

EMPLEO DE CATALIZADORES MAGNÉTICOS EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO) DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS NO BIODEGRADABLES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

APPLICATION OF MAGNETIC CATALYSTS TO THE CATALYTIC WET PEROXIDE OXIDATION (CWPO) OF INDUSTRIAL WASTEWATER CONTAINING NON-BIODEGRADABLE ORGANIC POLLUTANTS

Macarena Munoz^{1*}, Zahara M. de Pedro¹, José A. Casas¹, Juan J. Rodríguez¹

(1) Universidad Autónoma de Madrid, Sección Departamental de Ingeniería Química,
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid - España

*autor de contacto (e-mail: macarena.munnoz@uam.es)

Recibido: 07/11/2013 - Evaluado: 11/12/2013 - Aceptado: 17/12/2013

RESUMEN

Se evalúa la actividad y estabilidad de un catalizador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para llevar a cabo la oxidación de varios clorofenoles mediante CWPO. Los resultados se comparan con los obtenidos empleando un catalizador convencional ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), así como con el tradicional proceso Fenton homogéneo. El empleo de catalizadores sólidos permitió, además, un mejor aprovechamiento del H_2O_2 , lográndose mayores grados de mineralización (75%). El catalizador magnético mostró una mayor velocidad de oxidación frente al convencional, lo que se relaciona con la presencia de las especies de Fe (II) y Fe (III). Por otra parte, el empleo de un catalizador con propiedades magnéticas presenta un interés evidente pues permite su rápida recuperación tras el tratamiento empleando un campo magnético. Dicho catalizador presentó, además, una alta estabilidad (lixiviación de hierro inferior al 1%), lo que unido a sus propiedades magnéticas, lo convierten en un catalizador muy interesante para el proceso CWPO.

ABSTRACT

A new ferromagnetic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported iron catalyst has been prepared and its activity and stability have been compared with those of a previous iron-based conventional catalyst and with the traditional homogeneous Fenton process in the oxidation of chlorophenols. The use of solid catalysts improved significantly the efficiency on the use of H_2O_2 , achieving higher mineralization degrees. The magnetic catalyst led to significantly higher oxidation rates than the conventional one due to the presence of both Fe (II) and Fe (III). On the other hand, the use of a catalyst with magnetic properties is of interest, since it allows rapid recovery after treatment using a magnetic field. Moreover, it showed a high stability with fairly low iron leaching (<1%) upon CWPO runs. An additional clear advantage of this new catalyst is its easy separation and recovery from the reaction medium by applying an external magnetic field.

Palabras clave: oxidación avanzada; catalizador magnético; CWPO; clorofenol
Keywords: advanced oxidation processes; magnetic catalyst; CWPO; chlorophenol

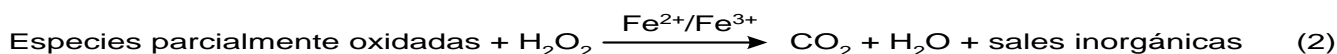
INTRODUCCIÓN

El agua de calidad es un bien escaso, difícil de conservar y fácil de alterar. Su uso ineficaz o un incorrecto tratamiento pueden tener graves consecuencias a corto, medio o largo plazo sobre el medio ambiente y sobre la sociedad. En este sentido, se ha iniciado una corriente de sensibilización plasmada en medidas de ahorro de agua y minimización de vertido, a la vez que se ha desarrollado una legislación sobre vertido cada vez más restrictiva (Directiva 2000/60/CE), en particular para el procedente de actividades industriales (Decisión 2455/2001/CE). Este hecho obliga a desarrollar métodos de tratamiento y depuración capaces de reducir, no sólo los niveles de indicadores convencionales, como los SS, DBO y DQO, sino de eliminar una serie de compuestos específicos de carácter tóxico y de baja respuesta a los procedimientos convencionales más utilizados en las estaciones de tratamiento. Entre los contaminantes que presentan mayores problemas de tratamiento están los compuestos de carácter fenólico y sus derivados halogenados, especialmente los clorofenoles, por lo general, presentes en concentraciones relativamente bajas ($< 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), pero que confieren a las corrientes acuosas que los contienen una alta toxicidad y una baja biodegradabilidad. Los clorofenoles son utilizados como base de la formulación de pesticidas y herbicidas (Pera-Titus *et al.*, 2004). Su toxicidad depende del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro en la molécula. El que presenta una mayor toxicidad es el pentaclorofenol ($\text{EC}_{50}=1,0\pm 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), en el que destaca su carácter carcinogénico y mutagénico.

