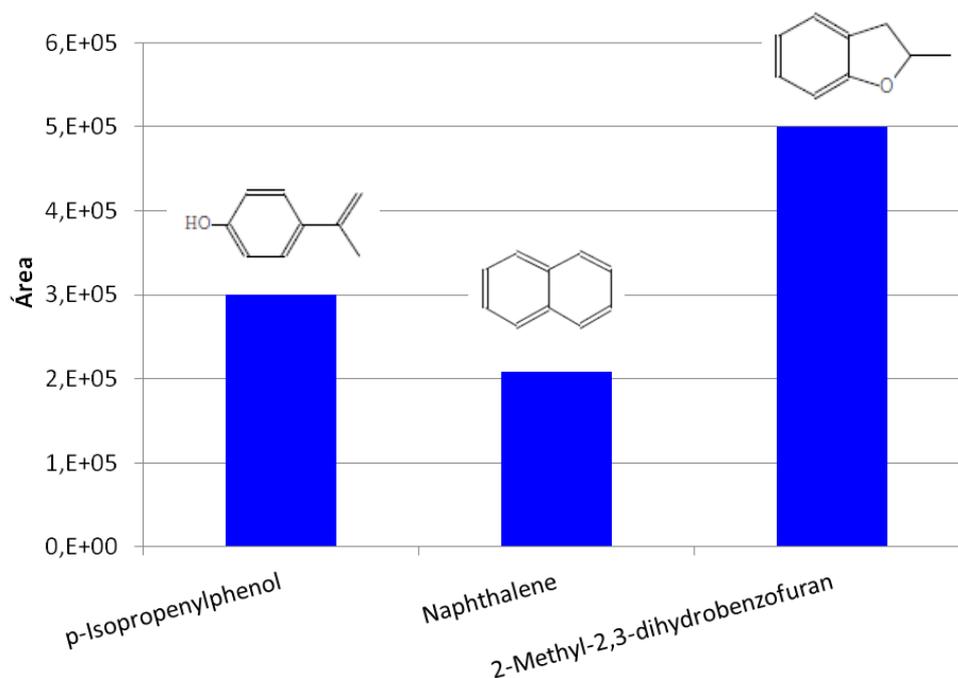


Figura 4.24. Compuestos intermedios encontrados en el experimento llevado a cabo a temperatura ambiente, sin cloruros y en continuo, en condiciones óptimas tras 30 minutos de oxidación Fenton

Por último se analizaron también los compuestos intermedios para el experimento en el que se añadieron cloruros, en cuyos resultados aparecieron compuestos distintos a los anteriormente encontrados, ya que el cloro se unió a los compuestos que se iban formando en la descomposición del bisfenol A, dando lugar al tetracloroetileno, la ciclohexanona o cloruro de crotilo, como se ve en la figura 4.25.

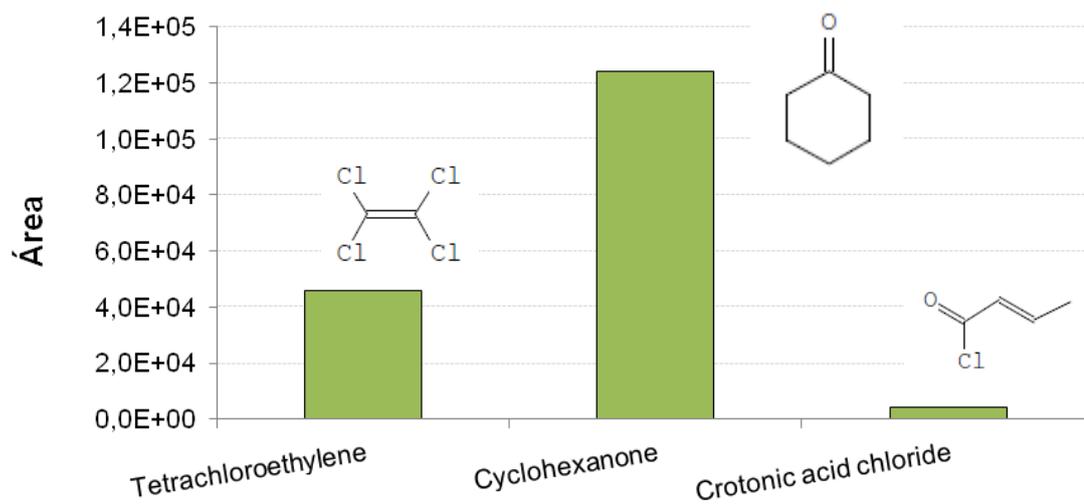


Figura 4.25. Compuestos intermedios encontrados en el experimento llevado a cabo a temperatura ambiente y con cloruros, en condiciones óptima

