

TESIS DOCTORAL

Eliminación de colorantes alimentarios en disolución acuosa mediante procesos químicos y electroquímicos de oxidación avanzada

María Guadalupe Donoso Morcillo

**Departamento de Ingeniería Química y
Química Física**

2016



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

TESIS DOCTORAL

*Eliminación de colorantes alimentarios en disolución
acuosa mediante procesos químicos y
electroquímicos de oxidación*

MARÍA GUADALUPE DONOSO MORCILLO

Conformidad de los directores de Tesis:

**Fdo.: Joaquín Ramón Domínguez
Vargas**

**Fdo. Eduardo Manuel Cuerda
Correa**

Badajoz, 2016

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis es una aventura, cuyo inicio implica un acto de cierta locura, un camino en el que lo único que conoces es el momento de su comienzo desconociendo cómo y cuándo acabará.

Al finalizar un trabajo como este y en las condiciones en las que se ha desarrollado esta tesis, es algo normal sentir ese egocentrismo tan propio de los humanos y que nos conduce a pensar que principalmente es "tu obra". Si bien esta afirmación dista mucho de ser real, puesto que esta aventura no hubiera sido posible sin el aporte, colaboración y apoyo de muchas personas. Por lo tanto, para mí es un auténtico placer poder dedicar unas líneas a todos los que han hecho posible que esta aventura alocada en la que me embarqué hace ya bastantes años hoy sea una realidad.

Gracias a los doctores Joaquín R. Domínguez y Eduardo M. Cuerda, por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección, por su apoyo, su paciencia, sus enseñanzas y su fe en que una licenciada en Física pudiera realizar este trabajo.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, Mar, Paco y M. Jesús, por su continuo apoyo, su ayuda constante y por enseñarme tantas cosas; sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

Gracias a Eli por su amistad y apoyo incondicional durante tantos años, a Marian quien, a pesar de la distancia, siempre ha estado a mi lado y a Mercedes por todo el apoyo y motivación que siempre me ha dado en todo. Gracias por no dejarme caer, por creer que podría conseguirlo y no dejarme abandonar, amigos no son necesariamente aquellos que conoces desde hace tiempo sino los que llegaron para quedarse y parte de esto es también vuestro.

Y mi más profundo agradecimiento es para mi familia, ellos mejor que nadie saben que no sé estar sin hacer nada, gracias por apoyarme en esta nueva aventura. A mi marido, Paco, que soporta y acepta pacientemente todas y cada una de las locuras en las que me embarco en la vida, sin su ayuda nada sería posible. A mi hermana, Joaqui, quien mejor que nadie logra centrarme, por su ejemplo de superación y de trabajo. Y sobre todo muy especialmente a mis padres, Luís y Joaqui, todo lo que soy se lo debo a ellos, porque son un ejemplo de lucha y honestidad a seguir. Sin todos vosotros nada sería igual.

No sé qué será de mi vida dentro de unos años, si me embarcaré en otra "locura" más, pero lo que sí sé seguro es que allí donde esté siempre me acordaré de todos vosotros.

"La ciencia no es sólo una disciplina de razón, sino también de romance y pasión."

(Stephen Hawking)

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. EL AGUA: RECURSOS, NECESIDADES Y CONTAMINACIÓN	7
1.2. LOS CONTAMINANTES EMERGENTES	14
1.2.1. LOS COLORANTES.....	17
1.2.1.1. Definición.....	17
1.2.1.2. Clasificación	17
1.2.1.3. Los colorantes azoicos	20
1.2.1.4. Los colorantes trifenilmetano.....	21
1.2.1.5. Los colorantes alimentarios.....	22
1.2.1.6. Impacto ambiental de los colorantes	26
1.2.2. LEGISLACIÓN	28
1.3. COLORANTES A ESTUDIO.....	32
1.3.1. TARTRACINA	32
1.3.2. AZUL PATENTADO V	33
1.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	36
1.4.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES	37
1.4.1.1. Tratamientos físicos	37
1.4.1.2. Tratamientos biológicos	38
1.4.1.3. Tratamientos químicos.....	39
1.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs).....	42
1.5.1. FOTÓLISIS MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	48
1.5.2. POAs BASADOS EN EL EMPLEO DE OZONO	50
1.5.2.1. Sistema UV/O ₃	51

1.5.2.2.	Sistema O ₃ /H ₂ O ₂	53
1.5.2.3.	Sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	54
1.5.3.	POAs BASADOS EN EL EMPLEO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	55
1.5.3.1.	Sistema UV/H ₂ O ₂	55
1.5.3.2.	Sistema Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Reactivo Fenton).....	58
1.5.3.3.	Sistema Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton-like)	62
1.5.3.4.	Sistema UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (foto-Fenton).	63
1.5.4.	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	65
1.5.4.1.	Sistema UV/TiO ₂	66
1.5.4.2.	Sistema UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	68
1.5.4.3.	Sistema foto-Fenton modificado (Fe ³⁺ /Carboxilato/H ₂ O ₂ /UV)..	68
1.5.5.	OXIDACIÓN MEDIANTE ULTRASONIDOS.....	70
1.5.6.	OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	72
1.5.6.1.	Electro-oxidación	72
2.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	85
2.1.	OBJETIVOS.....	85
2.2.	PLAN DE TRABAJO	88
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	91
3.1.	REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	91
3.2.	EQUIPOS.....	93
3.2.1.	PEQUEÑO EQUIPAMIENTO	93
3.2.1.1.	Balanza analítica	93
3.2.1.1.	pH-metro.....	93
3.2.2.	EQUIPAMIENTO ANALÍTICO	93
3.2.2.1.	Espectrofotómetro UV-VIS.....	93
3.2.2.2.	Unidad de digestión de muestras	94

3.2.2.3. Medida de DQO y COT	94
3.3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES	95
3.3.1. POAs BASADOS EN EMPLEO DE OZONO, DE H ₂ O ₂ , FOTO-FENTON Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	95
3.3.2. POAs BASADOS EN EL REACTIVO FENTON O FENTON-LIKE	98
3.3.3. SONO-OXIDACIÓN	98
3.3.4. ELECTRO-OXIDACIÓN. LA CELDA ELECTROLÍTICA	100
3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	103
3.4.1. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA.....	103
3.4.1.1. Oxidación mediante ozono (O ₃)	103
3.4.1.2. Oxidación mediante catálisis heterogénea TiO ₂	104
3.4.1.3. Oxidación mediante radiación UV o visible	104
3.4.1.4. Oxidación mediante H ₂ O ₂	104
3.4.1.5. Oxidación mediante reactivo Fenton o Fenton-like	105
3.4.1.6. Oxidación mediante ion peroxodisulfato (S ₂ O ₈ ⁻⁴)	106
3.4.1.7. Oxidación mediante ion oxalato (C ₂ O ₄ ⁻²)	106
3.4.2. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA	106
3.4.3. EXPERIMENTOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN	107
3.5. PROCEDIMIENTO MATEMÁTICO Y ESTADÍSTICO	108
3.5.1. INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	108
3.5.2. EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE) COMO ESTRATEGIA EXPERIMENTAL.....	109
3.5.3. TIPOS DE DOE.....	110
3.5.4. EL DISEÑO FACTORIAL 2 ^k	111
3.5.5. EL DISEÑO DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA	112
3.5.6. EL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (CCD)	112
3.5.6.1. Ortogonalidad y rotabilidad.....	114

3.5.7.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	115
3.6.	MODELO CINÉTICO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS	117
3.6.1.	INTRODUCCIÓN	117
3.6.2.	VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	118
3.6.3.	INTEGRACIÓN DE ECUACIONES DE VELOCIDAD SENCILLAS.....	119
3.6.3.1.	Ecuaciones de primer orden $aA \rightarrow \text{productos}$	119
3.6.3.2.	Ecuaciones de segundo orden $aA \rightarrow \text{productos}$	120
3.6.3.3.	Ecuaciones de segundo orden $aA + bB \rightarrow \text{productos}$	120
4.	DISCUSIÓN.....	125
4.1.	PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN.....	129
4.1.1.	PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DEL REACTIVO FENTON.....	138
4.1.1.1.	Porcentaje de eliminación de colorante como variable objetivo	141
4.1.1.2.	Demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) como variables objetivo.....	163
4.1.1.3.	Confirmación experimental de los máximos teóricos previstos	179
4.2.	PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN	181
4.2.1.	PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DE TiO_2	181
4.2.2.	PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DE OZONO	189
4.3.	PROCESOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA	199
4.3.1.	INFLUENCIA DE LA POTENCIA/AMPLITUD DE ULTRASONIDO	200
4.3.2.	INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA DE ULTRASONIDO	202
4.3.3.	INFLUENCIA DE LA RELACIÓN PULSO-PARADA	205

4.4. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN.....	207
4.4.1. VARIABLE OBJETIVO: PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE COLORANTE	210
4.4.1.1. Análisis numérico	210
4.4.1.2. Análisis gráfico	214
4.4.2. VARIABLE OBJETIVO: PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE COT.....	221
4.4.2.1. Análisis numérico	221
4.4.2.2. Análisis gráfico	225
4.4.3. VARIABLE OBJETIVO: VELOCIDAD DE REACCIÓN (CONSTANTE CINÉTICA k)	232
4.4.3.1. Análisis numérico	233
4.4.3.2. Análisis gráfico	237
4.4.4. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DEL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN Y DE LA CONSTANTE CINÉTICA. DESEABILIDAD	243
4.4.5. SIGNIFICADO FÍSICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	246
4.4.6. ANÁLISIS Y EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL COT Y DQO.	247
4.4.7. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DEL MÁXIMO TEÓRICO	249
5. CONCLUSIONES	255
6. ANEXO	265
6.1. PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN.....	265
6.1.1. TARTRACINA	265
6.1.1.1. Procesos químicos homogéneos de oxidación basados en la utilización del reactivo Fenton	271
6.1.2. AZUL PATENTADO V	273
6.2. PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN	277
6.2.1. TARTRACINA	277

6.2.2.	AZUL PATENTADO V.....	288
6.3.	PROCESOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA	297
6.3.1.	TARTRACINA.....	297
6.3.2.	AZUL PATENTADO V.....	299
6.4.	PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN.....	301
6.4.1.	TARTRACINA.....	302
6.4.2.	AZUL PATENTADO V.....	304
7.	BIBLIOGRAFÍA	309

RESUMEN

El agua es un recurso natural, escaso e indispensable para la vida humana que además permite la sostenibilidad del medio ambiente. La contaminación química del agua supone un riesgo para la salud a la vez que frena el desarrollo económico y social de un país. Los cambios que suceden en el planeta debidos al incremento de la población, el alto nivel de vida y la industrialización han dado paso a una mayor generación de residuos y un mayor nivel de contaminación de las aguas. Dentro de estos contaminantes se encuentran los colorantes alimentarios, considerados contaminantes emergentes orgánicos, algunos de ellos muy persistentes en el medio ambiente. Estos compuestos son difíciles de degradar ya que suelen presentar una estructura muy compleja que los hace bastante estables y, en consecuencia, poco biodegradables. Por ello, se hace necesaria la utilización de otras tecnologías para su eliminación como son los procesos de oxidación avanzada. Así, el tratamiento de colorantes sintéticos en medio acuoso constituye uno de los mayores desafíos en el campo del tratamiento de aguas debido a su impacto visual, aumento notable de la carga orgánica y toxicidad asociada a ellos mismos y a sus intermedios.

La presente Tesis Doctoral tiene precisamente como objetivo el estudio de la eliminación de dos colorantes, ambos ampliamente utilizados en la industria alimentaria y que se encuentran catalogados como contaminantes emergentes: Tartracina y Azul Patentado V.

Para llevar a cabo la eliminación de estos contaminantes se aplicarán procesos químicos, electroquímicos y sonoquímicos de oxidación.

Los procesos químicos de oxidación avanzada que se investigan son un amplio rango de sistemas, que comprenden desde los procesos químicos

homogéneos hasta los procesos químicos heterogéneos, utilizando para ello diferentes combinaciones de catalizadores y coadyuvantes. Los sistemas utilizados para la degradación de los compuestos a estudio fueron: UV, O₃, Fe³⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈⁻², UV/TiO₂, VIS/TiO₂, O₃/UV, O₃/VIS, O₃/Fe³⁺, O₃/S₂O₈⁻², O₃/H₂O₂, O₃/TiO₂, VIS/Fe³⁺/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/Fe³⁺/H₂O₂, O₃/UV/TiO₂, O₃/VIS/TiO₂, O₃/UV/S₂O₈⁻², UV/TiO₂/H₂O₂, VIS/TiO₂/H₂O₂, UV/TiO₂/S₂O₈⁻², O₃/UV/Fe³⁺, O₃/UV/H₂O₂, VIS/Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄⁻², O₃/UV/Fe³⁺/H₂O₂, O₃/UV/TiO₂/H₂O₂/Fe³⁺, O₃/UV/S₂O₈⁻²/H₂O₂/Fe³⁺. Para un completo análisis y comparativa de todos ellos se calculó el porcentaje de eliminación del colorante (%), la cantidad de materia orgánica oxidada y mineralizada (medida también como porcentajes de eliminación de demanda química de oxígeno (DQO) y de carbono orgánico total (COT), así como la velocidad de la reacción, ajustándola a una cinética de pseudo-primer orden, obteniendo con ello la constante cinética global de la reacción y calculando posteriormente la componente radicalaria.

Por otra parte, y dentro de los procesos químicos de oxidación, se realizó un análisis en profundidad del proceso oxidativo basado en el reactivo de Fenton mediante un diseño de experimentos, herramienta estadística que optimiza el número de experimentos, los resultados obtenidos y ofrece las posibles interacciones entre las variables de operación. En este caso se utiliza para el análisis las variables respuesta: porcentaje de eliminación de colorante, de DQO y COT y como variables operativas el pH y las concentraciones iniciales de peróxido de hidrogeno, de ion ferroso y de ion férrico.

Por otro lado, se llevó a cabo la oxidación mediante técnicas sonoquímicas utilizando para ello un equipo generador + transductor de ultrasonido. En dicho análisis se estudió la influencia de las variables

operativas; frecuencia, potencia/amplitud y duración de la relación pulso-parada del campo de ultrasonido.

Para finalizar, se llevó a cabo la oxidación de estos colorantes mediante técnicas electroquímicas. Concretamente se llevó a cabo la oxidación anódica directa de ambos colorantes utilizando electrodos de diamante dopado con boro. En estos procesos electroquímicos la planificación de las experiencias también se llevó a cabo mediante el diseño de experimentos, siendo las variables respuesta los porcentajes de eliminación de colorante, de COT, y la velocidad de la reacción (calculada mediante la constante cinética de pseudo-primer orden). Las variables operativas en este caso fueron la concentración de colorante y la densidad de corriente aplicada.

Capítulo 1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL AGUA: RECURSOS, NECESIDADES Y CONTAMINACIÓN

El agua es un recurso natural, escaso e indispensable para la vida humana que además permite la sostenibilidad del medio ambiente. Constituye una parte esencial de todo ecosistema, tanto en términos cualitativos como cuantitativos. A pesar de que la cantidad de agua potable disponible en el planeta para el consumo humano sea de $36 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (cantidad que representa únicamente un 1% del total de agua existente) solamente se puede aprovechar un porcentaje mínimo de la misma debido a la degradación medioambiental y la contaminación.

Así, si bien el agua cubre el 71% de la superficie terrestre (el 97 % del agua del planeta se encuentra en los océanos y el 3 % restante se halla en los continentes en forma de agua dulce ya sea en ríos, lagos, embalses o en acuíferos subterráneos) únicamente el 2,5% corresponde a agua dulce, siendo el resto agua salada; todo esto sin contar que, en torno a las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmobilizadas en glaciares o al abrigo de nieves perpetuas (Figura 1.1).

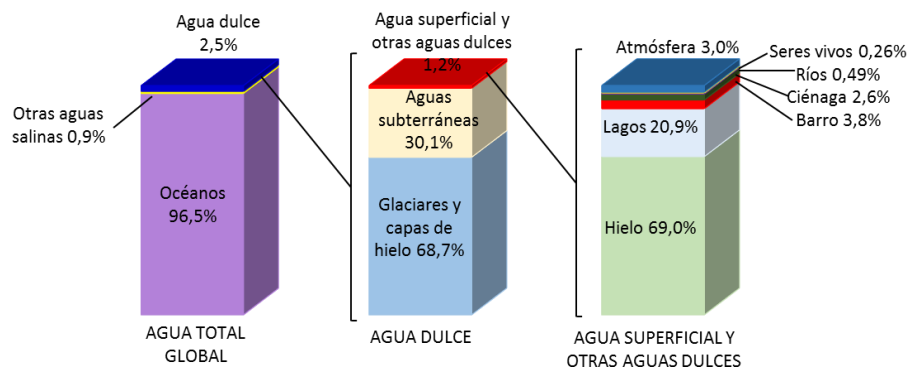


Figura 1.1. Disposición del agua en la Tierra (Gráfico adaptado de Shiklomanov's, 1993).

Nota: los porcentajes están redondeados por lo que su suma podría no ser 100.

Aunque la cantidad de agua dulce sería suficiente para satisfacer las necesidades de toda la población mundial ese agua está distribuida de forma irregular en las distintas regiones del mundo y además no es de la misma calidad en todas ellas. Por otro lado, la accesibilidad difiere en función de la zona geográfica y el grado de desarrollo de los distintos países, de forma que en países más desarrollados y con mayores recursos es más fácil la explotación y la distribución del agua, permitiendo abastecer a todas las personas y sectores. Una de las principales características de los países desarrollados es la producción de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna que no genere residuos, existiendo además una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados. El uso industrial del agua es mayor cuanto más elevado es el nivel de ingresos del país, variando desde el 10% en países con ingresos medios y bajos hasta el 59% en países con mayores ingresos. Por lo tanto, la capacidad de aprovechamiento del escaso porcentaje de agua dulce disponible disminuye notablemente debido a los cambios de hábitos de la población, conduciendo inexorablemente a su deterioro y escasez.

El medio ambiente tiene una capacidad natural de absorción y de autolimpieza. Hasta hace relativamente pocos años, el vertido de residuos en la naturaleza ha sido el medio de eliminarlos, hasta que la capacidad auto-depuradora del medio ambiente ha dejado de ser suficiente. Así, si la capacidad de absorción natural se sobrepasa, la biodiversidad se altera, los medios de subsistencia disminuyen, las fuentes naturales de alimentos (por ejemplo, los peces) se deterioran y se generan costes de limpieza extremadamente elevados (ONU, 2003). Por ejemplo, más de la mitad de los principales ríos del planeta se encuentran gravemente agotados o contaminados, por lo que degradan y contaminan los ecosistemas y amenazan la salud de los seres vivos. Según datos de la OMS y de UNICEF, 780 millones de personas no tienen

acceso al agua potable, de las cuales 185 millones recurren a agua superficiales para satisfacer sus necesidades diarias (OMS y UNICEF, 2012). Una proporción importante de estos habitantes se concentra en Oceanía y África tal y como se aprecia en la Figura 1.2.

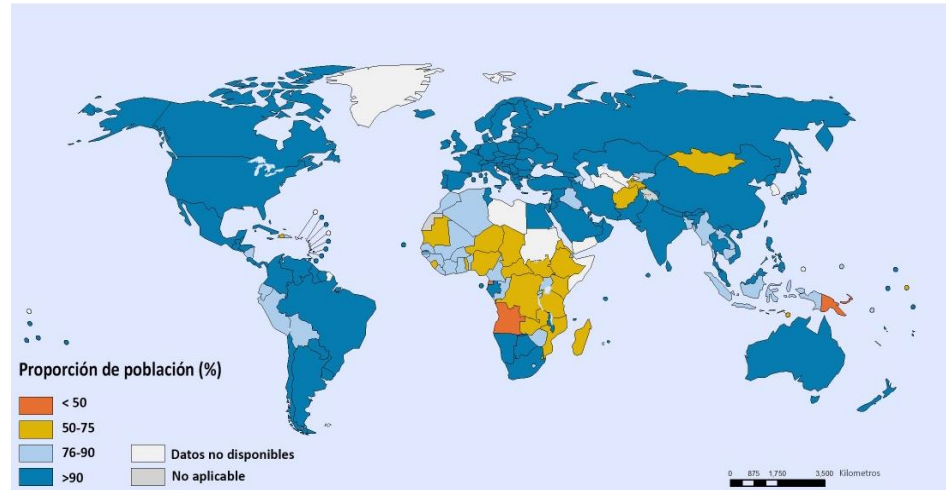


Figura 1.2. Proporción de la población mundial que consume agua de fuentes mejoradas (%) 2015 (figura modificada de WHO/UNICEF, 2015).

En el Decenio Internacional para la acción "El agua fuente de vida" 2005-2015 de la Organización de la Naciones Unidas (ONU), se expone que la calidad de cualquier masa de agua superficial o subterránea depende tanto de factores naturales como de la acción humana.

Según se constata en el segundo informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (ONU, 2003), la mala calidad del agua frena el desarrollo económico, y puede tener efectos negativos sobre la salud y los medios de vida. La contaminación química de las aguas superficiales, principalmente debido a vertidos industriales y agrícolas, constituye también un gran riesgo para la salud en algunos países en vías de desarrollo. La contaminación y los residuos industriales están poniendo en peligro los recursos hídricos, dañando y destruyendo

los ecosistemas del mundo entero. Todo esto amenaza la seguridad hídrica de las personas y de las industrias consumidoras de agua.

La contaminación y la degradación del agua siguen creciendo a nivel mundial. Más del 80% de las aguas residuales de los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras. En un estudio reciente sobre el agua potable en países desarrollados se observó que un 5,8% de la población estaba expuesta a aguas cuya calidad no estaba conforme con los estándares de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (ONU, 2009).

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente. La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tienen su origen en el denominado "ciclo del agua" (Figura 1.3). En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua o, mejor dicho, la alteración de su calidad.

Hoy en día, el planeta está sufriendo muchos cambios debido al incremento de la población, el alto nivel de vida y la industrialización que ha dado paso a una mayor generación de residuos y un mayor nivel de contaminación de las aguas. La generación de residuos, con una contribución cada vez mayor de compuestos altamente tóxicos, crece de forma espectacular.

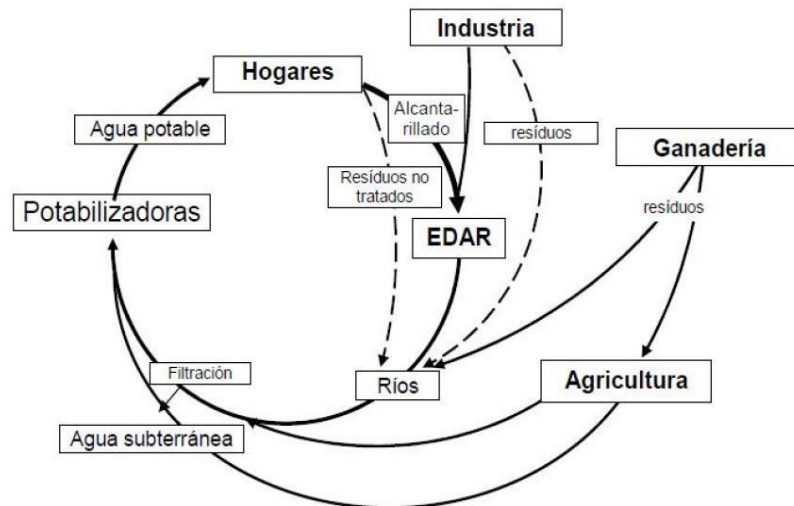


Figura 1.3. Ciclo del agua (Barceló y López de Alda, 2011).

Las aguas residuales pueden tener diferentes orígenes, siendo las fuentes de contaminación más comunes las que se exponen a continuación:

- *Origen agrícola o ganadero:* son el resultado del riego y de otras labores como la limpieza ganadera, que pueden aportar al agua grandes cantidades de estiércol y orines (materia orgánica, nutrientes y microorganismos). Uno de los mayores problemas es la contaminación con nitratos.
- *Origen doméstico:* son las que provienen de núcleos urbanos. Contienen sustancias procedentes de la actividad humana (alimentos, basuras, productos de limpieza, jabones, etc.).
- *Origen pluvial:* se origina por arrastre de la suciedad que encuentra a su paso el agua de lluvia.
- *Origen industrial:* los procesos industriales generan una gran variedad de aguas residuales y cada industria debe estudiarse individualmente.

A menudo las aguas residuales industriales contienen sólidos en suspensión que sedimentan en los ríos e impiden la vida de los

organismos que viven en sus lechos y el desove de los peces. Otro ejemplo son los residuos orgánicos que consumen oxígeno disuelto, limitando así su disponibilidad para otros organismos acuáticos, mientras que otros constituyen una amenaza directa para la salud humana.

Entre los residuos industriales, los metales pesados se han convertido desde hace años en un tema relevante tanto en el campo ambiental como en el de la medicina y veterinaria. Los daños que causan estos contaminantes inorgánicos son tan severos, y en ocasiones ausentes de síntomas a corto y medio plazo, que las autoridades ambientales y sanitarias de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos.

En las últimas décadas, una de las mayores preocupaciones en el ámbito ambiental es el riesgo asociado a la polución derivada de los compuestos orgánicos persistentes (POPs). Los POPs son un conjunto de compuestos químicos que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica; lo que causa que su vida media sea elevada en el ambiente. Como consecuencia, muchos POPs han sido detectados en bajas cantidades (mg L^{-1}) en ríos, lagos y océanos de todo el mundo, e incluso en el agua potable (Brillas y col., 2009). Aunque las propiedades carcinogénicas, mutagénicas y bactericidas de la mayoría de los POPs siguen siendo desconocidas, existe un gran interés por su eliminación de las aguas para evitar sus potenciales consecuencias tóxicas y los posibles efectos peligrosos en la salud de los organismos vivos, incluidos los seres humanos. En su mayoría, los contaminantes orgánicos, no sólo los POPs, son responsables de una gran cantidad de daños cuando son acumulados en el medio ambiente (Relyea, 2012).