La eliminación de estos compuestos se puede abordar empleando diversos métodos. Tradicionalmente se ha operado de forma que el contaminante sea retenido hasta una concentración en la cual se consideraba inocuo. Así, se han desarrollado e implantado procesos de adsorción como tratamiento único o final a muchos tipos de vertidos. Sin embargo, este tipo de procesos implican la transferencia del contaminante de una fase a otra, por lo que tarde o temprano ésta deberá tratarse (Sze & Mckay, 2012).

Una alternativa se basa en la transformación química de los contaminantes mediante procesos de reducción (hidrogenación, hidrodecloración, etc.) (Calvo *et al.*, 2006; Baeza *et al.*, 2012) o de oxidación (húmeda, avanzada, etc.) (Suárez-Ojeda *et al.*, 2007; Munoz *et al.*, 2011). Estos últimos presentan una gran versatilidad, puesto que no solamente transforman los contaminantes orgánicos en otros más biodegradables, sino que pueden oxidarlos completamente hasta su total mineralización, y, por lo tanto, reducir los parámetros de DQO y DBO del efluente.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) están basados en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales presentan un alto potencial normal de oxidación (2,8 V), reaccionando con la materia orgánica a velocidades varios órdenes de magnitud superiores a las observadas para otros oxidantes considerados fuertes, como el ozono (Munter, 2001). Dentro del conjunto de los POAs, el proceso Fenton es el que ha demostrado una mayor eficacia, versatilidad y menor coste (Beltran de Heredia *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2009). Consiste en el empleo de sales de hierro, en medio ácido, para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales $\cdot\text{OH}$. Las rutas posibles de oxidación radicalaria de la materia orgánica mediante el proceso Fenton son múltiples, por lo que el esquema de reacción es generalmente complejo. En términos globales, puede expresarse de la siguiente forma:



A pesar de que el proceso Fenton constituye una de las tecnologías de oxidación avanzadas más efectivas y económicas para la eliminación de contaminantes no biodegradables, el empleo de hierro en disolución como catalizador, exige una etapa posterior de separación del metal para prevenir una contaminación adicional del agua. En este sentido, el empleo de catalizadores sólidos en el proceso Fenton, conocido como proceso CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) permite superar este inconveniente, ya que no existe la necesidad de eliminar los lodos de hierro en el vertido final y el catalizador se puede recuperar tras el proceso, permitiendo su reutilización. En la literatura aparecen numerosos trabajos en los que se han utilizado catalizadores de hierro soportado sobre diversos materiales, destacando entre ellos los que emplean γ -alúmina como soporte por su elevada estabilidad frente a la lixiviación del metal durante el proceso (Bautista *et al.*, 2011).

Habitualmente, los catalizadores utilizados en CWPO se utilizan en forma de polvo para reducir las posibles limitaciones difusionales, lo que dificulta su posterior separación del medio de reacción. El empleo de catalizadores ferromagnéticos supondría por tanto una mejora importante, ya que permitiría su fácil y rápida recuperación mediante la aplicación de un campo magnético. Sin embargo, los escasos estudios de la literatura que se centran en la síntesis de materiales mesoporosos con nanopartículas magnéticas se caracterizan por utilizar complejos métodos de preparación (Lee *et al.*, 2005). En este trabajo se propone un método sencillo para preparar un nuevo catalizador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), cuya actividad y estabilidad se compara con la de un catalizador convencional ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y con el proceso Fenton homogéneo en la oxidación de distintos clorofenoles.

MATERIALES Y METODOS

Los catalizadores, con un 4 wt. % de hierro, se prepararon por impregnación a humedad incipiente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una solución acuosa de nitrato de hierro. Tras la impregnación, los sólidos se secaron durante 12 h a 60 °C y posteriormente fueron calcinados a 300 °C durante 4 h. Con el fin de obtener el catalizador magnético, éste fue sometido a una etapa adicional de reducción en H_2 durante 2 h a 350 °C. La Figura 1, muestra un esquema con los pasos seguidos en la preparación de ambos catalizadores. Éstos fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 , ICP, XRD, e intensidad de campo magnético. La actividad catalítica se evaluó en la oxidación de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de tres clorofenoles (4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP) empleando en todos los casos la dosis estequiométrica de H_2O_2 y una concentración de catalizador de 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en el caso del Fenton homogéneo.