5.CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente Proyecto Fin de Carrera se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- La concentración óptima de hierro es de 75 mg/L, y la de peróxido de hidrógeno es de 600 mg/L alcanzándose una reducción del 50% de COT y 70% de DQO después de 30 minutos para la degradación de 100 mg/L de bisfenol A.
- El proceso Fenton ha demostrado ser un método eficaz para la eliminación del bisfenol A. Observándose que para concentraciones de catalizador de 5 y 25 mg/L su degradación puede describirse mediante una cinética de primer orden.
- La adición de cloruros en los experimentos influyó ligeramente en los valores de reducción de COT y DQO, siendo un 5% y 10% más bajos respectivamente.
- Cuando se realizó el experimento a 70°C, la velocidad de reducción de COT fue bastante mayor, alcanzándose el 50% de eliminación de COT en 5 minutos, llegándose a una mineralización del 55% en 10 minutos.
- Cuando se trabajó en continuo se consiguió una reducción mayor de COT, 57% frente al 50% de mineralización en discontinuo. En cambio la velocidad de reducción del COT fue más lenta en los primeros minutos alcanzándose el 20% de mineralización en 30 minutos.
- Parte del COT residual es debido a la presencia de los ácidos acético, fórmico y oxálico, siendo éste último el que aparecía en mayor proporción. En cambio aumentando la temperatura del experimento a 70°C se observa que todo el COT residual se debe a la presencia de dichos ácidos orgánicos.

- El análisis en el GC-MS mostró la presencia de compuestos intermedios derivados del bisfenol A entre los que se encuentran el 2,6-di-terc-butil-p-cresol, ftalato de dietilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído, ftalato de bis-2-metilpropilo, p-isopropilfenol, naftaleno o 2-metil-2,3-dihriobenzofurano.

6.BIBLIOGRAFÍA

Aguayo, S.; Muñoz, M.J.; de la Torre, A.; Roset, J.; de la Peña, E. y Carballo, M. 2004 **Identification of organic compounds and ecotoxicological assessment of sewage treatment plants (STP) effluents**, *Science of the Total Environment*, 328, 69-81

Alonso Solana, E. 2008 **Evaluación de la biodegradabilidad de lixiviados de vertedero pretratados mediante el proceso foto-Fenton**, Trabajo fin de carrera, Universidad de Cantabria

Bautista Carmona, P. 2008 **Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema Fe/ γ - Al_2O_3/H_2O_2** , Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid

boe.es **Boletín Oficial del Estado** [on-line] (visitado en agosto de 2012)
Disponible en: <http://boe.es/legislacion/>

Chiang, K.; Lim, T.M.; Tsen, L. y Lee, C.C. 2004 **Photocatalytic degradation and mineralization of Bisphenol A by TiO_2 and platinized TiO_2** , *Applied Catalysis A: General*, 261, 225-237

COM 706. 1999. Comunidad de las Comunidades Europeas. *Estrategia comunitaria en materia de alteradores endocrinos*, Bruselas

Coors, A.; Jones, P.D.; Geisy, J.P. y Ratte, H.T. 2003. **Removal of estrogenic activity from municipal waste landfill leachate assessed with bioassay based on reported gene expression**, *Environ. Sci. Technol*, 37, 3430-3434

Doménech, X.; Jardim, W.F. y Litter, M.I. 2001 **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**, [on-line] (visitada en agosto de 2012) Disponible en: www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf

enviaseo.gov.co **Contaminación ambiental causada por los residuos sólidos** [on-line] (visitada en septiembre de 2012) Disponible en: <http://enviaseo.gov.co/content/40/img/Contaminacion%20ambiental.pdf>

European Commission. 2003. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry

Flint, S.; Markle, T.; Thompson, S. y Wallace, E. 2012. **Bisphenol A exposure, effects and policy: A wildfire perspective**. *J. of Environment Management* 104, 19-34

Fu, P. y Kawamura, K. 2010. **Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere**. *Environmental Pollution* 158, 3138-3143

Gonzalo Gimeno, A. 2007. **Influencia de las variables de operación en el tratamiento de lixiviados mediante procesos de oxidación avanzada**, Trabajo fin de carrera, Universidad de Cantabria

Izaoumen, N.; Adberrazik, N.B.; Tamsamani, K.R.; Esplugas, S. y Brillas, E. 2006. **Removal of ortho and para-cresols by Fenton and photo-Fenton**, *Afinidad LXIII*, 526, Noviembre-Diciembre

Katsumasa, H.; Kawabe, S.; Kaneco, S.; Suzuki, T. y Ohta, K. 2004 **Degradation of Bisphenol A in water by photo-Fenton reaction**, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 297-305

Kavitha, V. y Palanivelu, K. 2005. **Destruction of cresols by Fenton oxidation process**, *Water Research*, 39, 3062-3072

Kiwi, J.; López, A.; y Nadtochenko, V. 2000. **Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in presence of a significant amount of radical scavenger (CI)**, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2162-2168

Kuch, H.M. y Ballschmiter, K. 2001. **Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and strogens in surface and drinking water by HRCG-(NCI)-MS in the picogram per liter range**, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3201-3206

Madhavan, J.; Grieser, F. y Ashokkumar, M. 2009. **Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments**, *J. of Hazardous Materials*, 178, 202-208

Méndez-Arriaga, F.; Esplugas, S. y Giménez, J. 2010. **Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton**, *Water Research*, 44, 589-595

Mohajeri, S.; Aziz, H.A.; Isa, M.H.; Bashir, M.J.K.; Mohajeri, L. y Adlan, M.N. 2010. **Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization decoloration of municipal landfill leachate**. *J. of Environ. Sci. and Health Part A*, 45, 692-698

Munoz, M.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A. y Rodríguez, J.J. 2011. **Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions**. *J. of Hazardous Materials*, 190, 993-1000

Murugananthan, M.; Yoshihara, S.; Rakuma, T. y Shirakashi, T. 2008. **Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode**. *J. of Hazardous Materials*, 154, 213-220

pfr.medioambientecantabria.com **Punto focal de residuos de Cantabria** [on-line] (visitada en junio de 2012) Disponible en: <http://pfr.medioambientecantabria.com/index.php/residuos-solidos-urbanos>

Poerschmann, J.; Trommler, U. y Górecki, T. 2010. **Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric Fenton reaction**. *Chemosphere*, 79, 975-986

Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F. y Moulin, P. 2008. **Landfill leachate treatment: Review and opportunity**. *J. of Hazardous Materials*, 150, 468-493

Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Klamerth, N.; Maldonado, M.I.; Álvarez, P.M. y Malato, S. 2010. **Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 228-237

Ruíz Montes, A.M. 2010. **Evaluación de la exposición al bisfenol A en población infantil de la provincia de Granada, e identificación de factores asociados**, Tesis doctoral, Universidad de Granada

Slack, R.J.; Gronow, J.R.; Voulvoulis, N. 2005. **Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate**. *Science of the Total Environment*, 337, 119-137

Staples, C.A.; Dorn, P.B.; Klecka, G.M.; O'Block S.T. y Harris, L.R. 1998. **A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A**, *Chemosphere*, 36, 2149-2173

Tchobanoglous, G. y Burton, F.L. 1995. **Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, reutilización y vertido**. Tercera edición. Madrid: McGraw-Hill

Tchobanoglous, G.; Thiesen, H. y Vigil, S. 1996. **Gestión Integral de Residuos Sólidos**. Madrid: McGraw-Hill

Torres, R.A.; Abdelmalek, F.; Combet, E.; Pétrier, C. y Pulgarin, C. 2007. **A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters**, *J. of Hazardous Materials*, 146, 546-551

Torres, R.A.; Sarantakos, G.; Combet, E.; Pétrier, C. y Pulgarin, C. 2008. **Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A**, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 197-203

water.epa.gov **US Environmental Protection Agency** [on-line] (visitado en agosto de 2012)