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones,

contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs), los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como "contaminantes emergentes" (Barceló y López de Alda, 2011).

1.2. LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y del medio ambiente, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos, no regulados por la legislación y cuyos efectos sanitarios y ambientales aún no son suficientemente conocidos. Entre ellos se encuentran diversos sub-grupos: esteroides y hormonas, productos farmacéuticos y de cuidado personal, antisépticos, surfactantes, productos de desinfección, colorantes, conservantes, etc. Su presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma, ya que se desconoce su impacto en los distintos entornos ambientales, razón por la cual y a su vez consecuencia de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos es que, debido a su elevada producción y consumo y a la consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic y col., 2003).

En los últimos años, los avances en los métodos analíticos han permitido la detección de concentraciones muy bajas (del orden de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de diversos compuestos en aguas que hasta ahora no se analizaban. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal, hormonas, desinfectantes, surfactantes aditivos de gasolina y sus productos de transformación (Farré y col., 2008). Si bien estos compuestos denominados emergentes aún no están sometidos a las regulaciones existentes sobre calidad de aguas, sus efectos

potencialmente nocivos para la salud humana y el medio ambiente hacen conveniente su eliminación (Garné y col., 2006). El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, el desarrollo de resistencia a patógenos y a alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada de los organismos acuáticos a estos contaminantes (Halling-Sorensen y col., 1998). Por otro lado, estos productos diseñados para ser biológicamente activos pueden afectar sensiblemente a los organismos acuáticos incluso cuando están presentes en concentraciones de microgramos por litro (Huber y col., 2005). También es conocido el efecto sinérgico de algunos productos sobre otros contaminantes. Así, por ejemplo los surfactantes no solo son tóxicos por sí mismos, sino que por sus propiedades tensioactivas reducen la solubilidad del oxígeno, disuelven contaminantes depositados en el fango de medios acuáticos y en el suelo, complejando iones metálicos y manteniéndolos en disolución, etc.

La contaminación del medio acuático originada por estos contaminantes debe prevenirse (Santos y col., 2010), y el control de los mismos resulta particularmente difícil debido a la gran dispersión de sus fuentes de emisión que van desde los residuos domésticos o industriales hasta los vertidos procedentes de la actividad agrícola y ganadera. La presencia en el medio de sustancias con actividad biológica depende de sus velocidades de emisión y degradación. La degradación puede producirse en el suelo o en medio acuoso mediante reacciones fotoquímicas o por la acción de microorganismos capaces de metabolizarlos. No se trata de un grupo de contaminantes particularmente persistentes, aunque por exigencias de su propio diseño son compuestos relativamente poco biodegradables. Por este motivo, el tratamiento convencional de lodos activos, empleado extensamente en las plantas de tratamiento de aguas

residuales urbanas, resulta insuficiente para la eliminación de estos compuestos (Joss y col., 2005 y Joss y col., 2006).

Por ello, se hace necesaria la utilización de otras tecnologías para la eliminación de estos compuestos. Dentro de estas tecnologías, los procesos de oxidación avanzada presentan un elevado potencial de aplicación, principalmente derivado de la elevada reactividad y escasa selectividad de los radicales hidroxilo. No obstante, la presencia de materia orgánica natural y baja concentración de estos microcontaminantes son factores a considerar a la hora de aplicar estos tratamientos, ya que ambos sustratos son oxidados por radicales $\bullet\text{OH}$. Además, la elevada velocidad de reacción de estos radicales con los microcontaminantes no tiene necesariamente que suponer una mayor eficiencia del proceso (Lee y Von, 2010).

De entre todos los tipos de contaminantes, un grupo de compuestos recalcitrantes está formado por los colorantes sintéticos, los cuales se descargan en el medio acuático en gran cantidad a partir de actividades industriales de manufactura y teñido, primordialmente. Su acumulación en el medio ambiente constituye un riesgo para la flora y la fauna acuática. Estos compuestos son muy difíciles de degradar, principalmente porque suelen presentar una estructura muy compleja que los hace bastante estables y, en consecuencia, poco biodegradables (Fewson, 1998; Seshadri y col., 1994; Gupta y Suhas, 2009; Srinivasan y Viraraghavan, 2010). En consecuencia, el tratamiento de colorantes sintéticos en medio acuoso constituye uno de los mayores desafíos en el campo del tratamiento de aguas debido a su impacto visual, aumento notable de la carga orgánica y toxicidad asociada a ellos mismos y sus intermedios.

1.2.1. LOS COLORANTES

1.2.1.1. Definición

A lo largo de la historia, el color ha desempeñado un papel importante en la vida del hombre como medio de identificación y por su valor estético. En los productos textiles, alimenticios, farmacéuticos y cosméticos resulta fundamental porque les proporciona la apariencia física más apropiada. Los colorantes son sustancias capaces de absorber determinadas longitudes de onda del espectro visible gracias a sus grupos cromóforos. Así, tras su fijación sobre materiales base, son capaces de conferirles color de manera estable frente a factores fisicoquímicos como por ejemplo la luz, los lavados, los agentes oxidantes, etc. Para que un colorante sea útil, debe ser capaz de unirse fuertemente al material base, y que éste no se decolore con el tiempo. Los colorantes pueden ser empleados con diferentes fines, por ejemplo, como indicadores de mezcla o con el único propósito de proporcionar color. En la actualidad no sólo es importante determinar que el colorante cumple con las propiedades antes mencionadas, sino que también se ha de establecer si éste se encuentra aprobado por las autoridades reguladoras del país donde va a ser comercializado puesto que no todos los colorantes que están permitidos en un país lo están a su vez en otros, lo que es debido en parte a la diferencia de interpretación de los estudios toxicológicos disponibles. Actualmente existen distintos tipos de colorantes que se pueden clasificar en diferentes grupos.

1.2.1.2. Clasificación

El color generado por la presencia de un colorante depende de sus grupos cromóforos, que constituyen la parte estructural responsable de la

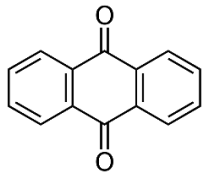
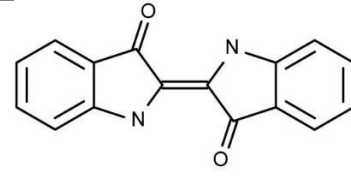
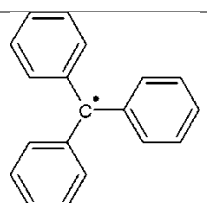
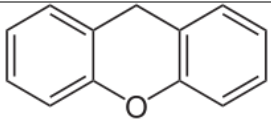
absorción de la luz en un determinado intervalo de longitud de onda. Además, pueden estar presentes en la estructura también uno o más grupos auxocrómicos, conformados por un grupo de átomos ligados al grupo cromóforo y con capacidad para modificar la afinidad de éste para absorber la luz. Los colorantes pueden ser clasificados:

- De acuerdo a su origen, como orgánicos e inorgánicos, o como naturales o sintéticos.
- En base a su estructura química como azoicos, xanténicos, quinoleínicos, trifenilmetanos, indigoides, ftalocianínicos, etc (Tabla 1.1).
- Según su uso o modo de aplicación.

Los colorantes naturales se obtienen de fuentes minerales, animales o vegetales. Generalmente se consideran como inocuos y consecuentemente las limitaciones específicas en relación a su utilización son menores que las que afectan a los colorantes artificiales. Su principal desventaja es la complejidad con la que se encuentran en la naturaleza. Además, suelen tener un poder de tinción menor que los colorantes sintéticos, hecho que conlleva el uso de una mayor dosis, aumentando así el coste, y son más inestables ante las diferentes condiciones externas (pH, temperatura, humedad, irradiación, etc.). Con todo, su utilización comporta un mayor valor añadido debido al interés que muestran los consumidores por los productos naturales.

En 1856, William Henry Perkin preparó el primer colorante sintético (Saratale y col., 2011) mientras intentaba sintetizar la quinina, una sustancia utilizada para tratar el paludismo. Este descubrimiento marcó el inicio de la industria de los colorantes sintéticos.

Tabla 1.1. Principales grupos de colorantes atendiendo a su grupo cromóforo.

FAMILIA	GRUPO CROMÓFORO	GAMA DE COLORES
Azóicos	$\begin{array}{c} R \\ \\ N=N \\ \\ R' \end{array}$	Amarillo-Azul
Antraquinonas	 <p>Antraquinona</p>	Amarillo-Violeta
Indólicos	 <p>Índigo</p>	Azul-Violeta
Triarilmetánicos	 <p>Catión trifenilmetilo</p>	Naranja-Violeta
Xanténicos	 <p>Xanteno</p>	amarillos fluorescentes, rosa o azul

En la actualidad, la mayor parte de los colorantes empleados son sintéticos orgánicos y, si bien se desconoce la cantidad exacta de colorantes sintetizados en el mundo, varios informes financieros estiman su aumento continuo en el mercado, llegándose a alcanzar ventas de hasta aproximadamente 11.000 millones de dólares estadounidenses. En 2008, la producción mundial de colorantes sobrepasó las 700.000

toneladas, correspondiendo en torno al 60-70% a los colorantes azoicos (Martínez-Huitle y Brillas, 2009). Los principales centros geográficos de producción se encuentran en Europa y Asia. Países como Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón, Korea, Taiwán, China, India, Brasil y México son destacados productores de colorantes, especialmente para su uso en la industria textil. En comparación con los colorantes naturales, los colorantes sintéticos presentan algunas ventajas importantes, tales como una mayor estabilidad conferida por las estructuras más complejas, una gama más extensa de colores y precios más competitivos. Sin embargo, esta alta estabilidad tiene su parte negativa, puesto que convierte a los colorantes sintéticos en compuestos más resistentes a la biodegradación y a los tratamientos convencionales para su eliminación de los efluentes acuosos.

1.2.1.3. Los colorantes azoicos

Los colorantes azo o azoicos forman el grupo más extenso dentro de los colorantes sintéticos (Martínez-Huitle y Brillas, 2009; Fernandes y col., 2004). Su producción resulta relativamente económica y se pueden utilizar en una gran variedad de sectores, incluyendo la industria textil, alimentaria, papelería y farmacéutica, entre otras. Se caracterizan por la presencia de uno o varios grupos cromóforos azo ($-N=N-$) que pueden estar unidos a grupos benceno o naftaleno y contener iones cloruro ($-Cl$) y grupos nitro ($-NO_2$), metilo ($-CH_3$), amino ($-NH_2$), hidroxilo ($-OH$) y carboxilo ($-COOH$). Con frecuencia, se encuentra también algún grupo sulfónico ($-SO_3H$), en cuyo caso los colorantes son llamados azo sulfonados. Los colorantes azoicos se clasifican principalmente en 7 grupos, ácidos, básicos, directos, reactivos, dispersos, mordientes y solventes, según su naturaleza y la manera en que se fijan al material base. Los ácidos, directos y reactivos son aniónicos, los básicos son

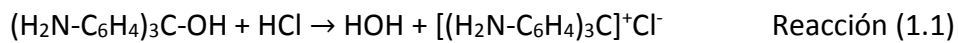
catiónicos, y los dispersos, mordientes y solventes son neutros, es decir, no iónicos. Para una mejor aplicación sobre el material, generalmente se utilizan mezclas de diferentes colorantes del mismo grupo, obteniéndose así la tonalidad, intensidad y fijación deseadas. Todos los colorantes azoicos se obtienen por síntesis química, no existiendo ninguno de ellos en la naturaleza. La síntesis tiene lugar mediante la diazoación o diazotación de una arilamina primaria en presencia de nitrito sódico en medio ácido clorhídrico, obteniéndose una sal de diazonio (Umape y col., 2013). Posteriormente, se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta última reacción, denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se suele realizar en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de los alcoholes.

Si bien los colorantes azoicos encuentran su mayor mercado en el teñido de fibras textiles, algunos de ellos se usan en la industria alimentaria para proporcionar o potenciar el color de los alimentos, ya sea porque el alimento ha perdido color en su tratamiento industrial o bien para hacerlo más agradable a la vista y más apetecible al consumidor.

1.2.1.4. Los colorantes trifenilmetano

Son muchos los colorantes existentes derivados del trifenilmetano $(C_6H_5)_3CH$; este sólido incoloro es soluble en disolventes orgánicos no polares y no en agua. Muchos de ellos son indicadores de pH. La síntesis de muchos de los colorantes de esta clase, conduce inicialmente a la formación de un compuesto incoloro, que es llamado leuco-base. La oxidación suave convierte la leuco-base en el color-base. En algunos casos éste es preparado directamente sin pasar por la fase intermedia de leuco-base. El color-base muchas veces no tiene color, pero se disuelve fácilmente en los ácidos para formar sales muy coloreadas en las que los

grupos OH débilmente básicos son reemplazados por radicales ácidos (Granados Jarque y Meléndez Andreu, 1992) (Reacción (1.1):



Los colorantes del trifenilmetano se clasifican en dos categorías. Existen los colorantes básicos entre los cuales es típica la parrosanilina con sus grupos $-\text{NH}_2$ básicos y los colorantes ácidos tales como las ftaleínas, en las cuales los grupos ácidos, por ejemplo $-\text{OH}$ fenólicos, unen las moléculas de colorante a los tejidos.

1.2.1.5. Los colorantes alimentarios

El coloreado artificial de los alimentos es una práctica que data de la antigüedad, pero alcanzó su apogeo con el desarrollo en el siglo XIX de la industria de los colorantes orgánicos de síntesis. Ya en 1860 se coloreaba el vino en Francia con fucsina; más adelante se colorearon la pasta y la mantequilla con dinitrocresol, etc. Actualmente los colorantes son empleados en la industria alimentaria como uno de los muchos aditivos que tienen por objetivo la modificación de las preferencias del consumidor, ya que el color es uno de los principales atributos para la elección de un alimento. Los colorantes alimentarios se consideran en ocasiones un aditivo inútil o engañoso, ya que con frecuencia sólo pretenden hacer creer que el alimento es mejor de lo que realmente es.

En el caso de determinados colorantes sintéticos la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha avisado en diversas ocasiones acerca del riesgo de reacciones adversas relacionadas con estos aditivos. La Agencia Británica de Seguridad Alimentaria (FSA) encargó un estudio sobre colorantes alimentarios a la Universidad de Southampton (Inglaterra) demostrándose una relación estadística entre ciertas combinaciones de estas sustancias, utilizadas frecuentemente en bebidas refrescantes y en

otros productos consumidos por niños, y un incremento de la hiperactividad infantil (McCann y col., 2007). En cuanto a los riesgos que suponen estos colorantes para la salud del consumidor medio, cabe decir que es cierto que no causan reacción alérgica directa, pero pueden potenciar las reacciones alérgicas a otras sustancias, incluidos los fármacos. Además, pueden no ser tolerados por quienes no toleran los salicilatos y la mayoría son productores de histamina y pueden intensificar los síntomas del asma (Oliveira y col., 2011). Durante los últimos años, los colorantes azoicos han sido cuestionados reiteradamente, debido a que muchos compuestos de esta familia han demostrado ser cancerígenos en experimentos con animales, si bien este hecho no ha sido demostrado para los colorantes azoicos autorizados para uso alimentario. Una diferencia fundamental es que los colorantes cancerígenos presentan una baja polaridad, son solubles en grasas y atraviesan con cierta facilidad la barrera intestinal, incorporándose al organismo. En cambio, los colorantes autorizados son muy polares y por tanto solubles en agua, de manera que su absorción en el organismo es menos probable. El número de colorantes alimentarios autorizados actualmente es pequeño en comparación con el total de colorantes azo existentes. De hecho, varios colorantes azo han sido prohibidos debido a su efecto potencialmente perjudicial para la salud. Esto se ha evidenciado en especial en colorantes para grasas, siendo un ejemplo típico el denominado "amarillo mantequilla", utilizado hace tiempo para colorear este alimento. En 1918 se introdujo en EEUU, pero se prohibió el mismo año al afectar a los obreros que lo manejaban (Maga y Tu, 1994). En otros países, especialmente en Japón, se utilizó hasta los años 40 del siglo pasado, cuando se demostraron incuestionablemente sus efectos carcinógenos, puesto que se absorbe en gran proporción y se metaboliza en el hígado. No existen datos que permitan sospechar que sucede lo mismo en el caso de los colorantes que se utilizan actualmente, que tienen como característica general la de absorberse muy poco en el

intestino, siendo destruidos en su mayoría por la flora bacteriana intestinal. Los fragmentos de colorantes que sí son asimilados se eliminan por vía urinaria y/o biliar. Con todo, no existen certezas sobre el potencial tóxico de los colorantes alimentarios y sus intermedios de degradación o metabolización, en especial sobre seres vivos sobreexposados o altamente sensibles, así que no pueden dejar de ser considerados como contaminantes de las aguas.

En cuanto a los colorantes de trifenilmetano, cada vez existen más evidencias de algunas reacciones adversas asociadas a ellos (Nurnberg y Reimann, 2008; Oplatowska y col., 2011). Los riesgos para la salud de estos productos químicos se atribuyen principalmente a sus efectos inhibitorios sobre la respiración mitocondrial de las células humanas (Reyes y col., 1996). Diversos estudios muestran que la administración oral de Azul Brillante FCF puede ser peligrosa e incluso causar la muerte particularmente en pacientes hospitalizados con enfermedades gástricas como consecuencia de la absorción sistémica de este colorante (Reyes y col., 1996; Gaur y col., 2003). Por otra parte algunos estudios indican que otro colorante del tipo trifenilmetano, el Azul Patentado V (colorante a estudio en este trabajo), puede producir reacciones alérgicas, hipersensibilidad inmediata, edema o urticaria cuando es empleado en medicina para la detección del ganglio centinela en el cáncer de mama (Barthelmes y col., 2010), así como fuerte urticaria, hipotensión o broncoespasmo (Barthelmes y col., 2010; Jeudy y col., 2008). Además, de acuerdo con Oficina Federal de Evaluación de Riesgos en Alemania (BAFR, 2007), este colorante en alimentos también puede ser la causa de algunas reacciones pseudo-alérgicas. Así mismo, este tipo de colorantes del trifenilmetano, y concretamente Azul Brillante y Azul Patentado V, son componentes comunes de los enjuagues bucales, caramelos duros y pastillas farmacéuticas para chupar. Se ha demostrado que ambos producen riesgos de absorción sistémica en la piel cuando se aplican

después del afeitado o depilación, así como un alto potencial de introducirse en el torrente sanguíneo a través de la saliva existente en el dorso de la lengua (Lucová y col., 2013).

Además de las consideraciones relacionadas con la salud humana y la vida de otros seres, se debe tener en cuenta que durante los procesos de teñido los colorantes no se fijan completamente a los alimentos, por lo cual un gran porcentaje se pierde durante el lavado y vaciado de los baños. Al medio ambiente llegan grandes cantidades de colorantes sintéticos que provienen de los efluentes industriales (Robison y col., 2001). Aproximadamente se pierde entre el 1 % y el 2% en la producción y entre 1 y el 10% en el uso. Para reactivos colorantes en la industria textil, su pérdida puede ser de aproximadamente el 4%. También hay que señalar que debido a la utilización de estos colorantes en productos de uso diario tales como jabones, champús, pastas de dientes, tintes para el cabello, cosméticos, productos de perfumería, etc. este tipo de productos pueden acabar en el agua a través del alcantarillado (Lucová y col., 2013). La presencia de estos contaminantes en aguas puede cambiar su apariencia. Por ejemplo, una cantidad de colorante de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ puede causar una coloración visible del agua o alterar su claridad. Debido a su producción a gran escala y la extensa aplicación de estos colorantes, pueden causar una contaminación considerable lo que hace que sea un factor de riesgo grave para la salud. Debido a la creciente protección del medio ambiente se están promoviendo tecnologías más respetuosas (Despehande, 2001), reducción del consumo de agua y una menor producción de aguas residuales (Montero y col., 2000; Kumar y Joseph, 2006); a pesar de ello, la liberación de importantes cantidades de colorantes sintéticos al medio ambiente provoca no sólo cierta preocupación pública sino también problemas legislativos, constituyendo un serio desafío para los científicos ambientales (Robison y col., 2001; Forgacs y col., 2004). Existen numerosos estudios que analizan el impacto

y la toxicidad de estos contaminantes en el medio ambiente (Platzek y col., 1999; Oros y col., 2001; Tsuda y col., 2001; Ahmad y Alam, 2003; Mala y Babu, 2005; Sharma y col., 2007; Ulson de Souza y col., 2007). Sin embargo, el conocimiento sobre sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y bactericidas aún está incompleto debido a la gran variedad de colorantes que se producen. En conclusión, las aguas residuales procedentes de la producción y otras actividades industriales pueden constituir una grave amenaza para los ecosistemas circundantes y la salud de los seres vivos (Ghoneim y col., 2011).

1.2.1.6. Impacto ambiental de los colorantes

Debido al incremento en la producción y uso de los colorantes en varios sectores industriales, existe una preocupación que va en aumento sobre el efecto que tienen éstos sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos. Los colorantes son compuestos químicos xenobióticos, es decir que no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre (Moeller y Garzón, 2003). Por la complejidad estructural que presentan, las plantas de tratamiento convencionales alcanzan un bajo porcentaje de eliminación de estos, razón por la cual muy frecuentemente son vertidos sin ningún tipo de tratamiento (Alatorre y Moeller, 2006). Si bien un gran porcentaje de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, el problema ambiental más fácilmente reconocible es estético y está relacionado con la coloración de las aguas, incluso a muy bajas concentraciones de colorante (García-Segura y col., 2001). Concentraciones menores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ son altamente visibles para algunos colorantes, afectando así la estética de los cuerpos acuáticos (Banat y col., 1996). Por otra, parte la fuerte coloración puede tener efectos nocivos para el medio ambiente, en particular para la flora y la fauna acuática, por lo que su manejo debe ser

controlado. Cabe señalar que, entre todos los efectos de la coloración de las aguas por parte de los colorantes, el más importante es la obstaculización del paso de la luz solar a través del agua, lo que puede llegar a eliminar los procesos fotosintéticos y disminuir el oxígeno disuelto, limitando el crecimiento de las plantas acuáticas y los procesos de autodepuración (Akbari y col., 2002).

Además, los colorantes disueltos en las aguas residuales representan un serio problema de contaminación no sólo por el efecto directo sobre el volumen acuoso considerado y sus constituyentes, sino también porque afecta muy negativamente al correcto funcionamiento de los procesos biológicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, dado que son compuestos difícilmente biodegradables por su compleja estructura, que los hacen estables en el ambiente y difíciles de degradar (Flox y col., 2006; Shi y col., 2007; El Qada y col., 2008; Kim y col., 2008). Al mismo tiempo, sus características químicas los hacen muy resistentes a la luz, temperatura, al ataque microbiano y por consiguiente son compuestos altamente recalcitrantes (Levin y col., 2004; Blánquez y col., 2004). Estos efluentes coloreados poseen una alta capacidad de bioacumulación y una baja velocidad de despolimerización, permitiendo que a largo plazo se acumulen en lugares como lagos y bahías provocando una disminución del poder absorbente del agua y por tanto una disminución en la actividad fotosintética de los organismos presentes en dichos ecosistemas, disminuyendo el oxígeno disuelto (OD) en el agua (Rodríguez y col., 2006). Para agravar más la situación, los productos de (bio)degradación de muchos colorantes azoicos, principalmente sulfonados y aminas aromáticas no sulfonadas, son tóxicos para los organismos acuáticos y susceptibles de ser carcinogénicos y mutagénicos para los seres humanos, o teratogénicos para varias especies microbiológicas y peces (Daneshvar y col., 2003; El-Desoky y col., 2010).

Debido a los importantes efectos adversos de los colorantes sobre los seres vivos y el entorno, resulta prioritario establecer normas y reglamentos con el fin de regular el uso de tales compuestos orgánicos persistentes y la búsqueda de métodos eficaces para la eliminación de éstos y de sus intermedios de degradación.

1.2.2. LEGISLACIÓN

Muchos países y organismos internacionales, tales como la Unión Europea (UE), EEUU o la Organización Mundial de la Salud (OMS) han desarrollado leyes y reglamentos para evitar el uso indiscriminado de los colorantes como aditivos alimentarios, marcando no solo qué colorantes están autorizados sino también en qué cantidades. Las autoridades sanitarias que marcan la pauta en normativas de uso de aditivos alimentarios son la EFSA en la UE y la Food and Drug Administration (FDA) en EEUU. Así, antes de aprobar un aditivo se realizan estudios previos sobre los efectos de consumo agudo y crónico del ingrediente, definiendo una Ingesta Diaria Admisible (IDA) con un amplio margen de seguridad. Sin embargo, hay países que difieren respecto a las propuestas de los organismos antes mencionados, por lo que es importante conocer las normas específicas de cada país. Por ejemplo, el Rojo Allura AC, cuyo Índice Internacional del Color (CI) es el 16035, es comúnmente utilizado en EEUU, pero está prohibido en muchos países europeos.