Los ensayos de reacción se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 500 mL, fijando la velocidad de agitación en 700 rpm. El pH inicial se ajustó a 3 con ácido nítrico. Se evaluó el efecto de la temperatura entre 50 y 90 °C. Los productos aromáticos se cuantificaron mediante HPLC-UV y los ácidos orgánicos de cadena corta y los cloruros por cromatografía iónica. El H_2O_2 y el hierro lixiviado se determinaron mediante métodos de valoración colorimétricos y el carbono orgánico total (COT) se midió mediante un analizador de COT.

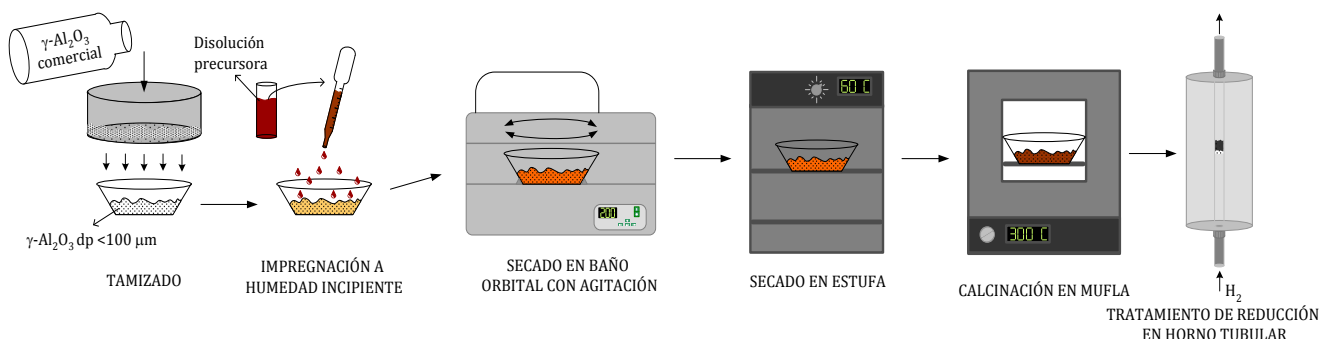


Fig. 1: Esquema del método de preparación de los catalizadores desarrollados en este trabajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

En este trabajo se prepararon dos catalizadores de hierro soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que difieren en el tipo de óxido de hierro que contienen al haber sido sometidos a diferentes tratamientos térmicos. Así, mientras la preparación del catalizador convencional incluye una única etapa de tratamiento térmico correspondiente a su calcinación en atmósfera de aire a 300 °C, el catalizador denominado "magnético" fue sometido a una etapa adicional de reducción en atmósfera de hidrógeno a 350 °C. Los distintos tratamientos térmicos dieron lugar a diferencias evidentes en el aspecto de ambos catalizadores. De este modo, tal como se muestra en la Figura 2, el catalizador convencional presenta una coloración rojiza propia de la hematita (Fe_2O_3), mientras que el catalizador magnético tiene un color negruzco que puede asociarse a la presencia de magnetita (Fe_3O_4) (Dresco *et al.*, 1999). El método de preparación utilizado es relativamente rápido y sencillo, lo que contrasta con los complejos procedimientos descritos en la literatura para la síntesis de catalizadores magnéticos (Lee *et al.*, 2005).

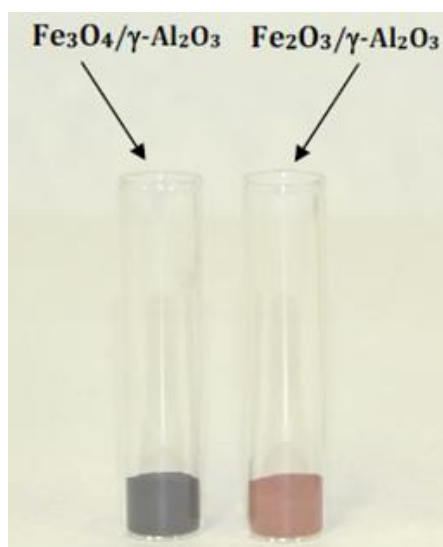


Fig. 2: Aspecto de los catalizadores.