Wiszniewski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K. y Weber, J.V. 2006. **Landfill leachate treatment methods: A review**, *Environ. Chem. Lett.*, 4, 51-61

www.aesan.msc.es **Agencia Española de Salud Alimentaria y Nutrición** [on-line] (visitado en junio de 2012) Disponible en: http://www.aesan.msc.es/AESAN/web/cadena_alimentaria/subdetalle/BisfenolA.shtml

www.ehu.es Olea, N. **Disruptores endocrinos. Su presencia en el medio y efectos** [on-line] (visitado en septiembre de 2012) Disponible en: http://www.ehu.es/XV_SEQA/Resumenes/XVSEQA%20Nicolas%20Olea.pdf

www.uned.es **Los residuos urbanos y su problemática** [on-line] (visitado en septiembre de 2012) Disponible en: <http://www.uned.es/biblioteca/rsu/pagina1.htm>

www.sostenibilidad-es.org **Generación e intensidad de residuos urbanos** [on-line] (visitado en junio de 2012) Disponible en: http://www.sostenibilidad-es.org/sites/default/files/5.7_generacion_e_intensidad_de_residuos_urbanos.pdf

Yamamoto, T.; Yasuhara, A.; Shiraishi, H. y Nakasugi, O. 2001. **Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates**. *Chemosphere* 42, 415-418

Zhang, H.; Choi, H.J. y Huang, C.P. 2005. ***Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.*** *J. of Hazardous Materials, B125*, 166-174

7.ANEXOS

Anexo I. Resultados Fenton

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación Fenton:

| Experimento 0 ($[\text{Fe}^{+2}] = 0 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg/L}$) | | | |
|---|------------------------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ |
| 0 | 300 | 68,32 | 1 |
| 2,5 | 295,8 | 64,18 | 0,94 |
| 5 | 295,8 | 67,59 | 0,99 |
| 8 | 289 | 66,53 | 0,97 |
| 11 | 282,2 | 68,88 | 1,01 |
| 15 | 272 | 70,87 | 1,04 |
| 30 | 265,2 | 68,84 | 1,01 |
| 45 | 265,2 | 72,18 | 1,06 |
| 60 | 265,2 | 65,2 | 0,95 |
| 90 | 261,8 | 65,5 | 0,96 |
| 120 | 261,8 | 67,85 | 0,97 |
| 180 | 261,8 | 66,15 | 0,97 |

| Experimento 1 ([Fe ⁺²]= 5 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | |
|---|---|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 256 | 1 |
| 5 | 204 | 179,2 | 0,65 |
| 15 | 149,6 | 192 | 0,7 |
| 30 | 142,8 | 166,6 | 0,61 |
| 45 | 142,8 | 147,2 | 0,53 |
| 60 | 136 | | |

| Experimento 2 ([Fe ⁺²]= 5 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 84,2 | 1 | 256 | 1 |
| 5 | 258,4 | 81,2 | 0,96 | 204,8 | 0,8 |
| 15 | 187 | 79,7 | 0,95 | 185,6 | 0,73 |
| 25 | 170 | 77,2 | 0,92 | 172,8 | 0,68 |
| 35 | 156,4 | 76,7 | 0,91 | 162 | 0,63 |
| 45 | 136 | | | 147,2 | 0,58 |

| Experimento 3 ([Fe ⁺²]= 25 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | |
|--|---|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 262,4 | 1 |
| 2 | 221 | 236,8 | 0,9 |
| 5 | 132,6 | 185,6 | 0,71 |
| 8 | 119 | 172,8 | 0,66 |
| 12 | 91,8 | 153,6 | 0,59 |
| 20 | 54,4 | 134,4 | 0,51 |
| 25 | 37,4 | 128 | 0,49 |
| 35 | 20,4 | 115,2 | 0,44 |
| 45 | 3,4 | 108,8 | 0,41 |

| Experimento 4 ($[\text{Fe}^{+2}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg/L}$) | | | |
|--|------------------------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 262,4 | 1 |
| 5 | 85 | 192 | 0,73 |
| 10 | 44,2 | 166,4 | 0,63 |
| 15 | 30,6 | 147,2 | 0,56 |
| 25 | 6,8 | 115,2 | 0,44 |
| 30 | 3,4 | | |