En la UE, todos los aditivos, incluidos los colorantes alimentarios, deben contar con una autorización y cumplir con el reglamento CE 1333/2008 para ser utilizados y el reglamento UE 1129/2011 que modifica el anexo II del anterior. Son identificados con la letra E seguida de un número, que en el caso de los colorantes corresponde a valores entre 100 y 199. La lista de los colorantes alimentarios autorizados en la UE y los niveles máximos permitidos en los productos alimenticios se establecen en los

anexos de la Directiva del Consejo 94/36/CE. La Comisión Europea ha aprobado recientemente un paquete de normas según las cuales los alimentos y bebidas que circulen en la UE y que contengan colorantes azoicos deben ser etiquetados no sólo con el número E sino también con la advertencia de que su consumo puede provocar un efecto adverso en la atención y actividad de los niños. Los colorantes afectados son: Tartrazina (E 102), Amarillo Ocaso FCF (E 110), Azorrubina o Carmoisina (E 122), Amaranto (E 123), Ponceau 4R (E 124), Rojo Allura (E 129), Negro Brillante (E 151), Pardo FK (E 154), Pardo HT (E 155) y Litolrubina BK (E 180).

En EEUU, la regulación federal contempla dos tipos de aditivos, los llamados aditivos directos (añadidos a los alimentos) y los aditivos indirectos (materiales de envases y embalajes susceptibles de liberar sustancias hacia los alimentos con los que están en contacto). El concepto de aditivo difiere en cierto modo del concepto que se emplea en la UE. Además, se encuentran otras diferencias entre la legislación de EEUU y la que rige en la UE sobre aditivos. De entre éstas, podemos destacar la forma de nombrar los aditivos, puesto que la nomenclatura seguida en la UE (E xxx) no resulta válida en EEUU. Algunos aditivos no autorizados en la UE sí lo están en EEUU, y viceversa. La FDA clasifica los colorantes permitidos en dos categorías:

- Colorantes certificados, los cuales son producidos sintéticamente y cada lote debe ser comprobado por el fabricante y la FDA para asegurar que cumple con las especificaciones de pureza necesarias. Los colorantes se identifican con el prefijo FD&C o D&C, seguido del color y un número. Por ejemplo: FD&C Yellow No. 5 es la Tartrazina. Éste es uno de los nueve autorizados en alimentos actualmente, junto con FD&C Blue No. 1, FD&C Blue No.

2, FD&C Green No. 3, Orange B, FD&C Citrus Red No. 2, FD&C Red No. 3, FD&C Red No. 40, FD&C Yellow No. 5 y FD&C Yellow No. 6.

- Colorantes libres de certificación, que son los que incluyen pigmentos derivados de fuentes naturales como frutas, hortalizas, minerales o animales. Algunos ejemplos son el extracto de annatto (amarillo), caramelo, beta-caroteno y extracto de piel de uva.

El problema de los colorantes azoicos es más complejo en el caso de la contaminación ambiental asociada y el establecimiento de normativas al respecto. Hoy en día está universalmente aceptado que los problemas ambientales no respetan fronteras. Por su parte, los estados se han visto en la necesidad de introducir la variable ambiental en sus políticas sectoriales, así como a establecer normas específicas en materia de protección del medio ambiente en los campos más variados. En EEUU, el control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de la enmienda de 1972 a la *Federal Water Pollution Control Act*, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como *Clean Water Act* y *Water Quality Act*, completan la regulación legal norteamericana.

Por su parte, la UE establece un marco comunitario para la protección y la gestión del agua y la limitación de la cantidad de determinadas sustancias químicas en las aguas superficiales que presentan un riesgo significativo para el medio ambiente y la salud. En este sentido, existen diferentes directrices que hacen referencia a la calidad y la importancia del agua potable. Entre ellas, se encuentra la Directiva 2000/60/CE (o Directiva Marco de aguas) donde se incluyen 33 sustancias prioritarias. La Directiva 76/464/CEE trata sobre la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático de la

Comunidad. Esta Directiva recoge las denominadas Listas Negra y Gris de sustancias especialmente nocivas para el medio ambiente. En la Directiva 91/271/CEE relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas se recoge la definición de las diferentes aguas residuales así como la regulación de vertidos de aguas residuales industriales biodegradables. La Directiva 91/689/CEE trata sobre los residuos peligrosos, y por medio de esta Directiva se establece el uso de tecnologías limpias y de productos menos contaminantes así como la reutilización de los residuos. La Directiva 2008/105/CE (por la que se deroga la Directiva 86/280/CEE y se modifica la Directiva 2000/60/CE) hace referencia a los valores límite y objetivos de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas para los vertidos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la Lista I (Lista Negra) de la Directiva 76/464/CEE.

A pesar de este control cada vez más exhaustivo por parte de los diferentes organismos, varios estudios sobre la contaminación del medio acuático demuestran que un gran número de contaminantes orgánicos tóxicos, entre ellos algunos colorantes y sus intermedios de degradación, persisten en las aguas. Si bien su concentración en aguas naturales y de consumo es baja, es necesario hacer un seguimiento de su evolución y un profundo estudio de sus posibles efectos nocivos para los seres vivos, y a su vez encontrar métodos eficaces para su eliminación total de las aguas.

1.3. COLORANTES A ESTUDIO

1.3.1. TARTRACINA

La Tartrazina ((4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)hidrazono]-3-pirazolcarboxilato trisódico, No CAS: 1934-21-0), también conocida como Amarillo Ácido 23 (AY 23), CI 19140 o aditivo E102 (ver su estructura en la Figura 1.4), es un colorante azo sulfonado empleado en la industria alimentaria para dar color entre amarillo y naranja brillante a los productos alimenticios. También se emplea en productos cosméticos y en medicamentos. Se comercializa en forma de polvo y es soluble en agua. Su potencial comercial ha aumentado considerablemente en los últimos años porque además de los tonos amarillos-anaranjados, al mezclarse con otros colorantes como el azul brillante (E133) o el verde S (E142) se obtienen diversas tonalidades verdosas. Es ampliamente utilizado desde 1916 en productos de repostería, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, salsas, helados, postres, caramelos y otras golosinas. Además se utiliza para colorear bebidas refrescantes de naranja y limón.

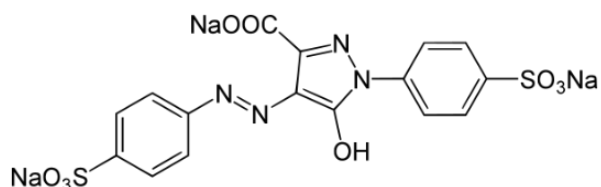


Figura 1.4. Estructura molecular del colorante Tartrazina (E102), $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$, 534,36 $g \cdot mol^{-1}$, $\lambda_{max} = 428 \text{ nm}$ (Fuente de la imagen: Wikipedia, 2016).

La Tartrazina ha sido evaluada por la JECFA en 1966 y por el UE-SCF en 1975 y 1984. Ambos comités establecieron una IDA de 0-7,5 mg/kg de peso corporal por día (EFSA, 2009). Se han realizado muchos estudios para reevaluar la Tartrazina, incluido el llevado a cabo por Sasaki y col.

(2002) que informó sobre los efectos sobre la migración del ADN nuclear en ratones y un estudio de McCann y col. (2007) que reveló que las mezclas de colorantes y/o conservantes que incluyen el AY 23 inducen un aumento de la hiperactividad en niños (EFSA, 2008). Los estudios científicos realizados hasta la fecha no han demostrado ningún efecto carcinogénico, pero debido a que se han venido registrando la aparición de algunos posibles efectos secundarios, en investigaciones recientes se ha tratado de generar productos sustitutivos para dicho colorante buscando reducir su consumo. Teniendo en cuenta todo los estudios publicados y los efectos documentados sobre la salud, la EFSA concluyó que la IDA de 7,5 mg/kg de peso corporal/día no debe ser reconsiderada por el momento. Se ha recomendado a los titulares de productos clasificados como alimentos, cosméticos o medicamentos que contengan tartrazina, que deben proceder a modificar el registro sanitario e incluir la expresión en el prospecto “Contiene tartrazina que puede producir reacciones alérgicas, tipo de angioedema, asma, urticaria y shock anafiláctico”. El uso de este colorante está prohibido en algunos países como Alemania, Austria, Finlandia y Noruega, y recientemente ha sido propuesta su prohibición en Reino Unido.

1.3.2. AZUL PATENTADO V

El Azul Patentado V (4-(a-(4-dietilaminofenil)-5-(hidroxi-2,4-disulfofenilmetilideno)-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)-dietilamónico, No CAS: 20262-76-4), también conocido como Acid Blue 3, CI 42051 o aditivo E131 (ver su estructura en la Figura 1.5) es un colorante trifenilmetano empleado en una amplia gama de aplicaciones en las industrias y productos de consumo, ya sea solo o en combinación con otros colorantes, para producir varios tonos de azul, verde y violeta. Esta sustancia se utiliza para teñir textiles, cueros, plásticos, papeles, tintas de impresión, pinturas,

productos para el hogar, cosméticos y como colorante alimentario en algunos países, aunque también es usado en medicina para la detección del ganglio centinela (Lucová y col., 2013).

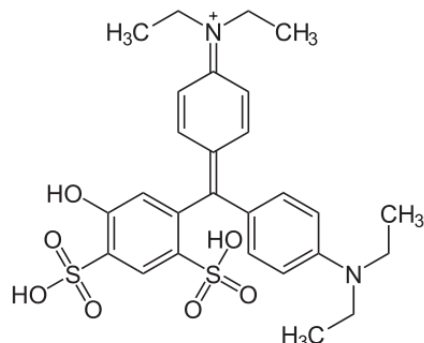


Figura 1.5. Estructura molecular del colorante Azul Patentado V (E131), $C_{27}H_{31}N_2NaO_7S_2$, $582,66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ (Fuente de la imagen: Wikipedia, 2013).

El color de este colorante es dependiente del pH. En solución acuosa, su color varía de un profundo azul en medio alcalino o débilmente ácido a un color amarillo-naranja en condiciones ácidas fuertes. Es útil como un indicador de pH para el intervalo de 0,8 a 3,0 (Sabnis, 2008). La estructura también es sensible a procesos Redox, cambiando en disolución desde una forma reducida de color amarillo a una forma oxidada de color rojo. El potencial de reducción de alrededor de 0,77 voltios es similar al de otros colorantes de trifenilmetano. Se puede utilizar como un indicador de procesos Redox reversibles en algunos métodos analíticos (Yoe y Boyd, 1939).

El Azul Patentado V fue evaluado por el UE-SCF en 1975 estableciéndose una IDA de $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sin embargo, en muchos otros países, incluyendo los EE.UU., Australia, Canadá, Japón y Nueva Zelanda no está autorizado para el uso en los alimentos (Sharma y col., 2011; FDA, 2009). Por lo tanto, no existe ningún valor de IDA asignado por JECFA para este colorante (FAO/OMS, 1970). En algunos países, ni siquiera está permitido el uso de

Azul Patentado V en los productos cosméticos (CPAC, 1985; FDA, 2009). Con el fin de garantizar una re-evaluación sobre la seguridad del Azul Patentado V, la EFSA publicó en 2013 una solicitud de datos científicos sobre este colorante a través de nuevos estudios (EFSA, 2013).

1.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Con el fin de adecuar las aguas tanto para su consumo (potabilización) como para su vertido (depuración), los efluentes se someten a procesos de tratamiento que eliminan contaminantes y elevan su calidad. Los avances en investigaciones acerca de ciertos agentes tóxicos y normas ambientales han permitido la actualización de técnicas de tratamiento más elaboradas y más eficaces encaminadas a eliminar contaminantes persistentes.

Los productos de cuidado personal presentes en el agua pueden eliminarse mediante procesos químicos, físicos y/o biológicos. Estas operaciones y procesos se utilizan conjuntamente en los sistemas de tratamiento, ya que actualmente no existe un tratamiento individual que, bajo condiciones de efectividad y economía, proporcione una barrera absoluta para dichos contaminantes.

Las aguas contaminadas provienen de diferentes fuentes, como pueden ser las industrias o las zonas habitadas, por lo que están compuestas por elementos muy variados. El tipo de contaminación y el destino de las aguas residuales condicionan el proceso a emplear para su tratamiento. En su día, el uso cotidiano de productos de limpieza dio lugar a episodios de contaminación orgánica que se solventaron con tratamientos de cultivos de bacterias (depuradoras biológicas), pero la aparición de compuestos orgánicos resistentes a estos tratamientos no se hizo esperar. Así, disolventes orgánicos, colorantes, pesticidas, desinfectantes, etc., no sólo no eran degradados (compuestos biorefractarios) sino que además podían inhabilitar los métodos de descontaminación biológica al destruir los cultivos bacterianos. En general, la eficacia del tratamiento varía en función del tipo y de la concentración del contaminante, de la concentración de otras sustancias

presentes y de la forma en que se presentan en las aguas contaminadas. Por esta razón es conveniente conocer todos los detalles sobre las fases de generación de los efluentes para determinar su composición exacta. Los estudios de toxicidad y biodegradabilidad de los productos puros o mixtos son también una parte importante en el análisis del problema. En último término, la elección del tipo de tratamiento de agua requiere una investigación específica tanto del efluente en particular como de los factores externos tales como los aspectos económicos, el marco legal, etc.

1.4.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

Las tecnologías disponibles en la actualidad para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos son muy diversas. De manera general, los tratamientos convencionales de residuos en agua que se usan con más frecuencia se pueden clasificar en tres grandes grupos, tratamientos físicos, químicos y biológicos.

1.4.1.1. Tratamientos físicos

Son métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas y se conocen como operaciones físicas unitarias. Fueron las primeras en ser aplicadas al tratamiento de aguas. Generalmente presentan bajo coste y conllevan poco impacto medioambiental. Tiene como misión la separación de los sólidos en suspensión así como otros sólidos no eliminados en el tratamiento previo y que son arrastrados por las corrientes de aguas residuales. No generan sustancias nuevas, sino que concentran los contaminantes al evaporar el agua o separar los sólidos de tamaño considerable, como sucede en la coagulación/floculación (Di Bella y col., 2014; Lau y col., 2014), la

sedimentación o decantación (Allegre y col., 2004), los procesos de membrana (Mo y col., 2008) o la adsorción sobre carbón activo (Amin, 2008; Ghaedi y col., 2012). Estos métodos consiguen separar los contaminantes del agua, transfiriendo el problema sin causar su degradación.

1.4.1.2. Tratamientos biológicos

Estos tratamientos tienen la misión de eliminar la materia orgánica biodegradable presente en las aguas residuales. Consiste en provocar el desarrollo de microorganismos capaces de asimilar la materia orgánica a la que transforman en nuevos microorganismos y fáciles de retirar del agua por decantación. Por realizarse este proceso mediante microorganismos, se conoce con el nombre de tratamiento biológico y supone la aplicación de las leyes naturales de autodepuración de los cauces receptores llevadas a cabo en condiciones controladas.

Al reducir esta materia orgánica disuelta, se consigue reducir la demanda de oxígeno, ya sea biológica o química, y la toxicidad sobre la vida acuática de los cauces receptores, así como mejorar las cualidades de sabor, olor y aspecto externo.

En el caso de los colorantes, la decoloración puede darse a través de biosorción, degradación enzimática o una combinación de ambos (Solís y col., 2012). La mayoría de los colorantes son muy estables y, por tanto, poco biodegradables (Sobana y Swaminathan, 2007; Daneshvar y col., 2008; Martínez-Huitle y Brillas, 2009). Sin embargo, varios estudios han demostrado la biodegradación parcial o total de algunos colorantes por vía biológica (Martins y col., 2003; Yasar y col., 2012). Si bien los métodos biológicos son adecuados para tratar un gran número de contaminantes orgánicos, no son siempre aplicables a los efluentes industriales, debido

a la alta variedad y/o concentración de contaminantes presentes y la excesiva toxicidad de algunos compuestos que pueden causar la muerte a los microorganismos, lo que comporta una baja biodegradabilidad del volumen a tratar. En los efluentes residuales, la biodegradación es favorable cuando la relación entre la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días (DBO₅), es decir el factor DQO/DBO₅, es menor que 0,5, mientras que es muy limitada cuando la relación excede de 0,5 (Fernandes y col., 2014; Renou y col., 2008). Cabe destacar que estos métodos generan grandes cantidades de lodos orgánicos, los cuales deben ser reciclados. Los métodos biológicos más utilizados pueden agruparse en dos grandes grupos, los procesos aerobios y anaerobios. En el primer caso, los dispositivos de aireación permiten a las bacterias incrementar su metabolismo y, en consecuencia, su acción, puesto que la digestión aerobia es un proceso que ocurre en presencia del oxígeno. Bajo condiciones aeróbicas, las bacterias consumen rápidamente la materia orgánica y la convierten en dióxido de carbono. Por su parte, la digestión anaerobia es el proceso en que los microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno, generando diversos gases entre los cuales se encuentran principalmente el dióxido de carbono y el metano dependiendo del material degradado. En biodigestores se aprovecha esta liberación de algunos de estos gases para luego ser usados como combustible.

1.4.1.3. Tratamientos químicos

Los métodos químicos se aplican generalmente para el tratamiento de compuestos orgánicos peligrosos presentes en bajas concentraciones y pueden servir en algunas ocasiones como pre-tratamiento antes de los procesos biológicos, con el objetivo de reducir la carga de contaminantes o bien para eliminar la materia orgánica que no ha sido retenida en el

tratamiento biológico. Se basan en la oxidación de los compuestos orgánicos mediante oxidantes químicos como cloro (Osugi y col., 2009), permanganato de potasio (Sorlini y Gialdini, 2010), peróxido de hidrógeno (Ksibi, 2006) y ozono (Szpyrkowicz y col., 2001; Skoumal y col., 2006), entre otros. Los reactivos más utilizados para este tipo de tratamiento son el peróxido de hidrogeno y el cloro. En los procesos químicos hay que considerar que el uso de oxidantes puede derivar en una contaminación secundaria, ya que durante el proceso se pueden obtener productos de oxidación de elevada toxicidad como en el caso de los organoclorados (Zhang y col., 2013), o subproductos de la reacción que deben ser eliminados de las aguas antes de poder verterlas al medio, como por ejemplo MnO_2 (Crimi y Ko, 2009), lo que encarece el tratamiento sobre todo si se compara con los procesos biológicos.

En la Tabla 1.2 se recogen, a modo de resumen, las ventajas e inconvenientes de los tratamientos anteriormente analizados.

Sin embargo, el uso de los métodos convencionales no está completamente aceptado en la actualidad debido a que suelen resultar bastante caros y conllevan problemas operacionales (Robison y col., 2001; Forgacs y col., 2004). Además, no son muy eficientes para el tratamiento de contaminantes persistentes en agua, como en el caso de los colorantes, ya que muchos de estos compuestos tienen estructuras complejas y, por tanto, se caracterizan por una alta estabilidad que dificulta su degradación completa o, al menos, profunda. El problema de la contaminación resultante de varios de los métodos es también una desventaja importante. Por ello, es necesario adoptar sistemas más modernos como por ejemplo los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Tabla 1.2. Ventajas e inconvenientes de los tratamientos físicos, biológicos y químicos (Cheremisinof, 1993).

	Tratamientos físicos o físico-químicos	Tratamientos biológicos	Tratamientos químicos
Tipo de contaminante	Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)	Industriales y domésticas (bajas concentraciones de orgánicos y algunos inorgánicos)	Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)
Métodos	Filtración Adsorción Flotación por aire Extracción Floculación Sedimentación	Anaeróbico Aeróbico Lodos activados	Oxidación térmica (combustión). Oxidación química. Intercambio iónico. Precipitación química.
Ventajas	Bajo coste de capital. Relativamente seguro. Fácil de operar.	Poco mantenimiento. Relativamente seguro. Eliminación de los contaminantes disueltos. Fácil de operar.	Alto grado de tratamiento. No hay residuos secundarios. Eliminación de los contaminantes disueltos.
Inconvenientes	Emisiones volátiles. Alto coste energético. Difícil mantenimiento.	Emisiones volátiles. Eliminación del lodo residual. Susceptible a toxinas.	Elevados costes de capital y operación. Dificultad de operación.

1.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

La implementación de programas de producción más limpia enmarcados en la disminución de vertidos y efluentes contaminantes, y en especial la aplicación de tecnologías ambientalmente sostenibles en los procesos industriales, reduce la demanda de bienes y servicios ambientales en nuestros ecosistemas. Es por ello que en la actualidad se encuentra en desarrollo la aplicación de tecnologías de Procesos de Oxidación Avanzados (POAs). Éstos fueron definidos por Glaze y col. (1987) como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Las EDAR generalmente no llegan a la eliminación completa de muchos contaminantes. Por lo tanto, se comportan como una importante fuente de liberación de algunos productos contaminantes en el medio ambiente. La implementación de tecnologías sostenibles se impone como una posible solución para la recuperación de alta calidad del efluente tratado. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son nuevas tecnologías de purificación de agua que se han utilizado ampliamente en los últimos 15 años debido a su versatilidad y amplio espectro de aplicabilidad (Ayoub y col., 2010). Son métodos muy eficientes de tratamiento de aguas y aguas residuales (Legrini y col., 1993; Klavarioti y col., 2009; Malato y col., 2009).

Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo, y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. Estos procesos se basan principalmente en la generación "in situ" del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos, a excepción de los alcanos clorados (Haag y Yao, 1992). Así, dicho radical se genera en

cantidad suficiente como para interactuar con los compuestos orgánicos (García-Segura y col., 2012; Brillas y col., 2009; Riviera-Utrilla y col., 2013). En este sentido, los POAs pueden clasificarse en dos grandes bloques: los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía (energía radiante, energía ultrasónica, energía eléctrica) y los que no lo emplean.

Los radicales hidroxilo resultan óptimos dentro del grupo de oxidantes potentes porque satisfacen una serie de exigencias:

- No generan residuos adicionales.
- No son tóxicos y tienen un tiempo de vida muy corto.
- No son corrosivos para los equipos.
- Generalmente se producen mediante montajes que son simples de manipular.

Según estas consideraciones, los POAs son tecnologías compatibles con el medio ambiente y en base a ellos se vienen desarrollando procesos competitivos desde un punto de vista económico. La viabilidad de los POAs depende de la eficacia del radical $\bullet\text{OH}$, que es la segunda especie conocida con mayor poder oxidante después del flúor (Guinea y col., 2008; Brillas y col., 2009) (Tabla 1.3).

El radical $\bullet\text{OH}$ actúa de manera no selectiva sobre los contaminantes orgánicos y organometálicos en medio acuoso, resultando muy efectivo para transformarlos y conducir en muchos casos a su mineralización completa a CO_2 , agua e iones inorgánicos (Pera-Titus y col., 2004; Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Serra y col., 2009; Feng y col., 2013; Sirés y col., 2014).

Tabla 1.3. Potenciales de reducción estándar en medio acuoso de los agentes oxidantes más utilizados para la destrucción de contaminantes orgánicos (Brillas y col., 2009).

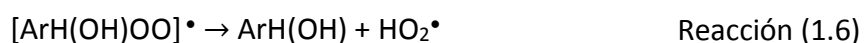
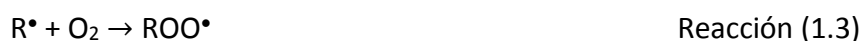
Oxidante	Reacción de reducción	E° / V vs SHE
Flúor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$ $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3,05
Radical hidroxilo	$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Anión radical sulfato	$SO_4^{\bullet -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozono	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	2,08
Ion peroxodisulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Ion permanganato (a)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1,67
Ion hidroperoxilo (a)	$HO_2^{\bullet} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Ion permanganato (b)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Ion hidroperoxilo (b)	$HO_2^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Dióxido de manganeso	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Oxígeno	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
Bromo	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07

El radical $\bullet OH$ es una especie altamente reactiva, y por tanto no se acumula en el medio, pero es capaz de reaccionar eficientemente con contaminantes orgánicos que resultan refractarios ante la acción de otros oxidantes, dando lugar a constantes de velocidad del orden de 10^6 - $10^{10} M^{-1} s^{-1}$ (Andreozzi y col., 1999; Bokare y Choi, 2014). La ventaja más

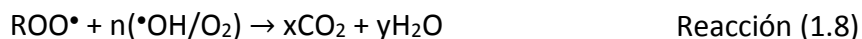
importante de los procesos de oxidación avanzada es que son respetuosos con el medio ambiente (Ince y Apilyan, 2000).

Los radicales hidroxilo pueden degradar los compuestos orgánicos u organometálicos mediante tres mecanismos de degradación, dependiendo de la naturaleza del compuesto:

- i. Deshidrogenación o abstracción de un átomo de hidrógeno para formar agua, si el substrato posee enlaces C-H (alcanos), y radical R^\bullet que en presencia de oxígeno molecular puede dar el radical peroxilo ROO^\bullet e iniciar así una secuencia oxidativa que puede conducir a la mineralización (reacciones 1.2 y 1.3).
- ii. Hidroxilación del compuesto orgánico por ataque del $\bullet OH$ en los sitios de alta densidad electrónica, adicionándose a los enlaces insaturados de compuestos aromáticos o alifáticos e iniciando una cadena de reacciones de oxidación (reacciones 1.5-1.7).
- iii. Transferencia de carga por oxidación-reducción, causando la ionización de la molécula (reacción 1.7).



Idealmente, una mineralización completa se daría acorde a la reacción 1.8, donde los valores de "x" e "y" dependen de la longitud de la cadena "R" y del número de radicales necesarios para que se produzca la oxidación.