Con el objetivo de confirmar las especies de hierro presentes en cada catalizador, ambos sólidos fueron analizados mediante DRX. En el catalizador convencional se identificaron las fases cristalinas correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mientras que en el catalizador magnético, además de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apareció la banda correspondiente a magnetita (Fe_3O_4). La identificación de las fases de alúmina y las distintas especies de hierro se realizó a través de la ICDD utilizando las fichas PDF-04-008-4096, PDF 04-008-7623 y PDF 04-011-5952 correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la hematita y la magnetita, respectivamente.

Las propiedades magnéticas del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ representan una ventaja importante respecto al catalizador convencional, ya que facilitan enormemente su recuperación tras la reacción de oxidación. En la Figura 3 se muestra una fotografía que da muestra del magnetismo del sólido. El valor de saturación magnética (M_s) fue de $2,24 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, considerablemente más elevado que los reportados por otros autores para catalizadores magnéticos de similares características utilizados en procesos de oxidación avanzada (Ao *et al.*, 2008; Rey *et al.*, 2012). A modo de resumen, la Tabla 1 recoge la caracterización de los dos catalizadores utilizados en este trabajo. Se trata de sólidos mesoporosos, con isoterma de tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer *et al.*, 1938).

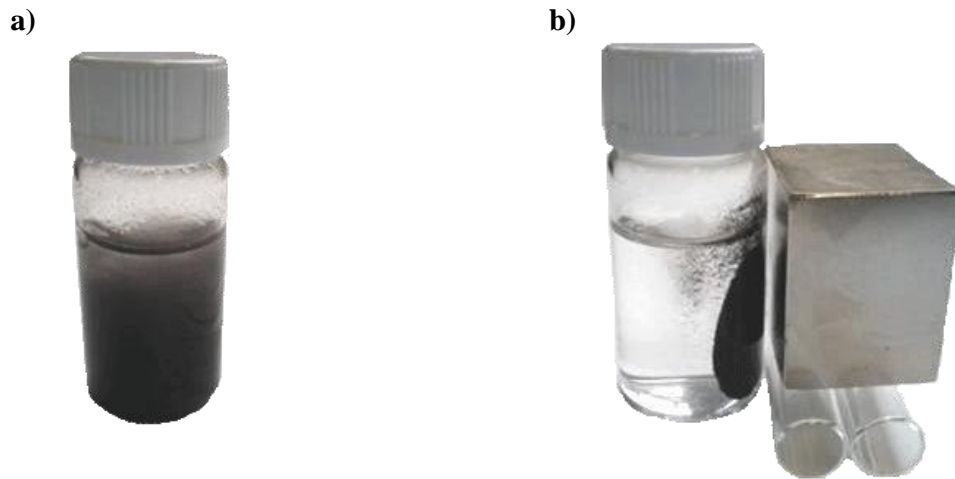


Fig. 3: Aspecto del catalizador magnético disperso en una disolución (a) y comportamiento del mismo en presencia de un imán (b).

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	136	137
Fe (%)	3,8	3,8
Especie de hierro predominante	Fe_2O_3	Fe_3O_4
Magnetismo ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	--	2,23

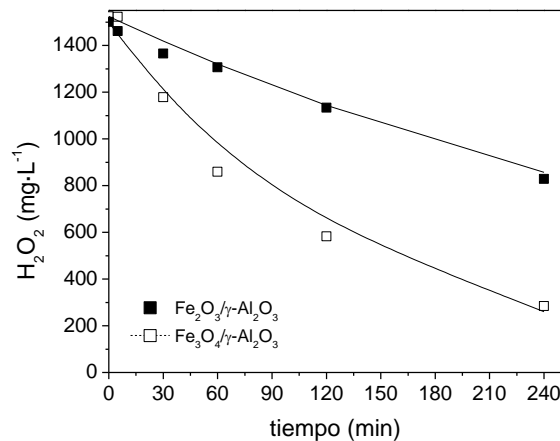


Fig. 4: Descomposición de H_2O_2 promovida por los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (puntos: datos experimentales, líneas: ajuste).