| Experimento 5 ([Fe ⁺²]= 50 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|--|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 83,46 | 1 | 256 | 1 |
| 5 | 40 | 73,38 | 0,88 | 179,2 | 0,7 |
| 10 | 17 | 70,65 | 0,85 | 147,2 | 0,58 |
| 15 | 3,4 | 70,87 | 0,85 | 134,4 | 0,53 |

| Experimento 6 ([Fe ⁺²]= 50 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|--|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 79,01 | 1 | 256 | 1 |
| 5 | 34 | 69,66 | 0,88 | 172,8 | 0,68 |
| 12 | 3,4 | 67,47 | 0,85 | 140,8 | 0,55 |

| Experimento 7 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|--|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 58,98 | 1 | 256 | 1 |
| 5 | 47,6 | 44,06 | 0,75 | 179,2 | 0,7 |
| 10 | 13,6 | 34,64 | 0,59 | 134,4 | 0,53 |
| 15 | 0 | 38,49 | 0,65 | 102,4 | 0,4 |

| Experimento 8 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|--|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 59,78 | 1 | 256 | 1 |
| 5 | 23,8 | 38,31 | 0,64 | 166,6 | 0,65 |
| 10 | 3,4 | 36,92 | 0,62 | 140,8 | 0,55 |

| Experimento 9 ([Fe ⁺²]= 100 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 61,62 | 1 | 268,8 | 1 |
| 2,5 | 20,4 | 43,18 | 0,7 | 115,2 | 0,43 |
| 5 | 3,4 | 42,91 | 0,7 | 102,4 | 0,38 |
| 7,5 | 0 | 43,06 | 0,7 | 128 | 0,48 |

| Experimento 10 ([Fe ⁺²]= 100 mg/L, [H ₂ O ₂]= 300 mg/L) | | | | | |
|--|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 300 | 67,23 | 1 | 275,2 | 1 |
| 3 | 37,4 | 47,42 | 0,71 | 115,2 | 0,42 |
| 5,5 | 10,2 | 42,47 | 0,63 | 134,4 | 0,49 |
| 8 | 0 | 40,63 | 0,61 | 108,8 | 0,4 |

| Experimento 11 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 150 | 72,67 | 1 | 256 | 1 |
| 1,25 | 13,6 | 57,02 | 0,78 | 160 | 0,63 |
| 4 | 0 | 59,16 | 0,81 | 134,4 | 0,53 |

| Experimento 12 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 150 | 65,03 | 1 | 256 | 1 |
| 1 | 27,2 | 57,72 | 0,89 | 166,4 | 0,65 |
| 3,5 | 0 | 56,49 | 0,87 | 147,2 | 0,58 |

| Experimento 13 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 450 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 450 | 69,2 | 1 | 249,6 | 1 |
| 2,5 | 207,4 | 55,13 | 0,8 | 166,4 | 0,67 |
| 5 | 95,2 | 45,75 | 0,66 | 140,8 | 0,56 |
| 8 | 64,6 | 49,95 | 0,72 | 102,4 | 0,41 |
| 14 | 34 | 48,02 | 0,69 | 96 | 0,38 |
| 16,5 | 17 | 46,96 | 0,68 | 89,6 | 0,36 |
| 20 | 6,8 | 48,68 | 0,7 | 83,2 | 0,33 |
| 25 | 3,4 | 47,9 | 0,69 | 83,2 | 0,33 |
| 30 | 0 | 47,05 | 0,68 | 76,8 | 0,31 |

| Experimento 14 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 450 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 450 | 70,85 | 1 | 262,4 | 1 |
| 2,5 | 170 | 57,21 | 0,81 | 179,2 | 0,68 |
| 5 | 78,2 | 56,2 | 0,79 | 134,4 | 0,51 |
| 8 | 61,2 | 50,99 | 0,72 | 96 | 0,37 |
| 14 | 37,4 | 52,78 | 0,74 | 89,6 | 0,34 |
| 16,5 | 13,6 | 53,85 | 0,76 | 83,2 | 0,32 |
| 20 | 6,8 | 50,79 | 0,72 | 83,2 | 0,32 |
| 25 | 0 | 50,54 | 0,71 | 76,8 | 0,29 |