Los mecanismos radicalarios son complejos, de manera que la oxidación de la materia orgánica por los radicales $\bullet\text{OH}$ implica varios tipos de especies y reacciones:

- Reacciones de iniciación durante las cuales se forman especies radicalarias R^\bullet (reacción 1.2).
- Reacciones de propagación que implican especies radicalarias R^\bullet que reaccionan con otras moléculas orgánicas neutras (reacción 1.9) o con el oxígeno disuelto en la solución (reacción 1.3).



- Reacciones de terminación donde los radicales se combinan entre ellos (reacciones 1.10-1.12).



Muchos POAs se basan en la combinación de un oxidante fuerte (por ejemplo, ozono o peróxido de hidrógeno) con un catalizador (por ejemplo, iones de metales de transición o fotocatalizadores) y/o radiación (por ejemplo, UV o ultrasonidos).

Una de las posibles clasificaciones de los POAs es en función de la fuente de generación de la especie oxidante, es decir, el método para generar los radicales hidroxilo. Esta clasificación se muestra en el esquema de la Tabla 1.4, donde se recogen los principales tipos de POAs: fotolíticos, basados en el empleo de ozono, basados en el empleo de peróxido de hidrógeno, oxidación bajo condiciones severas, fotocatalíticos, electroquímicos o mediante ultrasonidos. La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los POAs. Existen publicadas

revisiones sobre los fundamentos de cada tipo de POAs como los trabajos de Gogate y Pandit (2004) o el libro editado por Parsons (2004) “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”.

Tabla 1.4. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)	Fotólisis	Fotólisis UV
		Fotólisis VUV
	Procesos basados en el empleo de ozono	O ₃
		O ₃ /UV
		O ₃ /H ₂ O ₂
		O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	Procesos basados en el empleo de H ₂ O ₂	UV/ H ₂ O ₂
		Fenton
		Fenton-like
		Foto-Fenton
	Oxidación en condiciones severas	Oxidación supercrítica
		Oxidación subcrítica
		Oxidación húmeda (WO)
		Oxidación húmeda catalítica (WCO)
Fotocatálisis		
Oxidación electroquímica		
Oxidación por ultrasonidos		
Radiaciones electromagnéticas		

En definitiva, las características más positivas de los POAs pueden resumirse en las siguientes:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de

compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.

- Reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias.

El principal problema de los POAs radica en su elevado coste debido al uso de reactivos caros (por ejemplo H_2O_2) y consumo energético (generación de radiación UV). Por ello, el futuro práctico de estos procesos pasa por una renovada tecnología unida a una adecuada utilización de modelos cinético-químicos. En este sentido es necesario un estudio no solamente basado en la observación experimental sino también de cuantos procesos físico-químicos ocurran de forma simultánea, lo que permitiría un adecuado diseño ingenieril de aparatos y procesos.

1.5.1. FOTÓLISIS MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales contienen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción. Estos

radicales libres pueden generarse por homólisis de enlaces débiles, o bien por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno (reacciones que serán comentadas más adelante) en cuyo caso se producen radicales hidroxilo ($\bullet OH$); estos métodos fotolíticos utilizan radiación UV debido a la mayor energía de sus fotones como indica la ecuación de Planck (ec. 1.1)

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ec. (1.1)}$$

donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación; h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Así pues, la fotólisis directa supone la interacción de la luz con las moléculas para provocar su disociación en fragmentos más simples. Por esta razón, en todo proceso en el que se emplee la radiación UV, la fotólisis podría tener lugar. La intensidad y la longitud de onda de la radiación o el rendimiento cuántico del compuesto que se pretende eliminar son factores que influyen en el rendimiento del proceso. Como fuente de radiación UV, habitualmente, se utilizan lámparas de vapor de mercurio (Oppenlander, 2003)

Debe advertirse, no obstante, que la radiación ultravioleta no constituye por sí misma un proceso de oxidación avanzada (POA), hallándose incluido en este trabajo, ya que su utilización combinada con agentes oxidantes como ozono o peróxido de hidrógeno sí es generadora de radicales hidroxilo.

1.5.2. POAs BASADOS EN EL EMPLEO DE OZONO

El ozono es un potente agente oxidante, capaz de reaccionar con un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Su alto potencial de oxidación (Tabla 1.3) y la ausencia de la formación de subproductos peligrosos durante el proceso han hecho crecer la importancia de esta técnica en el tratamiento de aguas durante las pasadas décadas. El principal inconveniente es la necesidad de generación de ozono a partir de oxígeno, para lo cual se emplea una descarga eléctrica sobre una corriente de aire u oxígeno puro. Este paso consume grandes cantidades de energía dificultando el escalado del proceso.

El mecanismo de oxidación mediante ozono es un proceso complejo que tiene lugar por dos vías: reacción directa con el ozono disuelto (O_3) o la oxidación indirecta a través de la formación de radicales ($\bullet OH$). La intensidad de ambos mecanismos durante la degradación de un compuesto depende de factores como la naturaleza del contaminante, la dosis de ozono o el pH del medio. Normalmente, en condiciones ácidas ($pH < 4$) prevalece la ozonización directa (reacción 1.13) mientras que a $pH > 9$, la vía indirecta es la más importante (Falcao, 2007).



El tratamiento por ozonización puede mejorar al añadir peróxido de hidrógeno y/o radiación UV al sistema (O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$). De este modo se consiguen reducir los tiempos de operación y los costes del proceso (reacciones 1.14 – 1.16).



1.5.2.1. Sistema UV/O₃

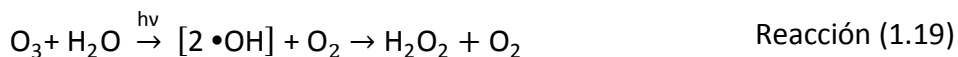
La ozonización constituye un proceso de oxidación avanzada que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales como el cloro o el dióxido de cloro; sin embargo, no genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo como para degradar los compuestos orgánicos hasta la mineralización total. Esto se debe al bajo valor de la constante cinética de la reacción directa ozono-contaminante, ya que la concentración de radicales hidroxilo generados por descomposición del ozono resulta insuficiente, a menos que se eleve el pH del medio lo que implicaría la utilización de agentes químicos externos. En definitiva, se trata de compuestos para cuya eliminación se hace necesario disponer de una mayor concentración de estos radicales.

Sin embargo, la combinación UV/O₃ genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo para este tipo de procesos de mineralización y, por tanto, se ha convertido en uno de los POAs más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en general como ácidos, alcoholes y organoclorados de bajo peso molecular (dihalometanos, trihalometanos...).

Para explicar la generación de radicales hidroxilo se ha propuesto un proceso de dos etapas. En la primera etapa se produce la homólisis fotoinducida de la molécula de ozono (reacción 1.17) y en la segunda la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la reacción de oxígeno atómico O (¹D) con agua (reacción 1.18) (Peyton y Glaze, 1988):



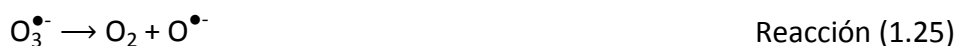
Sin embargo, los radicales hidroxilo se recombinan generando peróxido de hidrógeno; por lo tanto la fotólisis del ozono en disolución puede ser representada por la reacción (1.19).



Y la química implicada en la generación de radicales hidroxilo mediante el proceso O_3/UV a partir del peróxido de hidrógeno se puede resumir como sigue (Prousek, 1996):



Peyton y Glaze (1988) sugieren que la iniciación puede ocurrir por la reacción del ozono con las especies HO^- o HOO^- , o bien mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno. La reacción con agua del radical anión ozonato $\text{O}_3^{\bullet-}$ es rápida (reacción 1.23). La descomposición espontánea del ozonato también ha sido propuesta (reacciones 1.25 y 1.26) (Morkovnik y Okhlobystin, 1979).



Y así, como queda descrito en reacción (1.24), los radicales hidroxilo reaccionan con las sustancias orgánicas.

1.5.2.2. Sistema O₃/H₂O₂

La acción directa del ozono sobre determinados contaminantes típicos del agua es ventajosa, tal y como se ha expuesto anteriormente, debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, la ozonización conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante menos selectivo que el ozono molecular. Con este objetivo se ha investigado la conveniencia del peróxido de hidrógeno en combinación con el ozono.

Por otra parte, el sistema de oxidación combinado O₃/H₂O₂ produce mayores rendimientos de conversión que la ozonización en aquellos casos en los que la reacción directa ozono-contaminante sigue un régimen cinético lento debido a los problemas de transferencia de materia gas-líquido. En estas circunstancias resulta conveniente un proceso de oxidación avanzada como el que se puede conseguir añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno a la disolución acuosa sobre la que se hace burbujear ozono (Glaze y col., 1992).

El peróxido de hidrógeno en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en la especie iónica hidroperóxido, HO₂⁻ (reacción 1.27), la cual reacciona con ozono provocando la descomposición del mismo (reacción 1.28) y dando lugar a una serie de reacciones en cadena con la participación del radical hidroxilo (Andreozzi y col., 1999). De este modo el contaminante disuelto en agua es susceptible de oxidación por dos vías simultáneas: vía directa o reacción molecular con el ozono y vía radicalaria o reacción con el radical hidroxilo.





1.5.2.3. Sistema O₃/H₂O₂/UV

Otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo es combinar los dos sistemas binarios anteriores UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂ obteniéndose el sistema ternario O₃/H₂O₂/UV. Las reacciones que conducen a la generación de radicales hidroxilo pueden resumirse como sigue (Prousek, 1996):



De nuevo, los radicales hidroxilos son considerados los intermedios más importantes, iniciando la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos. La adición de H₂O₂ resulta una neta mejora debido a la producción mayoritaria de $\bullet\text{OH}$ y, además, está reforzada por la generación fotoquímica de $\bullet\text{OH}$ vista en apartados anteriores.

1.5.3. POAs BASADOS EN EL EMPLEO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un reactivo químico seguro, abundante y de sencillo manejo, ampliamente usado para la prevención de la contaminación. Sin embargo, por sí mismo no posee unas buenas propiedades oxidantes, sino que debe ser combinado con otras sustancias o catalizadores para incrementar su eficacia.

En este grupo de POAs se encuentran el proceso Fenton y todas sus variaciones (Fenton-like, foto-Fenton, electro-Fenton) y el proceso UV/H₂O₂ que serán explicados posteriormente.

1.5.3.1. Sistema UV/H₂O₂

La radiación ultravioleta se ha utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas y aguas residuales en todo el mundo y cada vez tiene más aplicaciones en este campo. Numerosos estudios demuestran que este tratamiento es eficaz para la eliminación de compuestos farmacéuticos encontrados en diferentes tipos de aguas superficiales (Adams y col., 2002; Ryan y col., 2011; Yuan y col., 2011). Sin embargo, esta tecnología sólo es aplicable a las aguas que contienen compuestos fotosensibles y con bajos valores de DQO (por ejemplo, río y agua potable) (Homem y Santos, 2011). Por otra parte, los efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales tienen compuestos orgánicos, los cuales pueden inhibir o mejorar el proceso (Jilao y col., 2008). En general, la fotólisis directa ha demostrado ser menos eficaz en la degradación de los compuestos farmacéuticos de aguas residuales y además requiere más energía (Katsoyiannis y col., 2011) que, por ejemplo, la ozonización.

Por otro lado, numerosos autores han estudiado la fotólisis conjunta con peróxido de hidrógeno. El éxito de este proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de la descomposición fotocatalítica de H_2O_2 (reacción 1.15). La fotólisis de un compuesto orgánico en disolución acuosa catalizada por la presencia de peróxido de hidrógeno es un proceso muy complejo que, de forma resumida, se esquematiza en la Figura 1.6, la cual muestra el mecanismo de reacciones más comúnmente aceptado para la misma (Legrini y col., 1993).

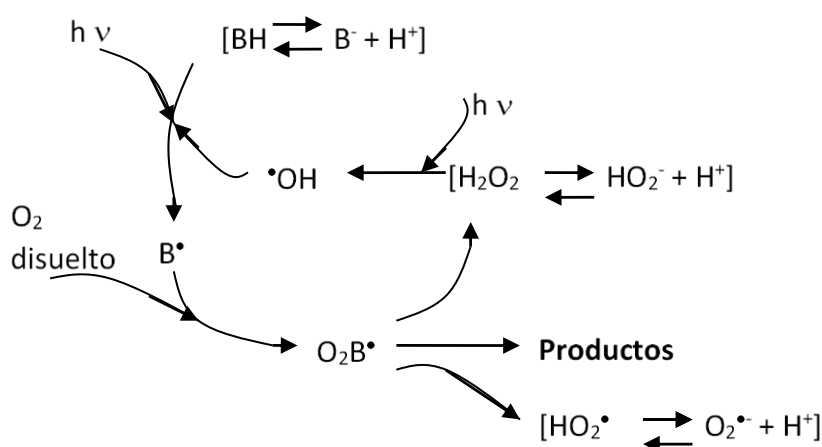


Figura 1.6. Mecanismo de reacción de la combinación UV/ H_2O_2 sobre la materia orgánica.

Este mecanismo considera que en la primera etapa tiene lugar la degradación fotolítica de peróxido de hidrógeno que, mediante la escisión de una molécula del mismo, produce dos radicales libres hidroxilo por molécula descompuesta (reacción 1.15) (Baxendale y Wilson, 1957).

El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilo por cuanto absorbido, e invariable con la longitud de onda aplicada (Gómez y col., 2000).

Una vez formados estos radicales altamente reactivos, reaccionan a continuación con el compuesto orgánico mediante diferentes mecanismos: abstracción de un átomo de hidrógeno, adición a dobles enlaces C=C o transferencia de electrones, dependiendo de la naturaleza y grupos funcionales del compuesto orgánico. La vía de reacción más general es la abstracción de un átomo de hidrógeno y producción del consiguiente radical orgánico B•, que a su vez reacciona rápidamente con O₂ disuelto para formar el radical orgánico peróxido O₂B• (Legrini y col., 1993). Estos radicales orgánicos descomponen mediante reacciones bimoleculares dando lugar a los diferentes productos de degradación del compuesto de partida junto con otros subproductos tales como peróxido de hidrógeno, radicales hidroperóxido, formaldehído, etc.

Finalmente, las reacciones de dimerización de los propios radicales hidroxilo (Farhataziz y Ross, 1977) y de los radicales hidroperóxido (Bielski y col., 1985), conducen a la regeneración de peróxido de hidrógeno, el cual a su vez puede secuestrar radicales hidroxilo (Christensen y col., 1982) y volver a formar radicales hidroperóxido:



Al mismo tiempo, hay que considerar los equilibrios de disociación del propio compuesto orgánico y de los diferentes intermedios formados, tales como peróxido de hidrógeno, radicales hidroperóxido, etc., que se muestran a continuación:





En resumen, existe un ciclo de descomposición y formación simultánea de peróxido de hidrógeno cuyo resultado global dependerá de diversas variables, como la intensidad de la radiación ultravioleta, la temperatura, el pH y la naturaleza de los compuestos orgánicos.

Este tratamiento es considerado como uno de los procesos de oxidación avanzada más viable. Es preferible con respecto a la ozonización porque es menos sensible a la naturaleza y concentración de las especies contaminantes.

1.5.3.2. Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Reactivo Fenton)

El proceso de Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales es una alternativa viable y aplicada en algunos sectores industriales. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes derivados del empleo de sales de hierro como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo oxidantes.

Por un lado, es necesaria una enorme cantidad de estas sales de hierro disueltas, lo que encarece el proceso. Por otro lado, las directivas de la Unión Europea en materia de calidad del agua permiten una concentración de hierro disuelto en los efluentes muy reducida, lo que obliga a introducir tratamientos de eliminación de las sales de hierro después del proceso Fenton. Estos procesos adicionales, normalmente procesos físico-químicos de coagulación-floculación, producen grandes cantidades de fangos metálicos como residuo, que también hay que gestionar adecuadamente. Estos inconvenientes del proceso Fenton convencional han promovido el desarrollo de nuevos sistemas, que permitan minimizar la presencia de especies de hierro disueltas en el medio, sin afectar de forma crítica a la eficacia del proceso.

Pueden distinguirse tres grandes conjuntos de alternativas para conseguir este objetivo (Navalon y col., 2010). Por un lado, se plantean alternativas tecnológicas que aceleren la regeneración de especies de hierro (II), principal responsable de la descomposición del peróxido de hidrógeno y de la generación de radicales hidroxilo, a partir de hierro (III). Esto reduciría la cantidad de hierro (II) necesaria en el medio de reacción. La combinación del proceso Fenton con radiación ultravioleta cercana-visible es lo que se conoce como proceso foto-Fenton. Por otro lado, se ha investigado en el desarrollo de catalizadores sólidos para procesos Fenton, de elevada actividad y estabilidad que minimizarían la presencia de sales de hierro disueltas en el medio, además de facilitar la recuperación y reutilización del catalizador.

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo, resultando ser uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3-5). El reactivo de Fenton posee una gran capacidad oxidante hacia una amplia gama de sustancias orgánicas, tanto compuestos aromáticos (fenoles, polifenoles, etc.) como alifáticos (alcoholes, aldehídos, etc.). La especie oxidante principal es nuevamente el radical hidroxilo, que se genera en la reacción inicial entre el peróxido de hidrógeno y las sales de Fe^{2+} (Walling, 1975).

Aunque el mecanismo exacto de la oxidación de un compuesto orgánico por dicho reactivo es complejo y no conocido de forma absoluta, diversos autores coinciden en las principales etapas del mismo. Así, puede suponerse que el proceso global transcurre a través de las siguientes etapas individuales:





donde B representa al compuesto orgánico, P_1 y P_2 son intermedios formados y productos finales de la oxidación. La primera reacción del mecanismo es la responsable de la formación de los radicales hidroxilo (Walling, 1975) que posteriormente atacarán al compuesto orgánico B en la reacción (1.45), principal vía de degradación en el reactivo de Fenton.

Por su parte, las reacciones (1.46) y (1.47) representan el efecto secuestrante de tales radicales ejercido por el propio Fe^{2+} o el H_2O_2 (Buxton y col., 1988):



Finalmente, las reacciones 1.48-1.50 indican las posibles vías de reacción del Fe (III) formado con H_2O_2 y con los radicales hidropéroxido $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, en las cuales se regenera el Fe (II), por lo que el proceso Fenton puede considerarse catalítico con respecto al hierro. Por lo tanto, la reacción de generación de radicales hidroxilo puede seguir teniendo lugar mientras haya peróxido de hidrógeno en el medio.



Para que el procedimiento sea efectivo son necesarios los siguientes requisitos:

- a) El pH del agua a tratar debe estar en el intervalo 3-5. Esto es debido a que a valores más elevados el hierro precipita como

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ inactivando por tanto el sistema. Además, si el pH es alto el peróxido de hidrógeno descompone hasta oxígeno.

- b) Adición de la sal de Fe^{2+} , normalmente como FeSO_4 , aunque se pueden añadir otras fuentes de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En el caso de ser Fe^{3+} , el cual también es efectivo, se observa un pequeño retardo inicial de la reacción.
- c) La adición de H_2O_2 debe ser muy lenta con objeto de evitar fenómenos de descomposición.

La velocidad de reacción utilizando este sistema está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$, es decir, por la concentración de catalizador ferroso. La relación molar Fe^{2+} : H_2O_2 típica es 1:5-10, aunque los niveles de $\text{Fe}^{2+} < 25\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pueden requerir un tiempo muy elevado de reacción (10-48 horas).

En ausencia de sal ferrosa o férrica no existen evidencias de formación de radicales hidroxilo. Al aumentar la concentración de hierro, la velocidad de oxidación de compuestos orgánicos aumenta hasta un punto en el cual un aumento adicional de dicha concentración de sal es ineficaz. Para la mayoría de las aplicaciones, no importa si se usa Fe^{2+} o Fe^{3+} , el ciclo catalizador comienza rápidamente si el peróxido de hidrógeno y el material orgánico están en concentración suficiente.

Cuando la dosis de H_2O_2 se aumenta, se obtiene una clara reducción de la materia orgánica, aunque puede producirse un cambio pequeño o inapreciable en la toxicidad. Una vez alcanzado un umbral mínimo, pequeños aumentos en la dosis de H_2O_2 ofrecen disminuciones claras en la toxicidad del efluente.

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton aumenta con la temperatura, siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores

de 20 °C. Sin embargo, cuando las temperaturas aumentan hasta 40-50 °C, la eficacia del reactivo disminuye. Esto es debido a la descomposición acelerada de H₂O₂ en oxígeno y agua. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de las aplicaciones comerciales de este reactivo ocurren a temperaturas entre 20-40 °C.

Como se ha dicho, el pH óptimo de operación está comprendido entre 3 y 5. La ineficacia de un pH básico se atribuye a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales. En esta última forma, el hierro descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, sin formar radicales hidroxilo. Las ventajas que presenta este proceso de oxidación son que el Fe²⁺ es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, no existen limitaciones de transferencia de materia por tratarse de un sistema homogéneo y el diseño de reactores para esta tecnología es bastante sencillo. Una ventaja adicional del proceso Fenton es la formación de complejos que promueven la coagulación de sólidos en suspensión después de las reacciones de oxidación (Kulik y col., 2008).

Este proceso puede aplicarse a aguas residuales, lodos o suelos contaminados produciendo los siguientes efectos: oxidación de contaminantes orgánicos, reducción de la toxicidad, reducción de la DQO, reducción de la DBO₅ y eliminación del olor y color.

1.5.3.3. Sistema Fe³⁺/H₂O₂ (Fenton-like)

El principal inconveniente que plantea el uso del sistema Fenton descrito anteriormente es el coste de los reactivos, H₂O₂ y Fe²⁺. Por esta razón, se han desarrollado diversos métodos para utilizar las sales de Fe³⁺ cuyo

coste es menor que las sales Fe^{2+} , que han dado lugar a los sistemas foto-Fenton y las técnicas electro-Fenton (Minero y col., 2005)

El sistema Fenton-like, es un proceso similar al descrito en el apartado anterior, con la única diferencia que el reactivo empleado es una mezcla de Fe^{3+} y H_2O_2 donde el peróxido de hidrógeno se descompone en radicales hidroxilo, y el Fe (III) se reduce a Fe (II) siguiendo la reacción:



Varios estudios han demostrado que la tasa de descomposición de H_2O_2 y la velocidad de oxidación de solutos orgánicos son mucho más lentos usando $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ siendo óptimas a pH 3 (Gallard y De Laat, 2000; Neyens y Baeyens, 2003). Sin embargo Wang (2008) demostró para colorantes de tipo azo que en las etapas iniciales de la oxidación el proceso Fenton era más rápido que la oxidación mediante Fenton-like, siendo el alcance de la degradación del colorante en los dos procesos muy similar trascurridos 100 min, dependiendo la degradación del colorante de las concentraciones y pH iniciales de Fe y H_2O_2 .

1.5.3.4. Sistema UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (foto-Fenton).

Numerosos trabajos ponen de manifiesto cómo la radiación UV acelera las reacciones de Fenton, favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos, y presentando una mayor efectividad a pH ácido. El presente sistema, por tanto, incluye radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno y sales de hierro, constituyendo el llamado sistema foto-Fenton. Dicho sistema está considerado como una de las formas más prometedoras de depuración de aguas residuales altamente contaminadas (Sedlak y Andren, 1991; Pugnatello, 1992).

Las principales ventajas que posee el presente sistema sobre el reactivo de Fenton expuesto en el apartado anterior son las siguientes:

- Fotólisis del peróxido de hidrógeno, producida según la (reacción 1.12) (Baxendale y Wilson, 1957).
- Reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} mediante la radiación ultravioleta, mostrada en la reacción (1.52), produciéndose al mismo tiempo radicales hidroxilo.



Dicha reacción facilita la formación de Fe (II), que reacciona rápidamente con el peróxido de hidrógeno mediante la reacción de Fenton (1.43). Por lo tanto, la radiación UV acelera el ciclo Fe (III) - Fe (II), facilitando así la producción de radicales hidroxilo en ambas reacciones (1.46) y (1.52) (Figura 1.7).

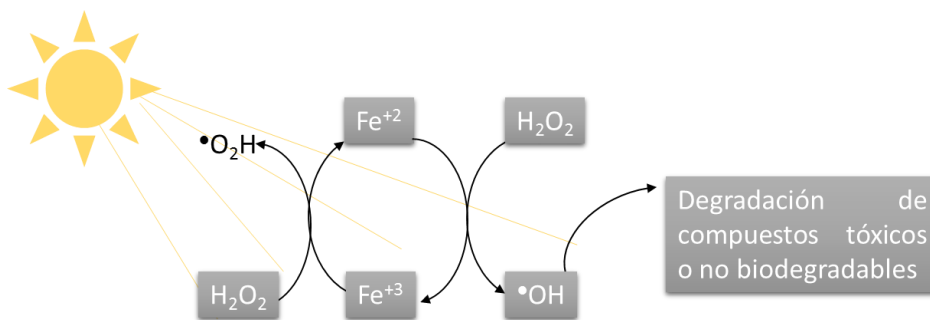


Figura 1.7 Mecanismo de reacción Foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilo.

Además de las ventajas anteriores, Bossman y col. (1998) han propuesto que el Fe (III) en presencia de radiación ultravioleta se encuentra en un estado excitado de Fe (III) que reacciona con mayor velocidad con el peróxido de hidrógeno (para formar Fe (II), reacción (1.48)), o incluso con compuestos orgánicos, que en su estado elemental.

Toda esta serie de ventajas hacen que el sistema foto-Fenton tenga una gran aplicación en el tratamiento de depuración de aguas, al tratarse de

un sistema donde se generan radicales hidroxilo y no se originan productos de oxidación secundarios clorados, como en el caso de la oxidación mediante cloro o dióxido de cloro.