Estudio de la descomposición de H_2O_2

Para conocer la actividad de los catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se estudió en primer lugar su capacidad para descomponer el H_2O_2 , ya que es una etapa clave del proceso CWPO. En la Figura 4 se recoge la evolución de la concentración de este reactivo frente al tiempo. Como se puede apreciar, ambos catalizadores mostraron actividad en la descomposición del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las constantes cinéticas aparentes de http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

pseudo-primer orden obtenidas fueron $2,4 \cdot 10^{-3}$ y $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, para el catalizador convencional y magnético, respectivamente. Las diferencias observadas pueden estar relacionadas con la presencia de ambas especies de hierro (Fe(II) y Fe(III)) en el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya que, de acuerdo con la ecuación 3, ambas especies son capaces de descomponer el H_2O_2 en radicales, contribuyendo a aumentar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno. Por otra parte, la contribución de hierro homogéneo en la descomposición de H_2O_2 se consideró despreciable ya que la concentración de hierro en disolución no superó los $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en el transcurso de la reacción.

Oxidación de clorofenoles

En la Figura 5 se muestra la evolución del grado de decloración ($[\text{Cl}^-]_t/[\text{Cl}]_0$) en la oxidación de 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP empleando los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Parece evidente que el contenido en cloro de la molécula influye en la velocidad de oxidación y, por lo tanto, en la liberación de cloruros al medio. Así, al aumentar el número de átomos de cloro del anillo fenólico disminuyó significativamente la velocidad de degradación del compuesto (4-CP > 2,4-DCP > 2,4,6-TCP). Este hecho se relaciona con el impedimento estérico que provocan los átomos de cloro asociados a la molécula, ya que éstos dificultan el ataque de los radicales hidroxilo (Tang, 1995). Aunque los dos catalizadores fueron muy activos en el proceso de oxidación, logrando la completa eliminación de 4-CP y 2,4-DCP antes de las 4 h de reacción, únicamente el catalizador magnético permitió alcanzar la totaleliminación del 2,4,6-TCP, y por lo tanto la aparición de cloruro en el medio de reacción. Como se ha comentado anteriormente, con la presencia de las dos especies de hierro (Fe(II) y Fe(III)) en el catalizador magnético parece aumentar la velocidad en el proceso de oxidación.

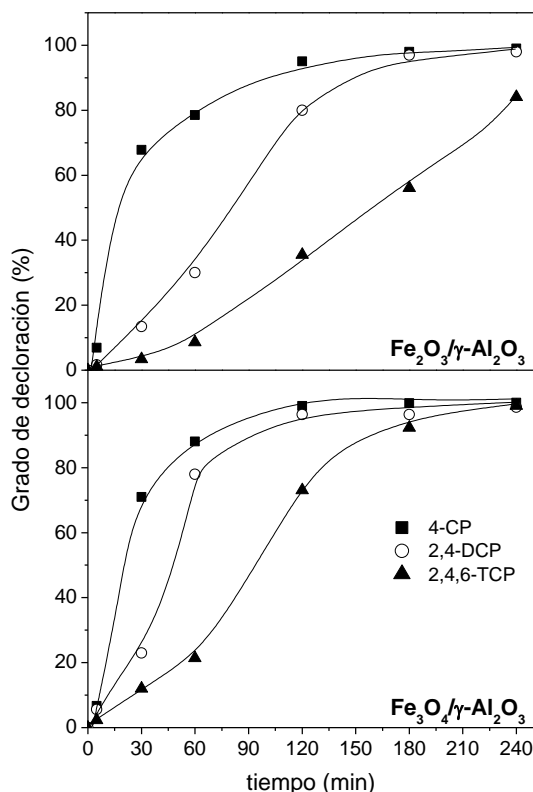


Fig. 5: Evolución del grado de decloración en la oxidación de los tres clorofenoles con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Comparación del proceso CWPO empleando los catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el proceso Fenton

Además de conocer el grado de deoloración alcanzado, resulta fundamental analizar la reducción en el carbono orgánico total presente en el efluente. A modo de ejemplo, la Figura 6 recoge la evolución del grado de mineralización, es decir, de la reducción de carbono orgánico total, y de la concentración de H_2O_2 en la oxidación de 2,4-DCP mediante CWPO empleando los catalizadores $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mediante el proceso convencional de Fenton homogéneo. Como se puede apreciar, el proceso homogéneo condujo a elevadas conversiones de H_2O_2 en los estadios iniciales de la reacción, lo que repercutió en la reducción de COT, que fue significativamente superior a la obtenida mediante el proceso CWPO durante los primeros 60 min de reacción. Sin embargo, la conversión de COT lograda al final de la reacción (4 h) fue muy inferior a la alcanzada mediante el proceso CWPO.