| Experimento 15 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 600 | 72,35 | 1 | 249,6 | 1 |
| 2 | 380,8 | 48,58 | 0,67 | 179,2 | 0,72 |
| 5,5 | 323 | 48,16 | 0,67 | 147,2 | 0,59 |
| 9,5 | 231,2 | 38,23 | 0,53 | 134,4 | 0,54 |
| 12,5 | 193,8 | 41,4 | 0,57 | 115,2 | 0,46 |
| 17,5 | 132,6 | 38,95 | 0,54 | | |
| 21,5 | 119 | 34,09 | 0,47 | 102,4 | 0,41 |
| 25 | 95,2 | 38,44 | 0,53 | 102,4 | 0,41 |
| 30 | 78,2 | 37,2 | 0,51 | 108,8 | 0,44 |
| 35 | 57,8 | 33,04 | 0,46 | 108,8 | 0,44 |
| 40 | 30,6 | 36,75 | 0,51 | 102,4 | 0,41 |
| 50 | 10,2 | 38,78 | 0,54 | 96 | 0,38 |
| 60 | 10,2 | 33,2 | 0,46 | 89,6 | 0,36 |
| 75 | 0 | 39,14 | 0,54 | 76,8 | 0,31 |

| Experimento 16 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 600 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 600 | 80,32 | 1 | 256 | 1 |
| 2,5 | 377,4 | 56,75 | 0,71 | 179,2 | 0,7 |
| 5 | 312,8 | 50,33 | 0,63 | 140,8 | 0,55 |
| 8 | 238 | 43,93 | 0,55 | 128 | 0,5 |
| 11 | 193,8 | 43,04 | 0,54 | 108,8 | 0,43 |
| 15 | 159,8 | 40,4 | 0,5 | 102,4 | 0,4 |
| 30 | 78,2 | 38,37 | 0,48 | 96 | 0,38 |
| 45 | 23,8 | 41,21 | 0,51 | 89,6 | 0,35 |
| 60 | 13,6 | 42,19 | 0,53 | 83,2 | 0,32 |
| 75 | 3,4 | 40,48 | 0,5 | 89,6 | 0,35 |

| Experimento 17 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 750 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 750 | 68,25 | 1 | 256 | 1 |
| 2,5 | 550,8 | 45,23 | 0,66 | 179,2 | 0,7 |
| 5 | 455,6 | 42,92 | 0,63 | 134,4 | 0,53 |
| 8 | 346,8 | 40,77 | 0,6 | 121,6 | 0,48 |
| 11 | 282,2 | 39,68 | 0,58 | 108,8 | 0,43 |
| 15 | 227,8 | 39,76 | 0,58 | 96 | 0,38 |
| 30 | 108,8 | 36,77 | 0,54 | 96 | 0,38 |
| 45 | 61,2 | 34,29 | 0,5 | 83,2 | 0,33 |
| 60 | 30,6 | 32,92 | 0,48 | 89,6 | 0,35 |
| 75 | 10,2 | 36,57 | 0,52 | 83,2 | 0,33 |
| 90 | 6,8 | 28,71 | 0,4 | 76,8 | 0,3 |

| Experimento 18 ([Fe ⁺²]= 75 mg/L, [H ₂ O ₂]= 750 mg/L) | | | | | |
|---|---|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H ₂ O ₂ res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 750 | 63,57 | 1 | 256 | 1 |
| 2,5 | 496,4 | 41,26 | 0,65 | 166,4 | 0,65 |
| 5 | 428,4 | 37,41 | 0,64 | 140,8 | 0,55 |
| 8 | 323 | 36,58 | 0,62 | 121,6 | 0,48 |
| 11 | 251,6 | 36,9 | 0,63 | 115,2 | 0,45 |
| 15 | 210,8 | 36,52 | 0,62 | 96 | 0,38 |
| 30 | 119 | 32,53 | 0,55 | 89,6 | 0,35 |
| 45 | 44,2 | 32,78 | 0,56 | 83,2 | 0,33 |
| 60 | 20,4 | 30,22 | 0,52 | 76,8 | 0,3 |
| 75 | 6,8 | 30,26 | 0,52 | 70,4 | 0,28 |
| 90 | 0 | 31,9 | 0,54 | 70,4 | 0,28 |