1.5.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por la presencia de un semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación con una energía por encima de su brecha de banda. El término “heterogénea” hace referencia a que los contaminantes están presentes en una fase fluida mientras el catalizador está en fase sólida. El catalizador más empleado es el dióxido de titanio (TiO₂) debido a su elevada estabilidad química, su bajo coste y los excelentes resultados que ha demostrado proporcionar (Gogate y Pandit, 2004).

La primera reacción del proceso de fotocatalisis es la absorción de la radiación UV por el catalizador, con la formación de pares hueco-electrón según la reacción (1.53). Estos electrones, debido a su alto poder reductor, reducen el oxígeno adsorbido formando el ion radical superóxido (O₂^{•-}), como recoge la reacción (1.54); mientras que los huecos son capaces de provocar la oxidación de las especies adsorbidas H₂O y/o OH⁻ a radicales •OH de acuerdo a las reacciones 1.55 y 1.56 que serán los que posteriormente oxiden la materia orgánica. Cuando la materia orgánica también se adsorbe en la superficie del catalizador, puede ser directamente oxidada por transferencia de un electrón del catalizador (Pirkanniemi y Sillanpää, 2002).





Las mayores ventajas de este POA son que trabaja a presión y temperatura ambiente, la posibilidad de utilizar la luz solar para la irradiación del catalizador y el bajo coste de éste. Además, este sistema es capaz de alcanzar la mineralización completa de muchos compuestos. Sin embargo, presenta desventajas importantes como las dificultades a mayor escala para conseguir alcanzar una radiación uniforme en toda la superficie del catalizador o la necesidad de un tratamiento posterior de separación para recuperar el catalizador en suspensión, lo cual encarece el proceso.

Son muchos los procesos de oxidación avanzada en los que se emplea TiO_2 como fotocatalizador. A continuación se describen algunos de ellos.

1.5.4.1. Sistema UV/ TiO_2

El proceso de oxidación fotocatalítica, es decir, la aplicación simultánea de aire u oxígeno, radiación y un semiconductor, principalmente TiO_2 , es otro proceso ampliamente conocido y aplicado en la eliminación de numerosos compuestos pero que aún no se ha desarrollado a gran escala principalmente por la necesidad de separar el fotocatalizador, que tiene elevada efectividad si se utiliza en polvo (con un tamaño de partícula de algunas decenas de nm). En este proceso de fotocatalisis se requiere que la radiación incidente sobre la superficie del fotocatalizador tenga un mínimo de energía, la necesaria para que los electrones de capa de valencia del semiconductor pasen a la banda de conducción.

El dióxido de titanio absorbe radiación en el ultravioleta cercano ($\lambda < 380\text{nm}$) generando pares de electrón hueco, tal como se indica en la reacción (1.53) y se representa en la Figura 1.8.

En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y reducción en su superficie. Los huecos fotogenerados dan lugar a reacciones de fotooxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de fotorreducción, como se presenta en la Figura 1.8.

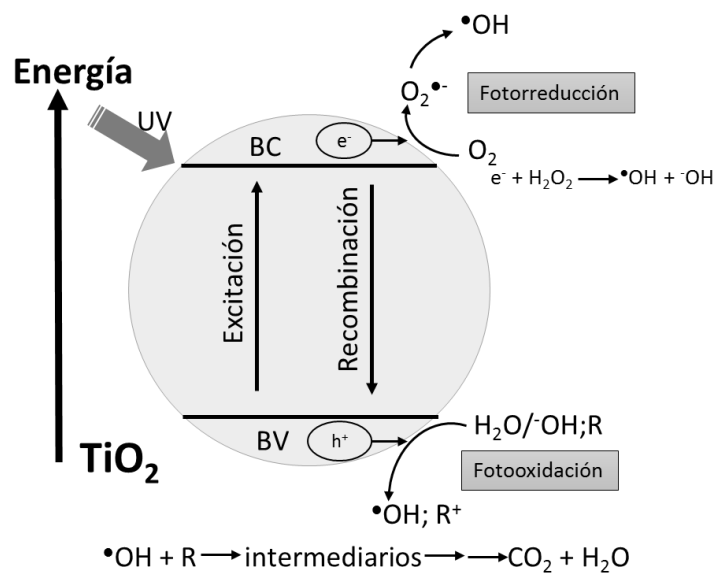


Figura 1.8. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 .

Los huecos después de emigrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua (reacción 1.55) o con iones OH^- (reacción 1.56) generando radicales $\bullet\text{OH}$.

En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en condiciones aeróbicas, con lo cual el oxígeno adsorbido es la especie que actúa como receptora de electrones (reacción 1.54):

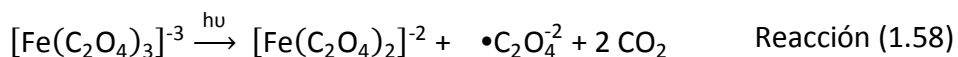
1.5.4.2. Sistema UV/H₂O₂/TiO₂

La adición de peróxido de hidrógeno a la radiación UV produce un aumento considerable en la velocidad de fotodegradación. Este efecto se puede deber a la concurrencia de dos reacciones de formación de radicales hidroxilo. Por otra parte, la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno (reacción 1.15) y, por otra, la reducción de éste al reaccionar con los electrones de la banda de conducción del TiO₂:



1.5.4.3. Sistema foto-Fenton modificado (Fe³⁺/Carboxilato/H₂O₂/UV).

La fotorreactividad del sistema Fe³⁺/carboxilato-policarboxilato ha sido ampliamente reconocida en la fotodescarboxilación de ácidos orgánicos (Balzani y Carassiti, 1970) y en la desaminación de complejos Fe³⁺/α-aminoácidos (May y Lamber, 1968). El ferrioxalato es el más viejo y conocido ejemplo de complejo férrico fotoactivo. La irradiación de ferrioxalato a pH ácido genera ion ferroso y dióxido de carbono de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Safarzadeh-Amiri y col., 1997):



El ión ferroso (libre o complejo) generado en la reacción (1.58), en presencia de peróxido de hidrógeno proporciona una fuente continua de radicales hidroxilo.

Lunak y Verpk-Siska (1983) demostraron que la velocidad de destrucción fotolítica del peróxido de hidrógeno se acelera enormemente en presencia de ferrioxalato y que el peróxido de hidrógeno se destruye por irradiación directa en una región donde sólo el ferrioxalato absorbe radiación. Además, Zepp y col. (1992) demostraron que la formación de radicales hidroxilo en la fotólisis de mezclas (ferrioxalato + H₂O₂), también demuestran que la velocidad de formación de radicales hidroxilo es igual a la velocidad de formación del ión ferroso.

En resumen, puede decirse que la elevada eficacia de este sistema se debe a que: 1) la especie ferrioxalato absorbe radiación intensamente en la región UV-visible (entre 250-480 nm), resultando un mayor aprovechamiento de la energía luminosa, y 2) el rendimiento cuántico en la formación del ión férrico es elevado y además independiente de la longitud de onda de irradiación en el intervalo (250-480 nm). Así, el rendimiento esperado en la formación de radicales hidroxilo debe ser alto (del orden de la unidad). Zepp y col. (1992) indican que este rendimiento es cercano a la unidad mientras que otros resultados muestran que es incluso mayor.

A la vista de los resultados, cualquier compuesto orgánico que posea una velocidad razonable de reacción con los radicales hidroxilo puede ser oxidado y mineralizado mediante el sistema H₂O₂/UV-Vis/ferrioxalato. Este nuevo proceso supone una considerable mejora en el rendimiento de la luz utilizada. De esta manera se ha oxidado eficazmente un amplio número de compuestos orgánicos (aromáticos, órgano-clorados, éteres, alcoholes, cetonas, etc.).

Hay que decir que el proceso de mineralización de un compuesto es un proceso lento, que consume una gran cantidad de oxidante comparado con la transformación inicial de dicho compuesto.

1.5.5. OXIDACIÓN MEDIANTE ULTRASONIDOS

El ultrasonido no es más que las ondas sonoras que tienen frecuencias superiores a las que pueden ser percibidas por el oído humano (16 kHz) e inferiores a 1 GHz, límite después del cual hablamos de hipersonido. El ultrasonido puede clasificarse en diferentes categorías en función de su frecuencia y su intensidad.

El ultrasonido de muy alta frecuencia y baja intensidad no genera modificaciones físico-químicas al medio en el cual es aplicado y es utilizado, por ejemplo, en la medicina para el diagnóstico. El ultrasonido de alta intensidad, por su parte, interacciona con el medio. Las interacciones pueden ser de naturaleza física y en ese caso se encuentran aplicaciones tales como la emulsificación, limpieza y degasificación. Cuando las interacciones son de naturaleza química, el ultrasonido puede encontrar aplicaciones en la síntesis de compuestos orgánicos y la degradación de contaminantes del medio ambiente, entre otras. Este último campo de aplicación del ultrasonido se denomina sono-química.

Los tratamientos sono-químicos se basan en la aplicación de campos de ultrasonidos al efluente, con una frecuencia entre los 20 kHz y los 2 MHz. De entre los diversos fenómenos que aparecen en el seno del agua cuando se propaga un campo de ultrasonidos destaca la cavitación ultrasónica. La cavitación se define como el fenómeno de formación, crecimiento e implosión de microburbujas o cavidades en el seno del líquido que tiene lugar en un intervalo muy corto de tiempo (milisegundos) y libera gran cantidad de energía (Gogate y Pandit, 2004) (Figura 1.9).

La aparición del fenómeno de la cavitación depende principalmente de la frecuencia y de la potencia del campo de ultrasonidos. Durante este proceso se llegan a generar, localmente y en tiempo muy corto,

temperaturas cercanas a los 5000°C en el interior de las burbujas y presiones extremadamente altas (100 MPa), condiciones que permiten llevar a cabo reacciones químicas extremadamente difíciles (Thompson y Doraiswamy, 1999).

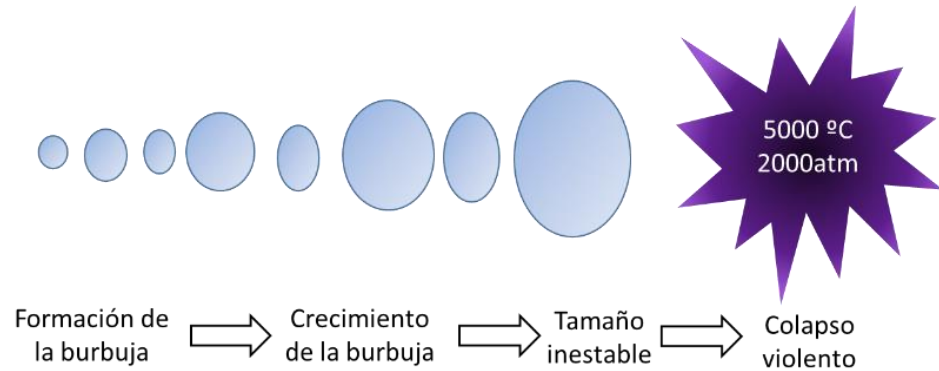


Figura 1.9. Desarrollo y colapso de una burbuja cavitacional bajo un campo de ultrasonidos.

Una disolución acuosa en la que tiene lugar la cavitación puede asimilarse a un entorno repleto de microrreactores químicos (las burbujas cavitando) en donde tiene lugar, al menos, la sonolisis del agua, es decir, la ruptura homolítica de la molécula en radicales $\bullet\text{OH}$ y $\text{H}\bullet$, altamente reactivos. La participación posterior de estos radicales, especialmente los radicales $\bullet\text{OH}$, en la oxidación de moléculas tóxicas y peligrosas que se pudieran encontrar en disolución, permite augurar una eliminación de este tipo de contaminantes sin la necesidad de utilizar reactivos extra que pueden ser peligrosos, ni condiciones extremas de temperatura o presión (González-García y col., 2010). Así, la degradación de los compuestos orgánicos puede tener lugar mediante la acción de radicales hidroxilo (mecanismo de oxidación) o debido a las elevadas temperaturas (mecanismo pirolítico) (Hao y col., 2004).

1.5.6. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

La aplicación de corriente eléctrica (de 2 a 20 A) entre dos electrodos en agua produce la generación de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ y la producción de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Los radicales $\bullet\text{OH}$, que son los que oxidan la materia orgánica, se forman debido a la oxidación de las moléculas de agua en el ánodo (reacción 1.60), mientras que el peróxido de hidrógeno se genera por la reducción del oxígeno en el cátodo (reacción 1.61) (Brillas y col., 2007):



1.5.6.1. Electro-oxidación

La electro-oxidación, también llamada oxidación anódica o incineración electroquímica, es sin duda el proceso electroquímico de oxidación avanzada más popular para la eliminación de contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales (Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Vahid y Khataee, 2013). En la Figura 1.10 se muestra un esquema del proceso de electro-oxidación.

Este procedimiento implica la oxidación de los contaminantes en una celda electrolítica a través de las siguientes vías:

- a) transferencia directa de electrones hacia el ánodo.
- b) oxidación indirecta o mediada con especies oxidantes formadas a partir de la electrólisis del agua en el ánodo, por radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos o por el "oxígeno activo" quimisorbido.

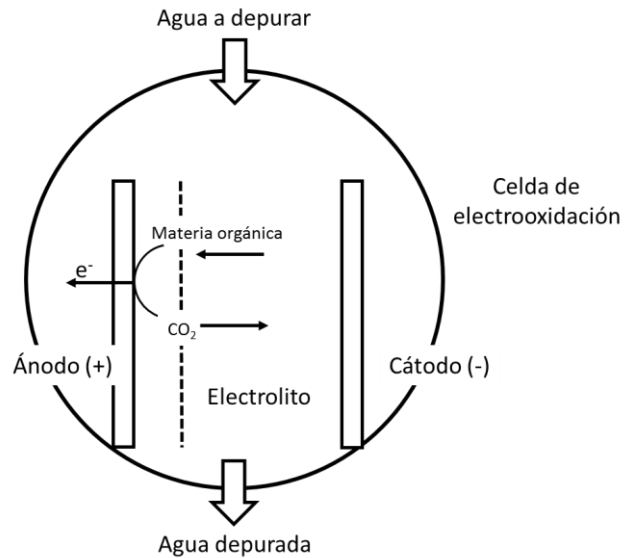


Figura 1.10. Detalle del fundamento teórico del proceso de electro-oxidación.

La existencia de estas especies permitió que se propusieran dos enfoques diferentes (Panizza y col., 2005):

- 1) *conversión electroquímica*, donde los compuestos orgánicos refractarios son transformados selectivamente en compuestos biodegradables, como ácidos carboxílicos, por el "oxígeno activo" quimisorbido.
- 2) *electroquímica de combustión*, donde los compuestos orgánicos se mineralizan por los radicales $\bullet OH$ fisorbidos.

La oxidación anódica es capaz de alcanzar la oxidación de los contaminantes del agua, ya sea por contacto directo o por procesos oxidativos que se originan en la superficie del ánodo de la celda electroquímica, por lo que el proceso de oxidación no tiene que producirse necesariamente en el ánodo, pero sí es iniciado en su superficie. Como consecuencia de ello, este tratamiento combina dos tipos principales de procesos (Panizza y Cerisola, 2009):

- *Oxidación heterogénea de los contaminantes sobre la superficie del ánodo.* Este es un proceso complejo que consta de una serie de etapas simples: el transporte de los contaminantes a la superficie del electrodo, la adsorción del contaminante sobre la superficie, la reacción electroquímica directa por transferencia de electrones, la desorción de los productos y transporte de éstos al seno de la disolución.
- *Oxidación homogénea de los contaminantes por oxidantes producidos en la superficie del ánodo.* Estos oxidantes pueden ser producidos por la oxidación anódica heterogénea del agua o a partir de iones contenidos en el agua actuando en el seno de la disolución de la celda electrolítica. El oxidante más importante es el radical hidroxilo, que puede generarse por la oxidación del agua (reacción 1.62) o por la oxidación del ión hidroxilo (reacción 1.63):



La generación de este radical permitió considerar la oxidación anódica como un POA. Debido a la capacidad de oxidación tan alta que tienen los radicales hidroxilo, estos promueven la formación de otras muchas especies oxidantes (persulfatos, peroxofosfatos, ferratos, etc.) a partir de diferentes especies contenidas en las aguas (Cañizares y col., 2009). Se ha demostrado que la presencia de estas especies tiene un efecto significativo en el aumento de la eficiencia de eliminación (Rodrigo y col., 2010). Los efectos sinérgicos de todos estos mecanismos pueden explicar las altas eficiencias obtenidas en la eliminación de contaminantes y la alta mineralización alcanzada con esta tecnología en comparación con otros POAs (Cañizares y col., 2007; Cañizares y col., 2008). La Figura 1.11 muestra un breve esquema de los principales procesos que deben considerarse en el proceso de oxidación anódica.

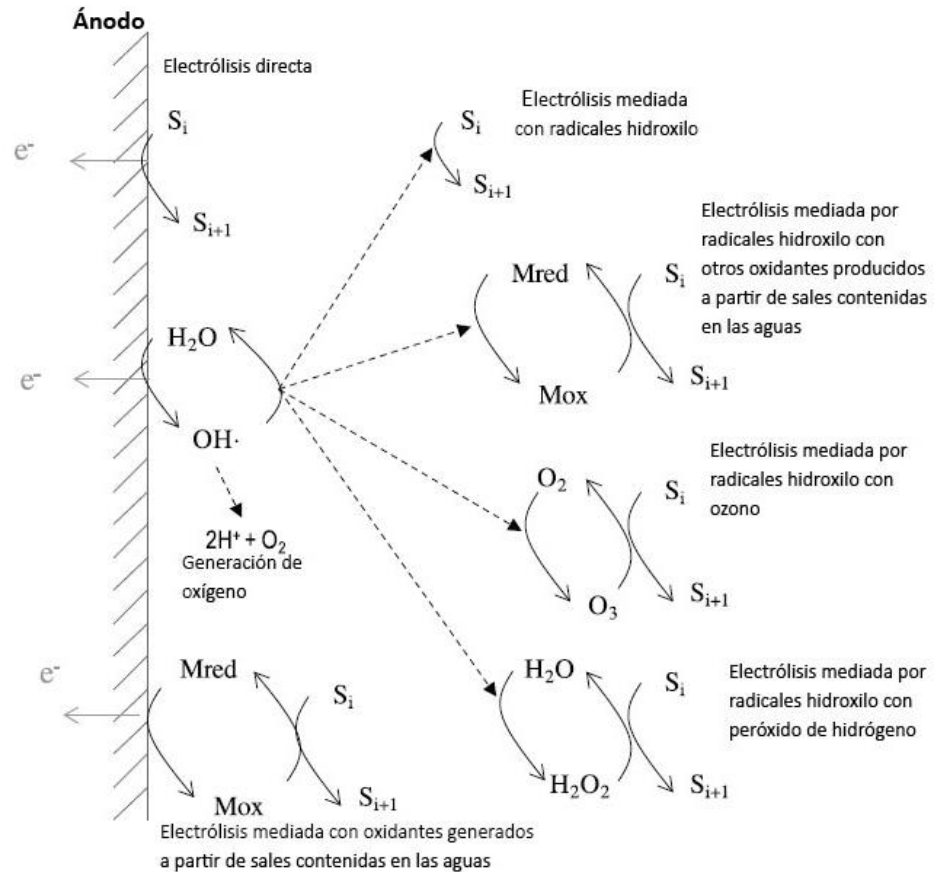


Figura 1.11. Descripción simple del mecanismo que ocurre durante la oxidación anódica de un contaminante. (Adaptada de la referencia (Feng, 2013)).

Algunos materiales conducen a una potente oxidación del contaminante, formando CO_2 como producto final mayoritario y una pequeña cantidad de intermedios, mientras que otros materiales producen una menor oxidación y generan gran cantidad de subproductos de oxidación. Así, Comninellis (1994) propuso un modelo integral para la destrucción de compuestos orgánicos en medio ácido que asume la existencia de ánodos "no activos" y "activos". Según este modelo, los ánodos "activos", que promueven la reacción electroquímica de generación de oxígeno, favorecen la conversión electroquímica de la materia orgánica, mientras que los "no activos", que son menos electrocatalíticos para la generación

de oxígeno y requieren mayores sobrepotenciales anódicos, favorecen la combustión electroquímica de la materia orgánica. En ambos tipos de ánodos, denotados como M, el agua se oxida dando lugar a la formación de radicales hidroxilo fisisorbidos ($M(\bullet\text{OH})$) (reacción 1.64). En el caso de ánodos "activos", este radical interactúa fuertemente con la superficie transformándose en "oxígeno activo" quimisorbido o superóxido MO (reacción 1.65):



El par MO/M es un mediador en la conversión electroquímica de compuestos orgánicos (R), reacción (1.66). Por el contrario, la superficie de los ánodos "no activos" interactúa débilmente con las especies $\bullet\text{OH}$, por lo que estos radicales reaccionan directamente con los productos orgánicos hasta que se consigue la mineralización total. Estos radicales se encuentran fisisorbidos en sitios electroactivos del electrodo y éstos no sufren modificación durante la reacción de transferencia de electrones.

Los electrodos de grafito, con carbono sp^2 , metálicos (Pt, Ti/Pt), de óxidos metálicos (IrO_2 , RuO_2) y los de óxidos metálicos mixtos se consideran como ánodos "activos" y se comportan como electrodos de baja eficiencia para la oxidación de compuestos orgánicos, generando una gran cantidad de compuestos intermedios. La mayoría de los compuestos aromáticos tratados con estos ánodos se degradan lentamente debido a la generación de ácidos carboxílicos que son difícilmente oxidables (Waterston y col., 2006). Se obtiene una pequeña mineralización y en algunos casos se generan polímeros, por lo que presentan pocas perspectivas de aplicación (Foti y col., 1999).

Algunos óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos (aquellos que contienen PbO_2 y/o SnO_2) y electrodos de diamante conductor, en particular, el Diamante Dopado con Boro (DDB), se consideran ánodos “no activos” y se comportan como electrodos de alta eficiencia para la oxidación de compuestos orgánicos. Éstos promueven la mineralización de los contaminantes, cuyo proceso está limitado sólo por el transporte de materia y, por lo general, se consigue una mineralización prácticamente total del contaminante. El material de la superficie de los electrodos DDB representa una prometedora tecnología para el electroanálisis de diferentes compuestos activos biológicamente importantes (Yosypchuk y col., 2012; Lima y col., 2013; Pereira y col., 2013; Sun y col., 2013; Zou y col., 2013).

En la práctica, todos los ánodos exhiben un comportamiento mixto, ya que ambos mecanismos tienen lugar simultáneamente. Los ánodos “no activos” pueden presentar defectos en su superficie o sitios parcialmente oxidados, mientras que en el caso de los electrodos “activos” no se puede excluir la formación de radicales fisisorbidos a potenciales muy positivos, aunque la superficie sea altamente reactiva. Cabe mencionar que, como regla general, cuanto menos positivo es el potencial al que se produce la evolución de oxígeno, mayor es la participación de la superficie del ánodo en la reacción.

Por otro lado, también se ha sugerido la generación de diferentes oxidantes durante el proceso, como $\bullet\text{OH}$ heterogéneo (reacción 1.64), H_2O_2 , procedente de su dimerización (según reacción 1.67) y O_3 , por descomposición del agua en la superficie del ánodo (reacción 1.68). Sin embargo, el $\bullet\text{OH}$ fisisorbido es el oxidante más potente de todos.



En la Figura 1.12 se muestra el esquema de reacción generalizado para la oxidación de un compuesto orgánico R y la formación electroquímica de oxígeno simultánea (sobre un ánodo -M-), para los dos tipos de ánodos propuestos, donde las letras (a) a (f) representan la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ adsorbidos, la producción de oxígeno por oxidación electroquímica de especies $\bullet\text{OH}$, la formación de un sitio con estado de oxidación superior por oxidación electroquímica del radical $\bullet\text{OH}$, la producción de oxígeno por descomposición química del sitio con estado de oxidación superior, la combustión del compuesto orgánico R por radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos y la oxidación química del compuesto orgánico en un sitio con estado de oxidación superior, respectivamente (Marselli y col., 2003).

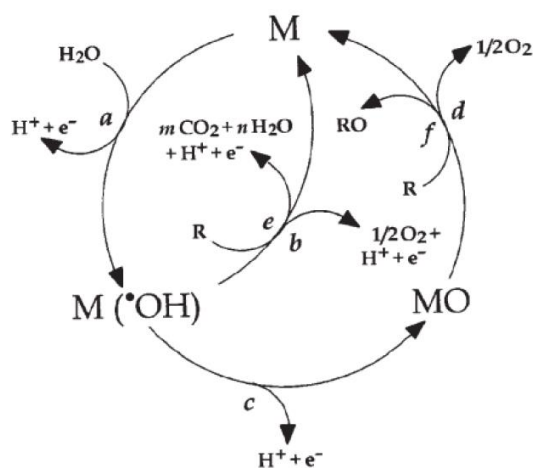


Figura 1.12. Esquema de oxidación de un compuesto orgánico R simultánea a la producción electroquímica de oxígeno sobre un ánodo (M).