La menor eficiencia en el consumo de H_2O_2 obtenida en el proceso homogéneo se relaciona directamente con la elevada velocidad de descomposición de este reactivo, lo que da lugar a una alta concentración de radicales en los momentos iniciales de la reacción, favoreciendo la aparición de reacciones parásitas en las que los radicales reaccionan entre sí o con el H_2O_2 , no siendo aprovechados para oxidar la materia orgánica (ecuación 4). Sin embargo, en el proceso CWPO la formación de radicales se produce de manera más controlada, lo que garantiza su presencia en concentraciones moderadas a lo largo de toda la reacción. Por otra parte, como cabía esperar, el empleo del catalizador magnético dio lugar a mayores velocidades de degradación de la materia orgánica y un mayor grado de mineralización del efluente al término de los experimentos.

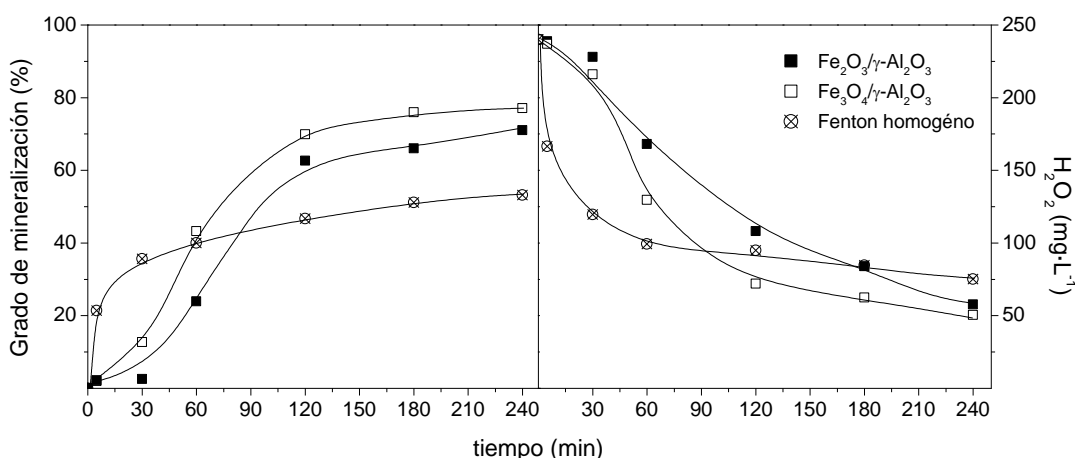


Fig. 6: Grado de mineralización y evolución del H_2O_2 en la oxidación de los tres clorofenoles mediante CWPO con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mediante Fenton homogéneo.

Mejora del proceso mediante el aumento de la temperatura

Aunque históricamente se ha aceptado que el proceso Fenton obtiene mayores rendimientos a temperaturas cercanas a las ambientales (25-50 °C) debido a la descomposición térmica del H_2O_2 a altas temperaturas, estudios recientes han demostrado que un incremento de la misma mejora sustancialmente la eficiencia y eficacia en el aprovechamiento del H_2O_2 durante proceso (Zazo *et al.*, 2011; Pliego *et al.*, 2012; Pliego *et al.*, 2013). En este sentido, los ensayos de CWPO y oxidación mediante Fenton homogéneo se realizaron cubriendo un rango de temperaturas de 50 a 90 °C. Los resultados obtenidos mostraron que un aumento de la temperatura mejora notablemente la conversión de COT, alcanzándose grados de mineralización de la materia orgánica superiores al 80% en el proceso CWPO y del 60% en el proceso Fenton homogéneo (Tabla 2). Asimismo, el incremento de la temperatura disminuyó las diferencias de actividad entre los catalizadores convencional y magnético, alcanzándose resultados muy similares al trabajar a 90 °C.