| Experimento 19 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg/L}$, $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 600 | 77,81 | 1 | 256 | 1 |
| 2,5 | 346,8 | 52,4 | 0,67 | 172,8 | 0,68 |
| 5 | 309,4 | 54,99 | 0,71 | 140,8 | 0,55 |
| 8 | 244,8 | 44,22 | 0,57 | 134,4 | 0,53 |
| 11 | 231,2 | 48,71 | 0,63 | 128 | 0,5 |
| 15 | 221 | 47,38 | 0,61 | 121,6 | 0,48 |
| 30 | 142,8 | 44,66 | 0,57 | 121,6 | 0,48 |
| 45 | 95,2 | 43,46 | 0,56 | 115,2 | 0,45 |
| 60 | 40,8 | 47,63 | 0,61 | 115,2 | 0,45 |
| 75 | 0 | 42,95 | 0,55 | 108,8 | 0,43 |

| Experimento 20 ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg/L}$, $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/COT ₀ | DQO (mg/L) | DQO/DQO ₀ |
| 0 | 600 | 67,39 | 1 | 249,6 | 1 |
| 2,5 | 367,2 | 39,95 | 0,59 | 147,2 | 0,59 |
| 5 | 319,6 | 42,21 | 0,63 | 128 | 0,51 |
| 8 | 241,4 | 41,48 | 0,62 | 115,2 | 0,46 |
| 11 | 197,2 | 40,15 | 0,6 | 115,2 | 0,46 |
| 15 | 166,6 | 40,04 | 0,59 | 108,8 | 0,44 |
| 30 | 91,8 | 39,85 | 0,59 | 108,8 | 0,44 |
| 45 | 44,2 | 38,15 | 0,57 | 102,4 | 0,41 |
| 60 | 20,4 | 40,75 | 0,6 | 108,8 | 0,44 |
| 75 | 6,8 | 42,03 | 0,62 | 102,4 | 0,41 |
| 90 | 0 | 40,1 | 0,6 | 96 | 0,38 |
| 120 | 0 | 39,17 | 0,58 | 89,6 | 0,36 |

| Experimentos 21 y 22 (Media de ambos) ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg/L}$, 70°C) | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 600 | 78,1 | 1 | 256 | 1 |
| 2,5 | 115,2 | 38,68 | 0,5 | 153,6 | 0,6 |
| 5 | 23,8 | 33,99 | 0,44 | 108,8 | 0,43 |
| 8 | 6,8 | 34,77 | 0,45 | 102,4 | 0,4 |
| 11 | 3,4 | 35,25 | 0,45 | 96 | 0,38 |
| 15 | 3,4 | 32,44 | 0,42 | 89,6 | 0,35 |
| 30 | 0 | 34,86 | 0,45 | 89,6 | 0,35 |
| 45 | 0 | 36,27 | 0,47 | 89,6 | 0,35 |

| Experimentos 23 y 24 (Media de ambos) ($[\text{Fe}^{+2}] = 75 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg/L}$, Continuo) | | | | | |
|--|------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Tiempo (min) | H_2O_2 res. (mg/L) | COT (mg/L) | COT/ COT_0 | DQO (mg/L) | DQO/ DQO_0 |
| 0 | 0 | 77,9 | 1 | 249,6 | 1 |
| 2,5 | 13,6 | 77,24 | 0,99 | 236,8 | 0,95 |
| 5 | 13,6 | 77,59 | 0,99 | 224 | 0,9 |
| 8 | 13,6 | | | 217,6 | 0,87 |
| 11 | 10,2 | | | 204,8 | 0,82 |
| 15 | 6,8 | 74,83 | 0,96 | 192 | 0,77 |
| 30 | 3,4 | 64,98 | 0,83 | 153,6 | 0,62 |
| 45 | 10,2 | 47,94 | 0,61 | 115,2 | 0,46 |
| 60 | 40,8 | 35,94 | 0,46 | 102,4 | 0,41 |
| 75 | 102 | 33,06 | 0,42 | 96 | 0,38 |
| 90 | 142,8 | 30,92 | 0,4 | 96 | 0,38 |