El ánodo de diamante dopado con boro es el electrodo conocido "no activo" más potente (Panizza y Cerisola, 2009), considerándose el ánodo más adecuado para el tratamiento de compuestos orgánicos por oxidación anódica. Además, los electrodos de DDB tienen alta estabilidad anódica y un intervalo de potencial de trabajo ancho (Sun y col., 2001; Migliorini y col., 2011). El uso reciente del DDB en la electro-oxidación ha

aumentado considerablemente el interés por la aplicación de este método en el tratamiento de aguas, pues los compuestos orgánicos son mineralizados completamente por los radicales DDB ($\bullet\text{OH}$)ads. Hay que destacar que este ánodo exhibe buena estabilidad química y electroquímica, una superficie inerte con propiedades de baja adsorción, larga vida y una amplia ventana de potencial para la descarga del agua (Iniesta y col., 2001; Hupert y col., 2003), y por lo tanto, resulta ser un electrodo prometedor para el tratamiento de descontaminación, si bien su elevado precio resulta limitante actualmente con miras a su escalado industrial. Se ha demostrado que muchos compuestos biorecalcitrantes incluidos fenoles, clorofenoles, nitrofenoles, pesticidas, colorantes sintéticos, fármacos y lixiviados industriales pueden ser mineralizados completamente con alta eficiencia de corriente, incluso cercana al 100%, utilizando ánodo de DDB (Boye y col., 2006; Cañizares y col., 2006; Oturan y col., 2011; El-Ghenemy y col., 2012; Cavalcanti y col., 2013; Rabaaoui y col., 2013; Sales Solano y col., 2013).

La composición del electrolito soporte o los diferentes iones presentes en las aguas reales industriales pueden variar la efectividad del proceso de electro-oxidación. Durante las electrolisis con ánodos de DDB, de manera simultánea a la generación de radicales hidroxilo (reacción 1.64), así como de O_3 (reacción 1.66) y H_2O_2 , tienen lugar numerosas reacciones que pueden dar lugar a otros oxidantes en función de los iones presentes en el volumen tratado. En medio sulfato se puede producir la oxidación de los iones sulfato a peroxodisulfato (Flox y col., 2006; Oturan y col., 2011):



Se encuentra un comportamiento muy particular cuando la disolución contiene iones cloruro, ya que se produce la electrogeneración de cloro

activo en forma de cloro gas, ácido hipocloroso o ion hipoclorito mediante las reacciones 1.70-1.72. En estas condiciones, la materia orgánica puede ser atacada competitivamente por los radicales $\bullet\text{OH}$ generados en la superficie del ánodo y por el cloro activo producido y difundido hacia el seno de la disolución. Como contrapunto, puede darse la formación de intermedios organoclorados, los cuales pueden ser incluso más recalcitrantes y más tóxicos que los contaminantes iniciales.



Cuando se usa un ánodo “no activo” como el DDB, los iones hipoclorito se generan también a partir de la oxidación de los iones cloruro por parte de los radicales $\bullet\text{OH}$ adsorbidos sobre el DDB por la reacción (1.73). El ion resultante se puede oxidar consecutivamente a clorito, clorato y perclorato según las reacciones 1.74-1.76 (Bergmann y col., 2009; Sánchez-Carretero y col., 2011).



En la Figura 1.13 se muestra un esquema de reacción generalizado para la formación de radical $\bullet\text{OH}$ adsorbido y la oxidación de los iones cloruro por parte de estos radicales utilizando un ánodo de DDB.

Es interesante mencionar que una de las aplicaciones a gran escala más desarrolladas en el ámbito de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada es la desinfección electroquímica de agua de piscina y spa

utilizando equipos automatizados con ánodos de DDB. En este campo se han desarrollado productos especializados como Oxineo® y Sysneo® para instalaciones privadas y públicas. En comparación con otros métodos de desinfección, estos sistemas tienen varias ventajas, pues desaparece el olor a cloro típico de la cloración salina, no hay acumulación de productos químicos en el agua de la piscina con la consecuente reducción de las reacciones alérgicas y no hay necesidad de agentes para combatir el crecimiento de algas. Muchos de estos sistemas se encuentran ya disponibles comercialmente.

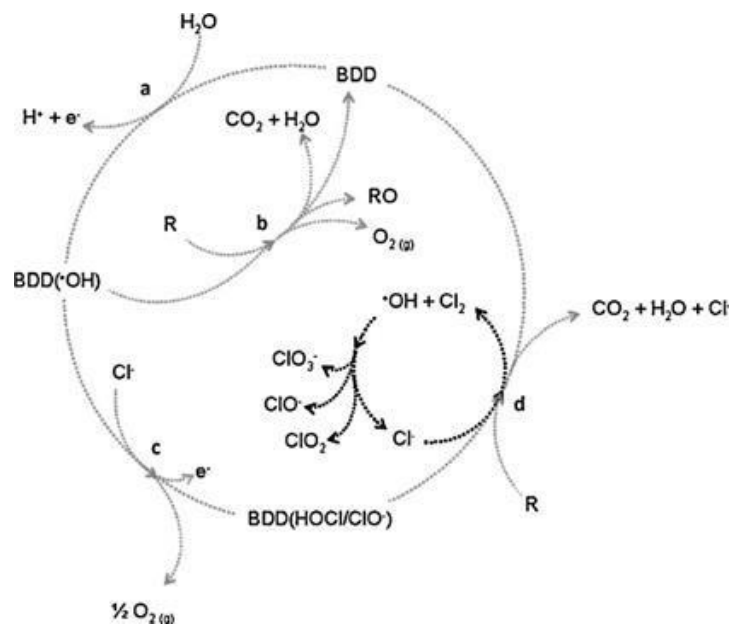


Figura 1.13. Esquema simplificado para el mecanismo de oxidación de los compuestos orgánicos por los radicales •OH y los oxidantes formados en medio cloruro. (a) Formación de radicales •OH fisisorbidos, (b) combustión del compuesto orgánico R por radicales •OH fisisorbidos con producción simultánea de oxígeno, (c) oxidación de los iones cloruro a cloro activo, (d) producción de cloro activo por reacción entre los iones cloruro y los radicales •OH y oxidación de los compuestos orgánicos por el cloro activo. (Tomado de Sales Solano y col., 2013).

Capítulo II. Objetivos y plan de trabajo

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. OBJETIVOS

Este estudio forma parte de una línea de investigación sobre la eliminación de contaminantes emergentes en aguas naturales y residuales mediante el empleo de técnicas físicas y químicas, la cual presenta gran interés medioambiental y durante los últimos años, se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura.

En particular, la presente Tesis Doctoral tiene como *objetivo general* la degradación de dos colorantes alimentarios, comúnmente presentes en aguas superficiales, y seleccionados como compuestos modelo, aplicando procesos químicos y electroquímicos. La eliminación de estos compuestos emergentes, requiere la aplicación de métodos más severos que las técnicas de depuración actualmente implementadas en las estaciones de tratamiento de aguas potables y residuales. El estudio se centra fundamentalmente en medir los niveles de eliminación alcanzados, determinar la influencia de las diferentes variables operativas y establecer las condiciones óptimas de operación, para cada uno de los tratamientos aplicados. La importancia de estas determinaciones reside en que tales parámetros permiten llevar a cabo el diseño y la optimización de los dispositivos, equipos y reactores reales, que se han de utilizar posteriormente en las plantas de tratamiento de aguas.

Concretamente, en este trabajo se decidió investigar la eliminación de los colorantes Tartracina (E102) y Azul Patentado V (E131), elegidos por ser dos colorantes ampliamente utilizados por la industria alimentaria, y por ser dos compuestos especialmente refractarios a los tratamientos de depuración de aguas superficiales y residuales. Para llevar a cabo esta

investigación, se analizan las variables objetivo eliminación de colorante y de materia orgánica (medida mediante los valores de COT y DQO), así como la velocidad de la reacción (medida mediante los valores de la constante cinética de pseudo-primer orden). Los tratamientos seleccionados para llevar a cabo el presente estudio en agua ultra-pura son:

- Procesos químicos homogéneos de oxidación, en ellos se analiza la eliminación de colorante bajo los siguientes sistemas oxidantes:

UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
UV/S ₂ O ₈ ⁻²	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂
UV/H ₂ O ₂	VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ / C ₂ O ₄ ⁻²

- Procesos químicos heterogéneos, en este caso los sistemas oxidantes empleados son:

O ₃	O ₃ /VIS	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
UV/TiO ₂	O ₃ /Fe ³⁺	O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻²
O ₃ /TiO ₂	O ₃ /UV/TiO ₂	O ₃ /UV/Fe ³⁺
VIS/TiO ₂	O ₃ /VIS/TiO ₂	O ₃ /UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂
O ₃ /UV	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ / Fe ³⁺
O ₃ /S ₂ O ₈ ⁻²	UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²	O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻² /H ₂ O ₂ / Fe ³⁺
O ₃ /H ₂ O ₂	VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	

- Procesos de oxidación electroquímica, concretamente oxidación anódica directa mediante electrodo de diamante dopado con boro. En ellos se estudia la influencia de diferentes variables operativas (densidad de corriente y concentración de contaminante) sobre las variables objetivo mencionadas anteriormente.
- Procesos de oxidación sono-química. En ellos se estudia la eliminación de los contaminantes elegidos bajo la modificación de

diferentes parámetros del campo de ultrasonido (frecuencia, amplitud y duración pulso-parada).

Los *objetivos específicos* fijados que permiten comprender con más detalle el alcance del trabajo, han sido los siguientes:

1. Estudiar los procesos químicos de oxidación, tanto homogéneos como heterogéneos, de los colorantes mediante el cálculo de la constante cinética de pseudo-primer orden y de los porcentajes de eliminación alcanzados. Estudiar la eliminación de materia orgánica (mineralización) mediante la evaluación de dos parámetros: DQO y COT.
2. Modelización teórica mediante diseño de experimentos del sistema Fenton. Para ello se estudia la influencia de las variables operativas, se determina la posible interacción de las mismas, y se optimiza el sistema mediante la metodología de superficie de respuesta.
3. Aplicar el tratamiento de electro-oxidación anódica directa mediante electrodo de diamante dopado con boro para la degradación de los colorantes seleccionados. Estudio de la influencia de las diferentes variables de operación. Evaluación de la capacidad de mineralización mediante los parámetros DQO y COT. Modelización y optimización del sistema mediante diseño de experimentos utilizando la metodología de superficie de respuesta.
4. Aplicar el tratamiento de oxidación sono-química para la degradación de los colorantes seleccionados. Estudio de la influencia de las diferentes variables de operación.

2.2. PLAN DE TRABAJO

Para alcanzar estos objetivos se ha fijado el siguiente plan de trabajo:

- Selección de las diferentes combinaciones de catalizadores y coadyuvantes para cada uno procesos químicos de oxidación avanzada, tanto homogéneos como heterogéneos, a estudio.
- Selección de las diferentes variables que afectarán a los procesos de oxidación mediante ultrasonido.
- Selección de los factores que entrarán a formar parte del diseño de experimentos y de los valores superior, central e inferior del diseño para los procesos electroquímicos de oxidación y procesos químicos de oxidación con reactivo Fenton.
- Diseño estadístico de los experimentos a realizar aplicado a la de eliminación de contaminantes, porcentajes de eliminación DQO y COT y velocidad de la reacción.
- Análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos.
- Discusión de resultados y elaboración de la Memoria Tesis Doctoral.

Capítulo III. Metodología Experimental

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

En el presente trabajo los compuestos químicos utilizados son:

- Tartrazina, cuya fórmula molecular es: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ y con un peso molecular de 534.36 g/mol suministrado por la casa Sigma-Aldrich y con un contenido de colorante mayor al 85% (CAS Number: 1934-21-0, estructura mostrada en el capítulo anterior, figura 1.4).
- Azul Patentado V, cuya fórmula molecular es: $C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$ y con un peso molecular de 566.66 g/mol suministrado por la casa Sigma-Aldrich y con un contenido de colorante del 50% (CAS Number: 129-17-9, estructura mostrada en el capítulo anterior, figura 1.5).
- Peróxido de hidrógeno, cuya fórmula molecular es: H_2O_2 y con un peso molecular de 34,01 g/mol, 30% p/v (100 vol.) estabilizado puro, suministrado por la casa Panreac (CAS Number: 7722-84-1).
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado, cuya fórmula molecular es: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y con un peso molecular de 270,30 g/mol suministrado por la casa casa Sigma-Aldrich y con una riqueza del 97 % (CAS Number: 10025-77-1).
- Sulfato de hierro(II) 7-hidrato, cuya fórmula molecular es: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y con un peso molecular de 278,02 g/mol suministrado por la casa Panreac y con una riqueza del 99,5 % (CAS Number: 7782-63-0).
- Peroxodisulfato de potasio, cuya fórmula molecular es: $K_2S_2O_8$ y con un peso molecular de 270,33 g/mol suministrado por la casa

Panreac y con una riqueza mínima del 99,0 % (CAS Number: 7727-21-1).

- Dióxido de titanio (Degussa-P25), cuya fórmula molecular es: TiO_2 suministrado por la casa Degussa-Portugal con un diámetro medio de 20 nm y un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (CAS Number: 13463-67-7).
- Ácido oxálico di-hidratado, cuya fórmula molecular es: $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y con un peso molecular de $126,07 \text{ g/mol}$ suministrado por la casa Sigma-Aldrich y con una riqueza superior al 99,9 % (CAS Number: 6153-56-6).
- Sulfato de sodio anhidro, cuya fórmula molecular es: Na_2SO_4 y con un peso molecular de $142,04 \text{ g/mol}$ suministrado por la casa Panreac y con una riqueza mínimo del 99,0 % (CAS Number: 7757-82-6).
- Ácido perclórico, cuya fórmula molecular es: HClO_4 y con un peso molecular de $100,46 \text{ g/mol}$ suministrado por la casa Panreac y con una pureza del 60% y densidad de $1,13 \text{ g/L}$ (CAS Number: 7601-90-3).
- Perclorato de sodio hidratado, cuya fórmula molecular es: $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y con un peso molecular de $140,46 \text{ g/mol}$ suministrado por la casa Panreac y con una riqueza del 98% (CAS Number: 7791-07-3).

Se ha estudiado la degradación de los colorantes mediante oxidación en agua ultrapura, obtenida a partir de un sistema de purificación por membranas Millipore Milli-Q Academia.

3.2. EQUIPOS

3.2.1. PEQUEÑO EQUIPAMIENTO

3.2.1.1. Balanza analítica

Para pesar los diferentes compuestos se ha empleado una balanza Mettler-Toledo, modelo AB54-S con una sensibilidad de 0,0001 g.

3.2.1.1. pH-metro

Para la medida y ajuste del pH de las disoluciones se emplea un pH-metro Crison, modelo Basic 20.

3.2.2. EQUIPAMIENTO ANALÍTICO

3.2.2.1. Espectrofotómetro UV-VIS

Las concentraciones de las muestras estudiadas mediante los diferentes procedimientos se analizaron mediante espectrofotometría ultravioleta-visible, utilizándose para ello un espectrofotómetro de la marca Thermo Scientific modelo Evolution 300 (Figura 3.1). Para realizar el análisis se utilizó una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico y agua ultrapura como referencia (blanco).

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la absorbancia está relacionada con la concentración de la sustancia como se muestra en la siguiente ecuación (Harris, 2001).

$$A = c \cdot b \cdot \epsilon \quad \text{ec. (3.1)}$$

donde c es la concentración, b la longitud del camino óptico (ancho de la cubeta) y ε la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada.



Figura 3.1. Espectrofotómetro empleado para la medida de concentración de los colorantes.

3.2.2.2. Unidad de digestión de muestras

Se ha utilizado un termostato LT 200 para llevar a cabo la digestión de los viales de Carbono Orgánico Total (COT) y un termostato Selecta para la digestión de los viales de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

3.2.2.3. Medida de DQO y COT

Para la medida de DQO se ha utilizado un fotómetro HI 83099 de la casa Hanna Instruments y cubetas específicamente comercializadas al efecto, en un intervalo de concentración entre 0 y 140 mg O₂ L⁻¹. Para la medida de COT se ha empleado un fotómetro de la casa Lange modelo DR 2800 y las correspondientes cubetas específicas comerciales para ello, en un intervalo de concentración entre 3 y 30 mg O₂ L⁻¹.

3.3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.3.1. POAs BASADOS EN EMPLEO DE OZONO, DE H₂O₂, FOTO-FENTON Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Todos los procesos de oxidación de los colorantes estudiados en este trabajo en aquellos sistemas oxidantes en los que participa tanto la radiación ultravioleta o radiación visible, ozono o H₂O₂, exceptuando los experimentos de diseño estadístico con los reactivos Fenton y Fenton-like, se realizan en la instalación experimental representada en la Figura 3.2 y la instalación real en la Figura 3.3, que consta de las siguientes unidades:

- Sistema de contacto gas-líquido (columna): está constituido por una columna cilíndrica de 19 cm de altura y 7 cm de diámetro que opera en régimen continuo respecto al gas (aire en este caso) y discontinuo respecto al líquido (la disolución de colorante correspondiente).
- Alimentación de gas: el gas se introduce por la parte inferior de la columna, en la que existe una placa de vidrio poroso que actúa como difusor, mientras que el gas efluente abandona la columna por una salida lateral ubicada en la parte superior de la misma. La columna también dispone de otras dos salidas laterales, una de ellas para insertar un termómetro que permita medir la temperatura del interior de la columna y otra para la toma de muestras, la cual se realiza con una jeringa. En estos experimentos el gas utilizado es aire, cuyo objetivo es mantener agitada la masa de reacción y evitar su caída a través de la placa porosa.
- Fuente que proporciona la radiación: para ello se han utilizado dos lámparas diferentes:

- Para la radiación ultravioleta, una lámpara de vapor de mercurio de baja presión, marca Hanau y modelo TNN 15/32, que emite radiación monocromática a 254 nm.
- Para la radiación visible, una bombilla halógena de radiación visible Philips Capsuleline Pro-50 W.

En ambos casos, la lámpara correspondiente se introduce en la columna por la boca superior, colocándose en posición axial.

- Sistema de calefacción-refrigeración: consiste en un ultratermostato "Frigiterm" SELECTA formado por un termostato "Tectrom Digiterm" y un grupo frigorífico. El termostato posee una resistencia de 1000 W y un termómetro de contacto regulable que permite ajustar la temperatura con una desviación inferior a $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Como fluido termostático se utiliza agua, que se alimenta tanto a la camisa como a la lámpara mediante una bomba de recirculación, la cual produce un caudal de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ a través de conducciones que provienen del baño de calefacción o del baño que contiene el grupo frigorífico, según requiera el caso.
- Sistema generador de ozono: se ha utilizado un ozonizador comercial, modelo Sander 300.5. La proporción de O_3 en la mezcla efluente puede alcanzar un valor máximo de 1,6 % en volumen, permitiendo este modelo de ozonizador variar la producción de ozono según se fijen los diferentes porcentajes de su potencia máxima.

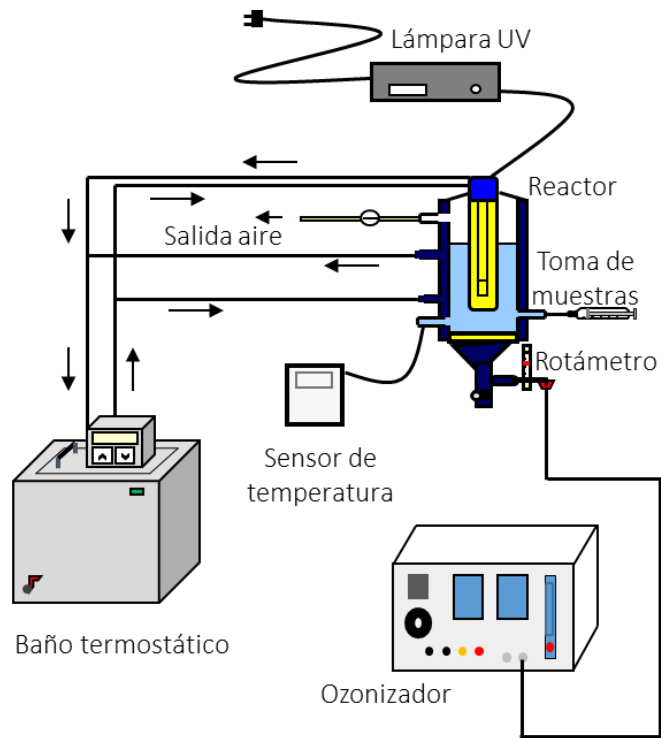


Figura 3.2. Esquema de la instalación experimental de los experimentos de fotodegradación y de ozonización.



Figura 3.3. Instalación experimental de los experimentos de fotodegradación y de ozonización.

3.3.2. POAs BASADOS EN EL REACTIVO FENTON O FENTON-LIKE

Los experimentos de oxidación, realizados mediante reactivo Fenton o Fenton-like, se han llevado a cabo en frascos de 250 mL de capacidad, homogeneizando las disoluciones con la ayuda de un agitador magnético y tomando muestras mediante una micropipeta en periodos regulares de tiempo previamente establecidos. La instalación experimental se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Instalación experimental para los experimentos de oxidación con reactivo Fenton

3.3.3. SONO-OXIDACIÓN

Para los procesos de oxidación mediante ultrasonido se ha empleado la instalación experimental que se muestra en la Figura 3.5 y la instalación real en la Figura 3.6. La instalación consta de:

- Transductor E/805/T/M (Meinhardt Ultrasonic): con transductores planos de V4A titan y de 75mm de diámetro.
- Bomba centrífuga: el colorante circula a través de la celda electrolítica por medio de esta bomba que opera a una velocidad máxima de $308 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante todo el procedimiento experimental se ha trabajado a $280 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

- Fuente generadora de multi-frecuencia. El reactor permite trabajar a frecuencias de 578, 860 y 1140 kHz, con potencias y duración de la relación de tiempo pulso-parada variables.

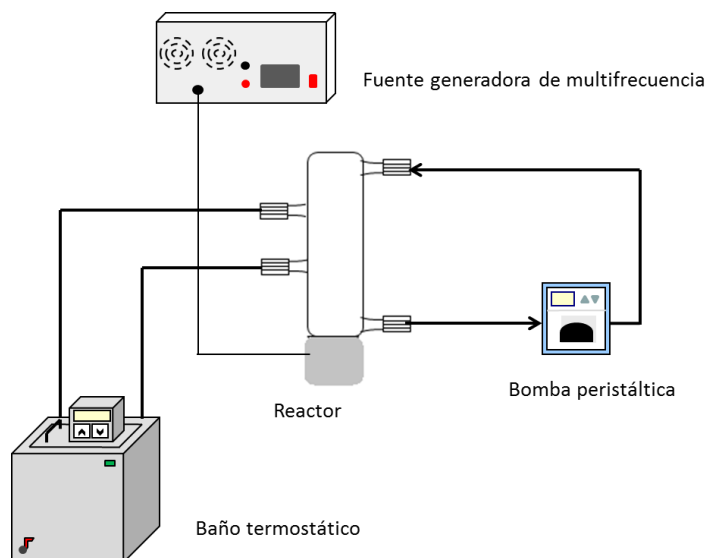


Figura 3.5. Esquema de la instalación experimental de los experimentos de ultrasonido.

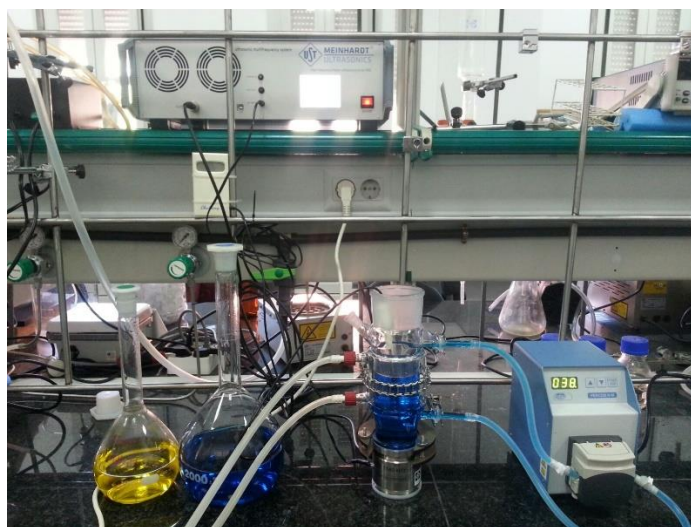


Figura 3.6 Instalación experimental de los experimentos de ultrasonido.

- Intercambiador de calor acoplado con un controlado baño termostático (Digiterm 100; JP Selecta, Barcelona, España) utilizado para mantener una temperatura a 20°C en todos los experimentos.

3.3.4. ELECTRO-OXIDACIÓN. LA CELDA ELECTROLÍTICA

Para los procesos de electro-oxidación se ha empleado la instalación experimental que se muestra de manera esquemática en la Figura 3.7 y la instalación real en la Figura 3.8. Esta instalación consta de:

- Celda electrolítica de un solo compartimento, donde el diamante dopado con boro (DDB) se utiliza como ánodo y el acero inoxidable (AISI 304) como cátodo. Ambos electrodos son circulares de 100 mm de diámetro con una superficie geométrica de 78,5 cm² y un electrodo hueco de 9 mm. Las películas de DDB fueron proporcionados por CSEM (Suiza) y sintetizadas mediante una técnica de deposición química de vapor sobre filamentos calientes (o HF CVD, de acuerdo con sus siglas en inglés). El intervalo de temperatura del filamento fue 2.440-2.560°C y la del sustrato 830°C. El gas reactivo fue metano en exceso de hidrógeno (1% de CH₄ en H₂), mientras que el gas dopante fue trimetilboro con una concentración de 3 mg·L⁻¹. La mezcla de gas fue suministrada a la cámara de reacción a una velocidad de flujo de 5 L·min⁻¹, dando una tasa de crecimiento de 0,24 μm·h⁻¹ para la capa del diamante. El espesor de la película de diamante resultante fue aproximadamente 1 μm.
- Tanque de vidrio donde se almacena las disoluciones de colorante a tratar (0,6 L).