El aumento de temperatura también influyó significativamente en la cinética del proceso. En la Tabla 3 se recogen las constantes cinéticas aparentes de pseudo-segundo orden obtenidas para la mineralización del COT en la oxidación de los tres CPs estudiados mediante CWPO con los catalizadores $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ y mediante el proceso Fenton homogéneo. Dichas constantes se obtuvieron ajustando los datos experimentales, en un intervalo de conversión hasta el 80-90% de la total alcanzada, al final de cada experimento, lo que se produjo aproximadamente durante las dos primeras horas de reacción. A partir de ese momento, la velocidad de mineralización disminuyó notablemente debido a la presencia de ácidos orgánicos de cadena corta, productos finales de reacción que presentan alta resistencia a ser oxidados mediante este proceso (Zazo *et al.*, 2005). El proceso Fenton condujo, en todos los casos, a mayores velocidades en la mineralización de los CPs, aunque las diferencias obtenidas entre ambos procesos se redujeron al aumentar la temperatura. De hecho, el aumento de la temperatura de reacción dio lugar a un incremento exponencial en la velocidad de eliminación de los clorofenoles mediante CWPO, especialmente del 2,4,6-TCP, mientras que en el proceso Fenton el aumento de velocidad fue más moderado. En este sentido, las constantes obtenidas a 90 °C en el proceso CWPO con el catalizador magnético fueron muy similares a las logradas con el proceso Fenton. Estos resultados tienen una especial relevancia ya que el proceso CWPO es generalmente menos utilizado en el tratamiento de aguas residuales debido a sus menores velocidades de oxidación en comparación con el proceso Fenton homogéneo (Valdés-Solís *et al.*, 2007).

La energía de activación de ambos procesos, CWPO y Fenton, para la oxidación de los clorofenoles fue calculada a partir de las constantes cinéticas recogidas en la Tabla 3. La Figura 7 muestra, a modo de ejemplo, el ajuste lineal de $\ln k$ frente a $1/T$ en la oxidación del 2,4-DCP. La energía de activación obtenida para la CWPO del 2,4-DCP fue de $45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($r^2 = 0,986$) y $41,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($r^2 = 0,996$) al emplear los catalizadores $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$, respectivamente, sustancialmente superiores a la obtenida en el proceso Fenton homogéneo ($18,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $r^2 = 0,999$).

Tabla 2: Conversión de COT y H_2O_2 en función de la temperatura mediante CWPO con los catalizadores $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ y mediante Fenton homogéneo.

		Fenton homogéneo			CWPO					
		50 °C 70 °C 90 °C			$Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$			$Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$		
					50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C
4-CP	X_{COT}	53,2	63,5	67,5	69,1	79,9	86,1	73,8	76,3	85,6
	$X_{H_2O_2}$	76,6	96,2	100,0	74,9	95,1	97,1	78,2	98,9	99,1
2,4-DCP	X_{COT}	52,2	63,7	63,8	65,3	82,4	83,1	72,7	82,4	86,9
	$X_{H_2O_2}$	68,7	86,5	99,6	76,3	90,1	99,6	79,2	98,6	98,9
2,4,6-TCP	X_{COT}	57,3	60,5	63,3	60,3	84,9	86,1	74,9	83,6	83,1
	$X_{H_2O_2}$	76,6	88,7	100,0	70,2	99,3	97,8	79,7	99,8	97,6

Tabla 3: Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden para la mineralización del COT en la oxidación de CPs mediante CWPO con los catalizadores $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ y mediante Fenton homogéneo.

T (°C)	$k \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$								
	Fenton homogéneo			CWPO					
	4-CP 2,4-DCP 2,4,6-TCP			$Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$			$Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$		
				4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
50	11,7	10,2	9,4	2,9	2,2	1,3	4,2	2,7	1,7
70	17,5	14,2	13,8	6,7	6,5	5,0	9,6	8,0	8,8
90	24,7	23,6	21,9	18,4	15,3	14,9	23,7	19,3	17,9

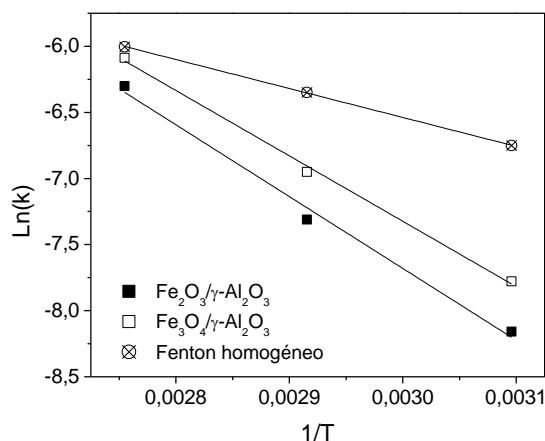


Fig. 7: Ajuste de $\ln k$ frente a $1/T$ para el cálculo de la energía de activación en la oxidación de 2,4-DCP mediante CWPO con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mediante Fenton homogéneo.