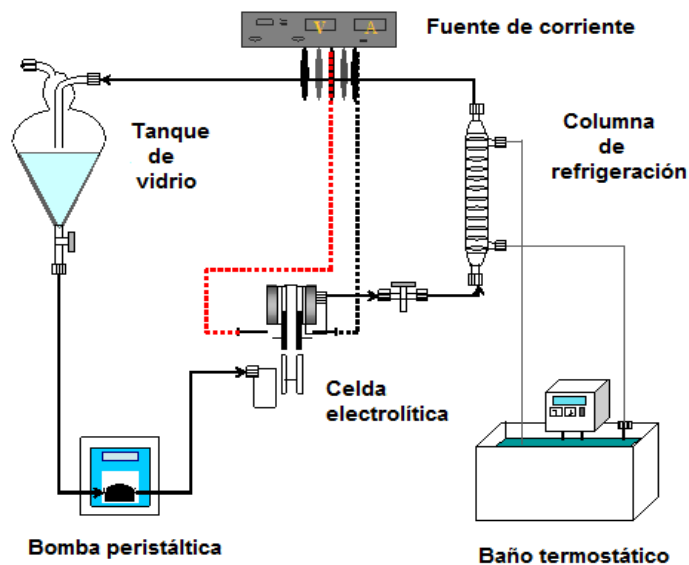


Figura 3.7. Esquema de la instalación electroquímica para la degradación de colorantes.

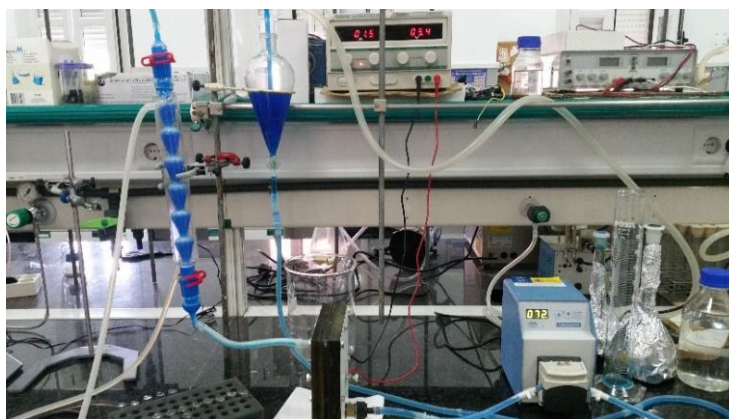


Figura 3.8. Instalación electroquímica para la degradación de colorantes.

- Bomba centrífuga: el colorante circula a través de la celda electrolítica. Por medio de esta bomba que opera a una velocidad máxima de $308 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante todo el procedimiento experimental se ha trabajado a $249 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Fuente de corriente, puede operar a una intensidad máxima de 20 A, la cual equivale a una densidad de corriente de $256,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

- Intercambiador de calor acoplado con un baño termostático (Digiterm 100; JP Selecta, Barcelona, España) utilizado para mantener una temperatura a 20 °C en todos los experimentos.

3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.4.1. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA

En todos los procesos de oxidación llevados en el reactor que se muestra en la Figura 3.3, el procedimiento básico es el mismo independientemente del empleo de diferentes agentes oxidantes. En cualquier caso la concentración inicial de la disolución utilizada de ambos colorantes es de 10^{-4} M y la temperatura a la que se realizan las experiencias de 20°C. El reactor se llena con 350 mL de disolución de colorante y una vez comenzado el proceso se extraen muestras a intervalos regulares de tiempo.

A continuación se describen los distintos procedimientos experimentales según intervengan diferentes reactivos, ozono o radiación.

3.4.1.1. Oxidación mediante ozono (O₃)

Mientras se estabiliza la concentración de ozono en la corriente de gas, las disoluciones se cargan en la columna de contacto gas-líquido por la boca superior y se emplea el sistema de calefacción-refrigeración descrito en apartados anteriores para mantener constante la temperatura del medio de reacción en cada una de las experiencias.

Una vez estabilizada la concentración de ozono se desvía la corriente gaseosa de aire-ozono para introducirla en la columna y simultáneamente se cierra el paso a la corriente de aire, instante en que comienza la reacción. En todos los experimentos se mantuvo constante el caudal de O₃ en 40,75 L/h y la concentración de O₃ a la entrada en 1 g/m³.

3.4.1.2. Oxidación mediante catálisis heterogénea TiO₂

En este caso se dispersa dióxido de titanio a una dosis de 1 g/L en la disolución de colorante (10^{-4} M). Para ello la disolución del compuesto con el TiO₂ se coloca en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos, para a continuación dejarlo en agitación en la oscuridad durante 10 minutos.

Con objeto de que en el análisis de las muestras no se produzcan interferencia debidas a la presencia de TiO₂, las muestras antes de ser analizadas en el espectrofotómetro, se someten a una filtración con filtros Watman de 0.45 μ m.

3.4.1.3. Oxidación mediante radiación UV o visible

Una vez preparadas las disoluciones de los colorantes y cargadas en el reactor se enciende la lámpara correspondiente, bien de UV o de radiación visible, comenzando en ese momento la reacción de oxidación.

3.4.1.4. Oxidación mediante H₂O₂

En estos casos, una vez termostatizadas y cargadas en el reactor las disoluciones, se les añade el volumen necesario de disolución de H₂O₂ para que la concentración final de éste sea de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

En todos los sistemas de oxidación donde interviene el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se añaden previamente, a los viales donde se depositan las muestras 20 μ L de una disolución de tiosulfato sódico 0,1 M, con el fin de detener la reacción.

3.4.1.5. Oxidación mediante reactivo Fenton o Fenton-like

En este caso, se han modificado las concentraciones iniciales de H_2O_2 y ion ferroso (Fe^{2+}) e ion férrico (Fe^{3+}) así como el pH. Para ello, se procedía de la siguiente forma:

1. Se preparó la disolución del colorante a estudio a una concentración de 10^{-4} M.
2. Para el peróxido de hidrógeno, se preparó 0,5 L de una disolución de $3 \cdot 10^{-2}$ M.
3. Las disoluciones madre de hierro (II) y hierro (III), de $7,2 \cdot 10^{-4}$ M de concentración se prepararon a partir de sus correspondientes cantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hasta un volumen final de 0,5 L.
4. Se preparó la disolución tampón de perclórico/perclorato a una concentración 1M a partir de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de HClO_4 . A la disolución de NaClO_4 se añade la cantidad adecuada de la disolución de HClO_4 para conseguir el tampón al pH deseado.

Una vez que la solución final está completamente homogeneizada, con ayuda de agitación, y tras haberle añadido las cantidades correspondientes deseadas para cada experiencia de sal de hierro (II) y hierro (III) y tamponada al pH requerido en cada caso, se añade la cantidad establecida de peróxido de hidrógeno para comenzar la reacción, resultando un volumen final de 250 mL.

Todo este procedimiento se llevó a cabo en fase luminosa (permitiendo que la disolución de colorante estuviese en contacto con la luz visible) y en fase oscura, en cuyo caso el frasco se cubría con papel de aluminio para evitar ese contacto.

A los viales donde se depositan las muestras se añaden previamente 20 μL de una disolución de tiosulfato sódico 0,1 M, con el fin de detener la reacción.

3.4.1.6. Oxidación mediante ion peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{-4}$)

En este caso se disuelve una cantidad de ion peroxodisulfato en las disoluciones de colorante de modo que la concentración de este ion sea de $5 \cdot 10^{-4}$ M. Para ello se utiliza como compuesto $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

3.4.1.7. Oxidación mediante ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$)

En este caso se disuelve una cantidad de ion oxalato en las disoluciones de colorante de modo que la concentración de este ion sea de $2 \cdot 10^{-4}$ M. Para ello se ha empleado ácido oxálico di-hidratado ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuatro veces superior a la concentración utilizada de iones Fe^{2+} o Fe^{3+} .

3.4.2. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA

En estos experimentos se estudia la influencia de diversos parámetros sobre la eliminación de colorante, empleando para ello instalación experimental mostrada en la Figura 3.6. En estas experiencias la concentración inicial para ambos colorantes fue de 10^{-4}M fijándose la temperatura a 20°C ; si bien hay que señalar que las temperaturas del transductor y del generador no pueden ser fijadas por lo que éstas fluctúan a lo largo del tiempo de reacción. El reactor se llena con 500 mL de disolución de colorante y una vez comenzado el proceso se extraen muestras a intervalos regulares de tiempo.

3.4.3. EXPERIMENTOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN

Este bloque de experimentos, en los que se aplican procesos de electro-oxidación, tiene como objeto principal el estudio de la influencia de diversos parámetros en la eliminación de colorante.

Para la preparación de las disoluciones de ambos colorantes, se pesa y se añade la cantidad de cada uno ellos correspondiente a la concentración seleccionada para cada experiencia, así como 7,1 gramos de Na_2SO_4 por cada litro de disolución resultando una concentración de 0,05 M de Na_2SO_4 .

En estos experimentos se pretende analizar la influencia de ciertas variables de operación en la eliminación de los colorantes y de materia orgánica (medida mediante los parámetros DQO y COT) a través de electro-oxidación. Se ha modificado la concentración de los dos colorantes así como la densidad de corriente. Este estudio se ha llevado a cabo mediante un diseño estadístico de experimentos.

3.5. PROCEDIMIENTO MATEMÁTICO Y ESTADÍSTICO

Las experiencias llevadas a cabo mediante procesos de electro-oxidación y mediante el uso del reactivo Fenton y Fenton-like se planificaron y analizaron estadísticamente con un diseño factorial compuesto central, ortogonal y rotatable (DFCCOR), para el primero de ellos con 8 repeticiones del punto central, siendo 16 el número total de experimentos y para el segundo con 12 repeticiones del central siendo en este caso el número total de experimentos igual a 36.

3.5.1. INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El estudio sistemático y pormenorizado de todo proceso físico implica la aplicación de una metodología que permita identificar qué variables influyen en el desarrollo del mismo y de qué manera afectan a la respuesta esperada. Así, son conocidas las tradicionales técnicas de influencia de variables "paso a paso", donde se desarrollan series experimentales modificando una a una las variables que se quieren estudiar. Esta metodología es útil para la caracterización de procesos en donde las variables se presuponen independientes unas de otras y con una importancia semejante en la respuesta final. Estudiar así un proceso con dos variables y una única respuesta implica asumir:

- a) De una parte, que las respuestas debidas a la modificación de una variable no se ven influidas por el cambio en la otra. Es decir, no hay interacción entre las variables.
- b) De otra, que los errores experimentales no son acumulativos y se pueden integrar en las conclusiones a modo de "barras de error",

que serán menores cuanto mayor sea el número de réplicas de cada experimento.

Esta estrategia presenta inconvenientes importantes si no se pueden demostrar las dos premisas anteriores que, por otra parte, difícilmente se confirman en los procesos químicos, biológicos o físicos. De este modo, el procedimiento "paso a paso" no informa sobre cómo un factor interactúa con los otros factores o cómo estas interacciones afectan a la respuesta. Las deficiencias que se observan al utilizar este procedimiento son debidas, en realidad, al hecho de variar únicamente un factor cada vez. Por tanto, si lo que se pretende es evitar este fenómeno, se deberán modificar varios factores a la vez. Entre las estrategias empleadas con este planteamiento se encuentra el Diseño Estadístico de Experimentos, abreviadamente en sus siglas inglesas DOE.

3.5.2. EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE) COMO ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Con el empleo del DOE como metodología investigadora se pretenden varios objetivos:

1. Establecer claramente cuánto influyen los factores que se analizan, dentro de los límites de trabajo, en la respuesta del proceso objeto de estudio.
2. Establecer las posibles interacciones entre ellos desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo.
3. Determinar un óptimo lo más real posible dentro de los límites de estudio.

La base teórica del DOE se encuentra en que toda respuesta observada por un experimentador se puede modelizar según la ec. (3.2):

$$y_{observada} = y_{real} + \varepsilon \quad \text{ec. (3.2)}$$

donde y_{real} es el hipotético valor verdadero de la respuesta y ε es el error propio de la observación. Este error viene motivado por multitud de factores, muchos de los cuales son desconocidos y no pueden minimizarse, o tienen que ver con aspectos ocultos del proceso: habilidad del experimentador, aspectos no considerados de importancia, errores de medida de la instrumentación, etc.

En este sentido, el DOE se puede definir como una serie de mecanismos y procedimientos matemáticos y estadísticos que ayudan a controlar el error de observación dentro de límites conocidos. Con él se puede programar la experimentación a fin de optimizar el número de experimentos para obtener conclusiones sobre cómo funciona el proceso objeto de estudio.

3.5.3. TIPOS DE DOE

Los diseños experimentales son de muy variados tipos, atendiendo principalmente a la precisión con que se analizan las observaciones experimentales y al objeto final de estudio del diseño. Cualitativamente, se pueden clasificar los modelos de diseño de experimentos según la forma de la ecuación resultante de la inferencia estadística. Atendiendo a ésta, se puede hablar de modelos:

1. **Lineales**, aquellos en los que los datos obtenidos se aproximan a una ecuación del tipo ec. (3.3) (ejemplo con dos factores y una respuesta).

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \varepsilon \quad \text{ec. (3.3)}$$

2. **Cuadráticos o factoriales**, aquellos en los que la ecuación inferida es del tipo ec. (3.4) (tipo ec. (3.3) más un factor cuadrático).

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + a_{11} \cdot x_1^2 + a_{22} \cdot x_2^2 + \varepsilon \quad \text{ec. (3.4)}$$

3. **No lineales**, donde entran en juego expresiones como las del tipo ec. (3.5), ec. (3.6) o ec. (3.7) (lineal sobre lineal, potencial o exponencial).

$$y = \frac{a_0 + a_1 \cdot x_1}{1 + a_2 \cdot x_2} + \varepsilon \quad \text{ec. (3.5)}$$

$$y = a_1 \cdot x^{a_2} + \varepsilon \quad \text{ec. (3.6)}$$

$$y = a_0 + a_1 \cdot e^{a_2 \cdot x} + \varepsilon \quad \text{ec. (3.7)}$$

Atendiendo al modo de selección de puntos experimentales, los diseños experimentales presentan un amplio abanico de posibilidades: aleatorizados o no, con réplicas o con observación simple, agrupados en bloque o sin agrupar, con bloques completamente aleatorizados o en cuadro latino, con una o varias respuestas, con dos o más niveles de respuesta, etc. Como se observa, la multiplicidad de alternativas es grande.

En el presente trabajo se ha seleccionado un diseño del tipo factorial. La razón fundamental es que la naturaleza del proceso que se quiere estudiar permite el análisis cuantitativo de la variable de respuesta y su estudio según la Metodología de Superficies de Respuesta. Para ello, el modelo más apropiado es el factorial de orden 2 (diseño tipo 2^k).

3.5.4. EL DISEÑO FACTORIAL 2^k

Los diseños factoriales en general están recomendados para aquellos procesos donde presumiblemente todos los factores de estudio presentan cruces de interacción. Además de permitir la evaluación de

dicha interacción, también son eficaces a la hora de establecer la influencia relativa de cada factor incluso en el caso de no interacción. El estudio de cada una de las variables se lleva a cabo con idéntica eficiencia, aunque la observación es conjunta para la variable respuesta.

Los diseños factoriales implican un elevado número de observaciones para el estudio de cualquier proceso. Por lo tanto, son muy recomendables para el análisis de dos o tres factores en niveles diferentes (2^k o 3^k respectivamente). El caso de este trabajo es el primero de los mencionados.

3.5.5. EL DISEÑO DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA

Cuando el proceso que se estudia se puede modelizar como una función continua, usualmente lo que se pretende es determinar qué forma tiene esa función. Dicho de otra manera, la evaluación de la influencia de las variables debe conducir a la modelización de la función objetivo o respuesta del proceso, de tal modo que puedan estimarse con una aproximación suficiente los puntos singulares de dicha función (máximos y mínimos).

Las superficies de respuesta de estas funciones son habitualmente muy complejas de modelizar si no se determina con precisión el intervalo de estudio. Una vez hecho esto, es posible ajustar los datos experimentales a una función polinómica donde sí se pueden establecer máximos y mínimos en función de las pendientes crecientes o decrecientes.

3.5.6. EL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (CCD)

El diseño central compuesto (CCD en sus siglas inglesas) es un modelo de muestreo de puntos significativos basado en el diseño factorial 2^k . Se

emplea cuando modelos más simples (como el diseño de primer orden o lineal) no son adecuados. La función polinómica a la que se ajustan los valores experimentales tiene la forma de la ec. (3.8):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ji} \cdot X_j \cdot X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} \cdot X_i^2 \quad \text{ec. (3.8)}$$

Gráficamente, este modelo responde a un diseño como los que se muestran en las figuras siguientes:

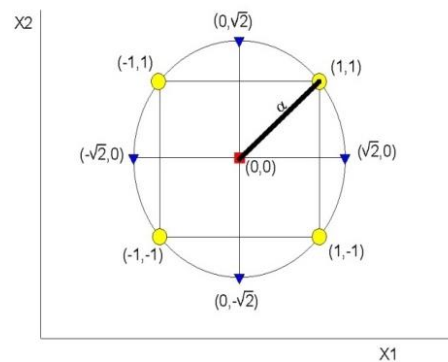


Figura 3.9. CCD para dos factores

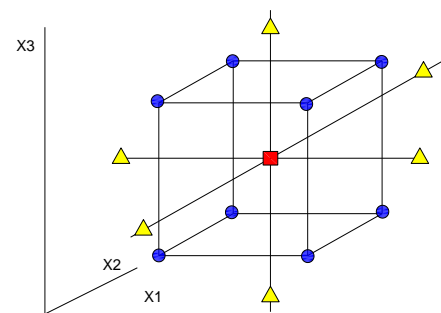


Figura 3.10. CCD para tres factores

El CCD es un tipo de diseño que requiere la acotación de la región de estudio según criterio del experimentador, basándose en conocimiento previo del proceso de estudio. Por otra parte, también es necesario establecer el valor del *paso*, la diferencia entre los valores cuantitativos que van a definir dicha región.

La Figura 3.9 muestra los principales parámetros que definen un CCD para dos factores. El caso tridimensional de 3 factores es una generalización del anterior. En ambas figuras se establecen dos tipos de experimentos, representados bien con un círculo, bien con un triángulo. Los experimentos axiales (triángulos) se corresponden con las condiciones que se sitúan en los ejes de la figura representativa del diseño, mientras que los experimentos factoriales (círculos) son los resultantes de las

condiciones en las que todas las variables de estudio toman valores diferentes. El cuadrado situado en el centro del cubo definido por los ocho puntos factoriales representa el valor central, cuya repetición será la que aporte la estimación del error experimental. Cada punto viene definido por tres coordenadas normalizadas según codificación y es representativo de un experimento en condiciones dadas.

3.5.6.1. Ortogonalidad y rotabilidad

La propiedad de la ortogonalidad tiene que ver en el diseño de experimentos con el espacio vectorial generado por los factores de estudio. El diseño será ortogonal si el producto escalar de los vectores representativos del espacio (en el caso de un CCD de dos factores, (0,1) y (1,0)) es igual a 0. Existe, por tanto, una analogía evidente entre la ortogonalidad y perpendicularidad.

En el caso de los diseños experimentales, la ortogonalidad garantiza que los efectos estudiados varíen de igual manera en todas las direcciones en las que varían las variables.

Por otra parte, el criterio de ortogonalidad se ve complementado con la rotabilidad. Si se sigue la analogía gráfica de la Figura 3.9 es posible comprender que un parámetro importante para establecer la consistencia interna del modelo viene dado por la distancia α . Box y Hunter (1957) propusieron la rotabilidad como criterio de bondad para los diseños de segundo orden como el CCD. La rotabilidad garantiza la adecuada distribución de los errores en todas las direcciones del diseño. Un diseño será rotable si cumple que:

$$\alpha = N_F^{1/4} \qquad \text{ec. (3.9)}$$

donde N_F es el número de experimentos debidos a los puntos factoriales (2^k). Para $k=2$, $\alpha=1,44$; para $k=3$, $\alpha=1,68179$; para $k=4$, $\alpha=2$. Nótese que éste es el paso que se debe usar en la codificación de niveles.

Los criterios de ortogonalidad y rotabilidad afectan a la codificación de niveles y al número de réplicas centrales, que minimizan el error experimental del proceso. Para un CCD de dos factores, el número total de experimentos vendrá dado por la ec. (3.10):

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n \quad \text{ec. (3.10)}$$

donde n es el número de réplicas del experimento central.

3.5.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

De manera práctica, un DOE basado en un diseño ortogonal y rotable se desarrolla de la siguiente manera:

1. *Elección de variables y niveles de estudio:* Basándose en el conocimiento previo del proceso y en el juicio del experimentador, se deben elegir qué variables previsiblemente van a presentar interacción y representan significatividad suficiente como para ser estudiadas. Asimismo, se debe delimitar la región de estudio estableciendo los valores altos y bajos de dichas variables.
2. La condición de rotabilidad arroja un paso codificado determinado y, por tanto, se puede proceder a la *codificación de las variables* según valores normalizados donde el valor central queda definido por las coordenadas (0,0). Teniendo esto en cuenta, la ec. (3.11) proporciona los valores codificados:

$$X_i = \frac{X_{real} - X_{central}}{paso_{real}} \quad \text{ec. (3.11)}$$

3. *Aleatorización de la secuencia de análisis:* Con objeto de eliminar los efectos no controlables u ocultos del proceso de estudio, los experimentos codificados deben alterar su orden lógico y reordenarse de manera aleatoria.

4. *Realización de la experimentación y análisis de la respuesta.*

3.6. MODELO CINÉTICO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

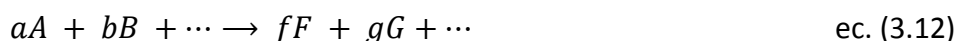
3.6.1. INTRODUCCIÓN

Experimentalmente el modelo utilizado para predecir y explicar el comportamiento de una reacción química fue desarrollado, en la década de 1930, a partir de la teoría del estado de transición. Ésta considera que en el curso de la reacción se producen colisiones de reactivos con energía suficiente para formar el complejo activado (o estado de transición). A lo largo del camino que va de los reactivos a los productos, la energía cinética se convierte en energía potencial en forma de tensiones en los enlaces, formación parcial de enlaces, distorsiones moleculares, etc. Los procesos exactos que tienen lugar dependen de la reacción particular. El estado de transición es la especie de máxima energía potencial resultante de estos movimientos. Al alcanzar el estado de transición, aquellos estados energéticamente desfavorables ya han sido superados. A partir de ahí, se produce una reordenación de los átomos hacia una especie más estable, de forma que los enlaces antiguos se rompen completamente y se forman unos nuevos, produciéndose una reordenación geométrica hacia una configuración más estable. Cuando las reacciones suceden en varias etapas, se alcanza un nuevo estado de transición en cada etapa distinguible.

Se define al modelo cinético como un modelo basado en el análisis de los cambios de velocidades que conduce a ecuaciones cinéticas que permiten estudiar el comportamiento del sistema correspondiente.

3.6.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Lo que se observa experimentalmente al determinar la velocidad de una reacción es la variación de la concentración, C_i , de uno o más de los reactivos o de los productos de reacción en función del tiempo, t . Consideremos por ejemplo un caso general dado por la ec. (3.12).



donde A, B, etc., representan fórmulas moleculares y a,b, etc. los coeficientes estequiométricos pertinentes; la velocidad puede ser definida de diversas maneras, que dependen de la C_i que sea observada. Sin embargo, una definición sin ambigüedades se consigue cuando se toman en consideración los factores estequiométricos a, b, etc., de la forma siguiente:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = +\frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} \quad \text{ec. (3.13)}$$

En general, r , depende de diversas variables, que comprenden las concentraciones instantáneas de las distintas especies que intervienen en el proceso, la temperatura, la fuerza iónica, la naturaleza del disolvente, etc. La integración de esta función, conocida como ley de la velocidad, constituye el problema primario de la cinética de la reacción experimental.

Cuando la reacción es monodireccional, homogénea y constituye un sistema cerrado, y todas las variables se mantienen constantes excepto la concentración del reactivo, la ley de la velocidad frecuentemente es de la forma:

$$r = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots [A_M]^{n_M} = k \prod_{i=1}^M [A_i]^{n_i} \quad \text{ec. (3.14)}$$

En ese caso a los exponentes n_1, n_2, \dots, n_i se les denomina orden de reacción respecto a la especie A_i , pudiendo ser números enteros o fraccionarios, positivos o negativos. También se les denomina órdenes parciales. Así mismo se define el orden total de reacción, o simplemente orden de reacción como la suma de los órdenes parciales:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_M = \sum_{i=1}^M n_i \quad \text{ec. (3.15)}$$

Los órdenes de reacción n_i no tienen, en general, ninguna relación con los coeficientes estequiométricos de la reacción global, salvo para reacciones elementales. El coeficiente k recibe el nombre de constante de velocidad, constante cinética o coeficiente de velocidad.

3.6.3. INTEGRACIÓN DE ECUACIONES DE VELOCIDAD SENCILLAS

A partir de ahora se asumirá que temperatura y volumen son constantes, tal y como ocurre en los sistemas a estudio en este trabajo. Por otro lado la ecuación de velocidad viene determinada por la ec. (3.14). A continuación se estudian las diferentes ecuaciones de velocidad según el orden de la reacción.