CONCLUSIONES

Tanto la CWPO como el proceso Fenton resultaron efectivos en la oxidación de los clorofenoles, alcanzándose la total eliminación de los mismos, así como elevados grados de mineralización y efluentes carentes de toxicidad. En ambos procesos, el aumento de la temperatura de operación dio lugar a una mejora importante tanto en la cinética como en la extensión de la reacción. Sin embargo, el empleo de catalizadores sólidos permitió un mejor aprovechamiento del H_2O_2 , lográndose mayores grados de mineralización. El catalizador magnético mostró una mayor velocidad de oxidación frente al convencional, alcanzándose velocidades similares al proceso Fenton cuando se trabajó a temperaturas altas ($90\text{ }^\circ\text{C}$). El catalizador desarrollado presentó, además, una alta estabilidad, con valores de lixiviación de fase activa inferiores al 1%.

En definitiva, el empleo del catalizador magnético desarrollado en este trabajo supone una alternativa eficaz para llevar a cabo el proceso CWPO, ya que permite obtener un gran aprovechamiento del agua oxigenada, con velocidades de reacción elevadas y su reutilización resulta sencilla gracias a su estabilidad y a sus propiedades magnéticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida del MICINN a través de los proyectos CTQ2010-14807 y CTQ2008-03988 y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto REMTAVARES S-2009/AMB-1588.

REFERENCIAS

1. Ao, Y., Xu, J., Fu, D., Shen, X & Yuan, C. (2008). A novel magnetically separable composite photocatalyst: Titania-coated magnetic activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 61, 436-441.
2. Baeza, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Mohedano, A.F., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2012). Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *Journal of Catalysis*, 293, 85-93.
3. Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Zazo, J.A. & Rodriguez, J.J. (2011). Highly stable $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 497-504.

4. Brunauer, S., Emmett, P. & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*, 309-315.
5. Beltran de Heredia, J., Dominguez, J.R. & Peres, J.A. (2002). Removal of phenolic compounds by progressive oxidation. Cost estimation. *Ingeniería Química*, *386*, 142-146.
6. Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F. & Rodriguez, J.J. (2006). Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, *67*, 68-76.
7. Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C. & Rodrigo, M.A. (2009). Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, *90* (1), 410-420.
8. Decisión 2455/2001/CE, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:331:0001:0005:ES:PDF>)
9. Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. (<http://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>)
10. Dresco, P.A., Zaitsev, V.S., Gambino, R.J. & Chu, B. (1999). Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. *Langmuir*, *15*, 1945-1951.
11. Lee, J., Jin, S., Hwang, Y., Park, G.J., Park, H.M. & Hyeon, T. (2005). Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods. *Carbon*, *43*, 2536-2543.
12. Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2011). Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *190*, 993-1000.
13. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proceedings Estonian Academy of Sciences Chemistry*, *50*(2), 59-80.
14. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J. & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *47*, 219-256.
15. Pliego, G., Zazo, J.A., Blasco, S., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2012). Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation-adsorption and high-temperature Fenton oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*, 2888-2896.
16. Pliego, G., Zazo, J.A., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2013). Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *Journal of Hazardous Materials*, *252-253*, 180-185.
17. Rey, A., Quiñones, D.H., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J. & Plicinski, P.K. (2012). Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, *111-112*, 246-253.

18. Suárez-Ojeda, M.E., Fabregat, A., Stüber, F., Fortuny, A., Carrera, J. & Font, J. (2007). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 132, 105-115.
19. Sze, M.F.F. & McKay, G. (2012). Enhanced mitigation of parachlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Research*, 46, 700-710.
20. Tang, W.Z. (1995). The effect of chlorine position of chlorinated phenols on their dechlorination kinetics by Fenton's reagent. *Waste Management*, 15, 261-268.
21. Valdés-Solís, T., Valle-Vigón, P., Álvarez, S., Marbán, G. & Fuertes, A.B. (2007). Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route a highly active Fenton catalyst. *Catalysis Communications*, 8, 2037-2042.
22. Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A. & Rodriguez, J.J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 39, 9295-9302.
23. Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2011). Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 866-870.