3.6.3.1. Ecuaciones de primer orden $aA \rightarrow$ *productos*

En este caso:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Definición reacción de primer orden} \quad \text{ec. (3.16)}$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -akt \quad \text{Reordenamiento} \quad \text{ec. (3.17)}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \quad \text{Integración} \quad \text{ec. (3.18)}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-akt} \quad \text{Ecuación explícita} \quad \text{ec. (3.19)}$$

3.6.3.2. Ecuaciones de segundo orden $aA \rightarrow$ *productos*

En este caso:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{Definición reacción de segundo orden} \quad \text{ec. (3.20)}$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -akt \quad \text{Reordenamiento} \quad \text{ec. (3.21)}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \quad \text{Integración} \quad \text{ec. (3.22)}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + akt[A]_0} \quad \text{Ecuación explícita} \quad \text{ec. (3.23)}$$

3.6.3.3. Ecuaciones de segundo orden $aA + bB \rightarrow$ *productos*

En este caso:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Definición reacción de segundo orden} \quad \text{ec. (3.24)}$$

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - x \\ [B] &= [B]_0 - \frac{b}{a}x \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Relaciones} \\ \text{estequiométricas} \end{array} \quad \text{ec. (3.25)}$$

$$\frac{d[A]}{[A] \left([B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 + \frac{b}{a}[A] \right)} = -akdt \quad \begin{array}{l} \text{Reordenamiento} \\ \text{ec. (3.26)} \end{array}$$

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt \quad \begin{array}{l} \text{Integración} \\ \text{ec. (3.27)} \end{array}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{[B]}{[B]_0} e^{[(b[A]_0 - a[B]_0)kt]} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación explícita} \\ \text{ec. (3.28)} \end{array}$$

Puede considerarse el caso particular en el que A y B están en proporción estequiométrica, $\frac{[B]}{[A]} = \frac{b}{a}$. En este caso la ecuación anterior no es aplicable y el denominador se anula. Sin embargo la ec. (3.24) se transforma en:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k b dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = bkt \quad \text{ec. (3.29)}$$

Por otra parte si $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow [B] \approx [B]_0$. En este caso las ecuaciones 3.24 y 3.28 pueden aproximarse mediante:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \approx k[A][B]_0 \equiv k'[A] \quad \text{ec. (3.30)}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-a[B]_0kt} = e^{-ak't} \quad \text{ec. (3.31)}$$

y se dice que la ecuación es de pseudo-primer orden.

Capítulo IV. Discusión

4. DISCUSIÓN

El este capítulo se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo. Para ello se dividen éstos en varios apartados, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, analizado de forma independiente los procesos químicos de oxidación, electroquímicos y sonoquímicos. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en el apartado Anexo de este trabajo.

Para el estudio de estos procesos se han utilizado diferentes magnitudes de comparación. Una de estas magnitudes es el porcentaje de retirada o eliminación del colorante, que se define como:

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{[C]_0 - [C]}{[C]_0} \times 100 \quad \text{ec. (4.1)}$$

donde:

- $[C]_0$ es la concentración inicial del colorante en disolución.
- $[C]$ es la concentración del colorante en disolución, una vez transcurrido el tiempo a estudio.

Así mismo, también se ha utilizado como magnitud de comparación los porcentajes de eliminación de COT (carbono orgánico total) y DQO (demanda química de oxígeno), definidos de igual forma que el porcentaje de eliminación de compuesto.

$$\% \text{COT} = \frac{\text{COT}^0 - \text{COT}}{\text{COT}^0} \times 100 \quad \text{ec. (4.2)}$$

donde:

- %COT: porcentaje de COT eliminado
- COT^0 : carbono orgánico total inicial.

- COT: carbono orgánico total una vez transcurrido el tiempo a estudio.

$$\% \text{ DQO} = \frac{\text{DQO}^0 - \text{DQO}}{\text{DQO}} \times 100 \quad \text{ec. (4.3)}$$

donde:

- %DQO: porcentaje DQO eliminado
- DQO^0 : demanda química de oxígeno inicial.
- DQO: demanda química de oxígeno una vez transcurrido el tiempo a estudio.

Para los procesos químicos de oxidación, y con el fin de facilitar el análisis de los resultados, éstos se dividen en dos grandes grupos: procesos químicos homogéneos y procesos químicos heterogéneos. Para todos ellos se estudiarán las magnitudes mencionadas, esto es porcentaje de eliminación del colorante y los valores de eliminación de DQO y COT expresados en %, así como la constante cinética, realizando una aproximación de pseudo-primer orden.

Para la determinación de la constante cinética de cada proceso se ha asumido, como ya se ha indicado con anterioridad, una cinética de primer orden con respecto a la concentración de colorante. De esta forma, operando con el balance de materia para la especie A (en este trabajo la especie A es cada uno de los colorantes empleados: Tartracina y Azul Patentado V), se obtiene que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad \text{ec. (4.4)}$$

donde:

- C_A : concentración de colorante

- k : constante cinética

Separando variables e integrando, se obtiene la ec. (4.5), que permite calcular la constante cinética de pseudo-primer orden del proceso:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k \cdot t \quad \text{ec. (4.5)}$$

donde C_{A0} es la concentración inicial de colorante.

Así, la constante cinética global de cada proceso (k) puede considerarse suma de las diferentes contribuciones de los procesos que forman parte del mismo, que para este trabajo se escribe de la siguiente forma:

$$k = k_{O_3} + k_{UV} + k_R \quad \text{ec. (4.6)}$$

donde:

- k_{O_3} , haría referencia a la posible contribución de la ozonización del compuesto. Es decir al ataque electrofílico de la molécula de ozono.
- k_{UV} , se refiere a la posible fotólisis directa del compuesto en contacto con la radiación UV.
- k_R , se refiere a la contribución radicalaria (principalmente por radicales $\bullet OH$) en el proceso global de oxidación.

Representando $\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ frente al tiempo (ec. 4.5) se obtiene una línea recta cuyo ajuste proporciona el valor de la pendiente de la gráfica que corresponde a la constante cinética global de cada proceso.

Por otra parte, otra de las variables utilizadas en este estudio es el estado de oxidación del carbono orgánico remanente en disolución ϵ_c definido tal y como se muestra en la ec. (4.7).

$$\varepsilon_c = 4 - 4 \frac{DQO^0/32}{COT^0/12} \quad \text{ec. (4.7)}$$

Es de gran importancia conocer el estado de oxidación del carbono remanente en la disolución. Este parámetro dará idea de hasta dónde se ha progresado en el proceso de mineralización del carbono remanente en disolución. Como ya se puede intuir, el estado máximo de oxidación es $\varepsilon_c = +4$ que correspondería a una mineralización total hasta CO_2 .

Los valores iniciales del estado de oxidación del carbono orgánico así como los valores, también iniciales, de COT y DQO para ambos colorantes se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados iniciales de COT, DQO y ε_c para una concentración inicial de colorante de 10^{-4} M.

	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	ε_c
Tartracina	15,5	45,4	-0,4
Azul Patentado V	27,5	68,9	0,3

A continuación se procede al análisis y discusión de los resultados obtenidos para cada uno de los procesos a los que han sido sometidos los dos colorantes, Tartracina y Azul Patentado V.

4.1. PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN

Las curvas de eliminación de los dos colorantes analizados en este trabajo mediante los diferentes procesos químicos homogéneos se muestran en la Gráfica 4.1 para Tartracina y en la Gráfica 4.2 para Azul Patentado V.

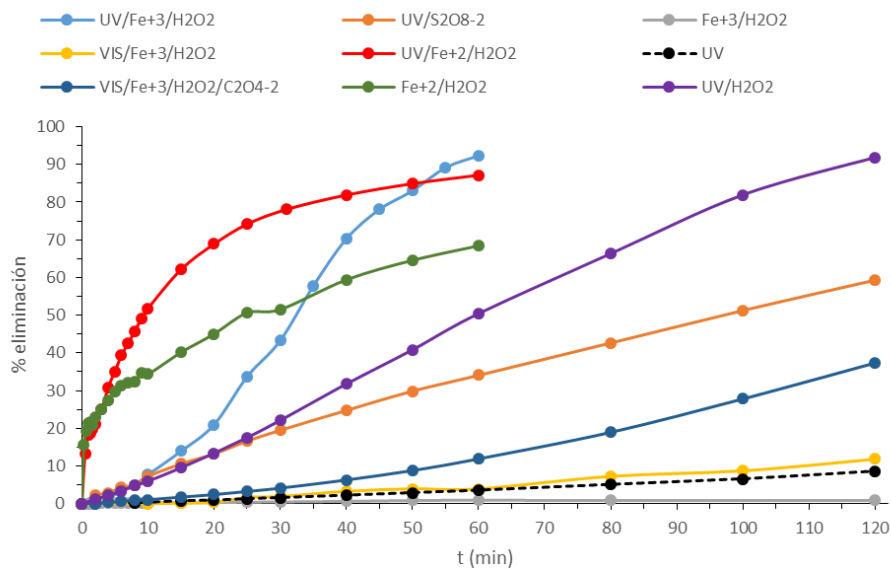
Tal y como se muestra en dichas gráficas, ambos colorantes presentan tendencias similares obteniéndose valores de porcentaje de eliminación superiores para Tartracina que para Azul Patentado V.

Por otra parte, los mayores porcentajes de eliminación de colorante en ambos casos se obtienen para los procesos fotocatalizados con luz UV.

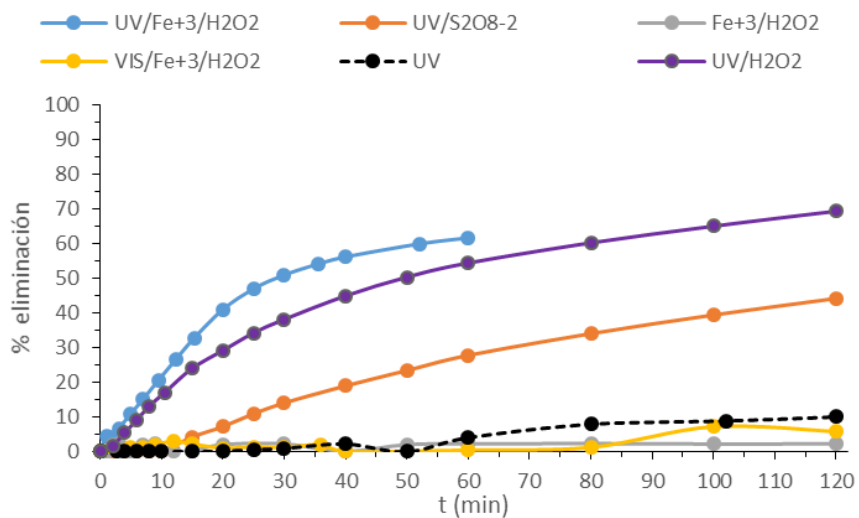
La oxidación de los compuestos en los procesos: UV, VIS/Fe³⁺/H₂O₂ y Fe³⁺/H₂O₂ es prácticamente inexistente, no superando en ninguno de los casos el 12 % de eliminación tras dos horas de experimentación. Estos resultados corroboran los alcanzados por Elmorsi y col. (2010), Lizama y col. (2002) y Guimaraes y col. (2012), quienes verifican que la fotólisis con luz UV sobre el colorante de tipo azo RB-19 apenas produce degradación del mismo.

Para Tartracina, el hecho de que el proceso Foto-Fenton con luz visible sea mucho menos efectivo que con luz UV fue resuelto, en parte, con la adición del anión oxalato. Esto se debe a que el ion ferrioxalato tiene mayor coeficiente de absorción para longitudes de onda mayores generando radicales hidroxilo con un alto rendimiento cuántico (Domínguez y col., 2005). A pesar de esto, no se llegan a alcanzar los valores obtenidos para el mismo sistema empleando luz UV (UV/Fe³⁺/H₂O₂).

De los procesos fotocatalíticos con luz UV estudiados el que presenta una eficiencia menor es UV/S₂O₈²⁻, no llegando para ninguno de los colorantes al 60% de eliminación de compuesto.



Gráfica 4.1. % eliminación de Tartracina para procesos químicos homogéneos de oxidación.



Gráfica 4.2. % eliminación de Azul Patentado V para procesos químicos homogéneos de oxidación.

Por otra parte, en las Tablas 4.2 y 4.3 se muestran los resultados obtenidos para la constante cinética global (k) y constante radicalaria (k_R) de cada una de las reacciones, calculada de acuerdo a las ecuaciones 4.6 y 4.7, así como los porcentajes de eliminación transcurridos 30 y 60 minutos de reacción.

Como puede observarse (Tabla 4.2 y Tabla 4.3), la reacción transcurre en la mayoría de estos sistemas mediante vía de oxidación radicalaria. Incluso para sistemas que utilizan radiación UV, la reacción de fotólisis directa del compuesto supone una pequeña parte de la reacción global produciéndose ésta fundamentalmente mediante vía radicalaria, y dando origen así a los denominados procesos de oxidación avanzada (POAs).

Tabla 4.2. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X_{30} y X_{60}) para Tartracina mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	$k \cdot 100$ (min^{-1})	$k_R \cdot 100$ (min^{-1})	$X_{30}(\%)$	$X_{60}(\%)$
UV/ Fe^{2+} / H_2O_2	7,1±0,1	7,0±0,1	78,1	87,2
Fe^{2+} / H_2O_2	3,7±0,2	3,7±0,2	51,5	68,4
UV/ Fe^{3+} / H_2O_2	2,12±0,09	2,04±0,09	43,2	92,3
UV/ H_2O_2	1,27±0,07	1,19±0,07	22,1	50,4
UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,84±0,02	0,76±0,02	19,5	34,1
VIS/ Fe^{3+} / H_2O_2 / $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,33±0,02	0,33±0,02	4,2	11,9
VIS/ Fe^{3+} / H_2O_2	0,116±0,004	0,116±0,004	1,9	4,0
UV	0,081±0,002		1,6	3,6
Fe^{3+} / H_2O_2	0,017±0,002	0,017±0,002	0,5	0,9

Tabla 4.3. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X_{30} y X_{60}) para Azul Patentado V mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	$k \cdot 100$ (min^{-1})	$k_R \cdot 100$ (min^{-1})	$X_{30}(\%)$	$X_{60}(\%)$
UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	3,2±0,4	3,1±0,4	51,0	61,7
UV/ H_2O_2	1,69±0,06	1,59±0,06	38,2	54,4
UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,57±0,02	0,47±0,03	14,0	27,8
UV	0,104±0,005		1,0	4,0
VIS/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,075±0,003	0,075±0,003	1,2	1,3
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,009±0,006	0,009±0,006	2,2	2,2

A la vista de los resultados para la constante cinética y los porcentajes de eliminación expuestos en las tablas anteriores, ambos colorantes presentan tendencias son muy similares, siendo los tratamientos fotocatalíticos con luz UV los que producen una degradación mucho más rápida que el proceso fotocatalítico con luz visible (VIS).

Por otro lado, al comparar los procesos realizados con reactivo Fenton para ambos colorantes, se tiene que los procesos más lentos y menos eficientes se obtienen mediante el empleo del reactivo Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Así mismo, el empleo de luz visible en estos procesos con reactivo Fenton, no mejora en gran medida ni la velocidad del proceso ni el porcentaje de eliminación. Si bien, para Tartracina solamente en el caso en que se añade oxalato se obtienen mejores resultados del porcentaje de eliminación de este colorante. Esto se debe, tal y como ha sido señalado con anterioridad, a que el ion oxalato compleja al Fe^{3+} en disolución formando un complejo que absorbe radiación en el espectro visible ($\lambda > 300 \text{ nm}$). Este hecho explicaría la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ en esta región del espectro, y todas las aplicaciones posibles de este sistema en el aprovechamiento de energía solar. También, para este

colorante, las mayores velocidades de reacción se obtienen al combinar los reactivos Fenton y Fenton-like con luz UV.

Estas ventajas encontradas en este estudio del efecto combinado del reactivo Fenton con radiación UV han sido demostradas previamente con diferentes compuestos (Kim y Vogelpohl, 1998; Ruppert y col., 1994). De igual forma, se ha demostrado que la radiación UV acelera la reacción $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ mejorando las ratios de degradación de contaminantes, tales como pesticidas, colorantes (Herrera y col., 1999), clorofenoles, compuestos nitrogenados, etc.

La comparación entre los procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) realizada para Tartracina muestra que prácticamente no existe degradación de compuesto en las condiciones estudiadas mediante Fenton-like. Durante la reacción Fenton o Fenton-like, la descomposición del colorante es causada mediante radicales hidroxilo e hidroperóxido. Se sabe que los radicales hidroperóxido tienen una menor capacidad de oxidación que los radicales hidroxilo (Malika y Sahab, 2003). Así, durante la reacción Fenton, los iones ferrosos pueden reaccionar rápidamente con H_2O_2 para producir radicales hidroxilo e iones férricos (reacción 1.43) ($k= 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Neyens y Baeyens, 2003), los cuales se reducen por el colorante a iones ferrosos de nuevo. Mientras tanto, los iones férricos también pueden reaccionar con H_2O_2 , produciendo radicales hidroperóxido, causando un segundo proceso de descomposición para el colorante. En la reacción Fenton-like, los iones férricos reaccionan con H_2O_2 para producir iones ferrosos a ritmo muy lento ($k= 0,001-0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Neyens y Baeyens, 2003); por lo que pocos iones ferrosos se pueden formar y por lo tanto inducir la reacción Fenton.

Varias investigaciones con compuestos orgánicos demuestran que la degradación inicial es más rápida con reactivo Fenton que con Fenton-like debido a la inmediata formación de radicales hidróxido en el caso del

reactivo Fenton (Ince y Tezcanli, 1999; Gallard y De Laat, 2000; Wang, 2008). Este hecho queda de manifiesto en los valores de la constante cinética, siendo ésta para el proceso mediado por el reactivo Fenton de $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ mientras que para el proceso mediado por el reactivo Fenton-like es de $0,017 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Este hecho también se corrobora al comparar los procesos foto Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) y foto Fenton-like (UV/Fe³⁺/H₂O₂) para Tartracina. Así, queda de manifiesto que, a pesar de que el porcentaje de eliminación de colorante final es aproximadamente el mismo, el proceso foto-Fenton lo hace con una mayor rapidez.

Estudios previos realizados para Tartracina para el proceso UV/H₂O₂ (Oancea y Meltzer, 2014) muestran la dependencia de la ratio de las concentraciones de colorante y de peróxido de hidrógeno con la constante cinética y el porcentaje de eliminación de colorante, siendo la ratio [colorante]:[H₂O₂] de 1:40 la que produce mejores valores de ambos tras 180 minutos de tratamiento ($k=4,746 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y eliminación del 97%). Sin embargo es necesario resaltar que en este trabajo utilizando una razón de 1:5, se han obtenido resultados muy próximos a los conseguidos por estos autores para una razón de 1:10 ($k=1,482 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y 60% de eliminación tras 180 min) siendo también menor el tiempo de reacción; este hecho es particularmente interesante ya que reduciría los costes del proceso al disminuir la concentración de H₂O₂.

El proceso que muestra una mayor velocidad de reacción para Tartracina y Azul Patentado V es el foto-Fenton (UV/Feⁿ⁺/H₂O₂).

Los procesos, ordenados de menor a mayor velocidad de reacción para Tartracina son: Fe³⁺/H₂O₂ \approx UV \approx VIS/Fe³⁺/H₂O₂ < VIS/Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄⁻² < UV/S₂O₈⁻² < UV/H₂O₂ < UV/Fe³⁺/H₂O₂ < UV/Fe²⁺/H₂O₂.

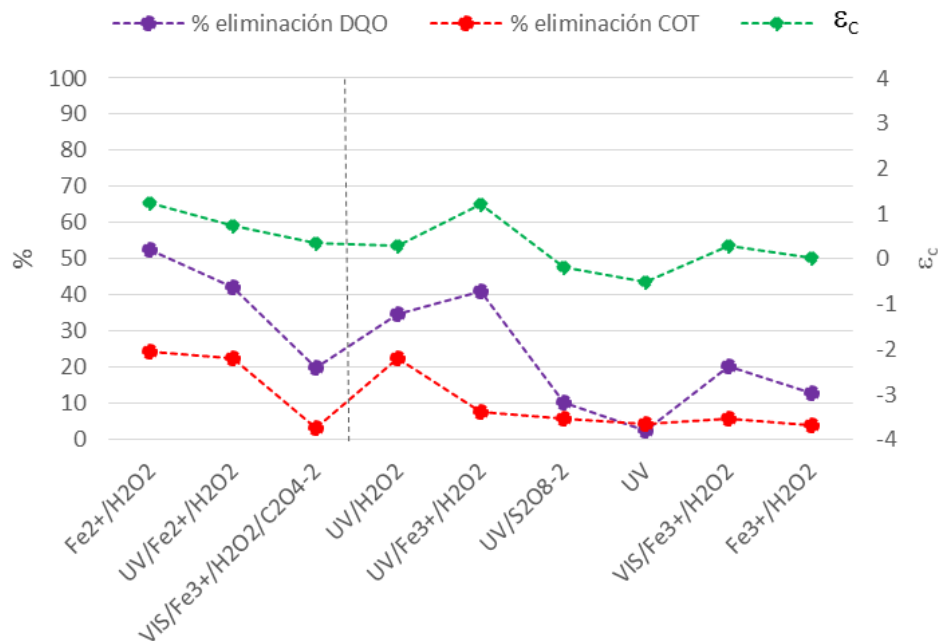
Los procesos, ordenados de menor a mayor velocidad de reacción para Azul Patentado V son: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{VIS}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{UV} < \text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2} < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Los resultados obtenidos para la eliminación de COT y DQO expresada en % (%COT, %DQO), así como el estado de oxidación del carbono orgánico se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. Por otra parte en las Gráficas 4.3 y 4.4 se muestra una comparativa de estos valores, donde la línea discontinua separa los procesos que son comunes y no comunes en ambos colorantes.

Tal y como se pone de manifiesto en dichas gráficas y tablas, y tal y como se esperaba teniendo en cuenta los resultados presentados con anterioridad, se tiene que los procesos más eficientes desde el punto de vista de eliminación de materia orgánica son los procesos fotocatalíticos con luz UV y peróxido de hidrógeno y reactivo Fenton.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos para porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	% COT	% DQO	ϵ_c
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	24,5	52,7	1,25
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	22,3	34,8	0,3
$\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	22,3	42,3	0,7
$\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	7,8	41,2	0,8
$\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	5,8	10,4	-0,2
$\text{VIS}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	5,8	20,3	0,3
UV	4,5	2,4	-0,5
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	3,9	12,3	0,01
$\text{VIS}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	3,2	19,8	0,4

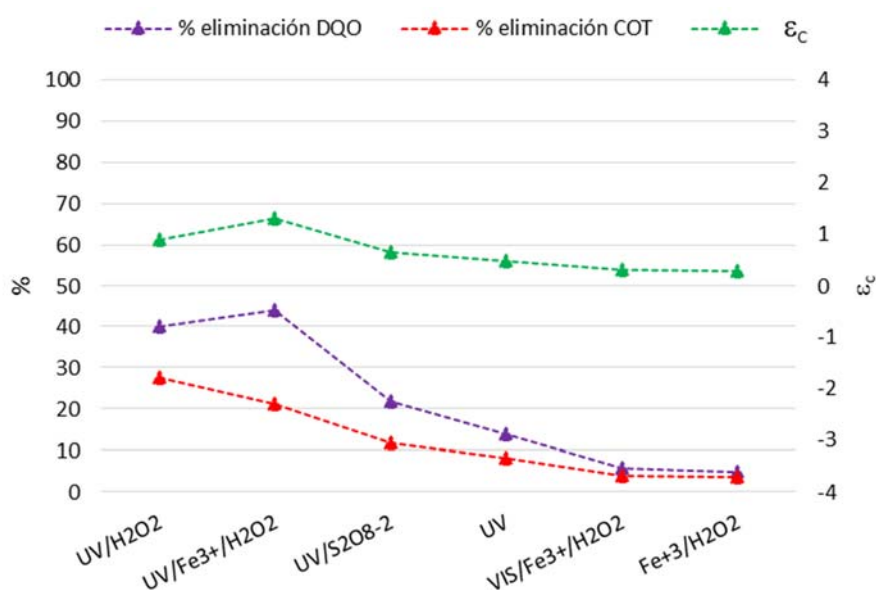


Gráfica 4.3. Porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

Para Tartracina se obtienen resultados similares para el proceso UV/H₂O₂. Sin embargo, los mayores valores de eliminación de COT se obtienen también para los procesos UV/Fe²⁺/H₂O₂ y Fe²⁺/H₂O₂, siendo notable la diferencia con el sistema que utiliza Fe³⁺. Esto es debido a que, tal y como se ha mostrado anteriormente, los procesos mediados con Fe²⁺ son más rápidos que los mediados por Fe³⁺ por lo que implicaría una mayor mineralización de la materia orgánica. Por otra parte para estos dos procesos que utilizan Fe²⁺ los porcentajes de eliminación de DQO son superiores al 40 % siendo también notorio el cambio en el estado de oxidación del carbono orgánico situándose en valores comprendidos entre +0,7 y +1,25. Los procesos Fe³⁺/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ obtienen los menores valores de porcentajes de eliminación de COT (inferiores al 6%) y de eliminación de DQO (inferiores al 10%).

Tabla 4.5. Resultados obtenidos para porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Azul Patentado V mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	% COT	% DQO	ϵ_c
UV/H ₂ O ₂	27,5	40,1	0,9
UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	21,4	43,9	1,3
UV/S ₂ O ₈ ⁻²	11,9	21,8	0,7
UV	8,3	14,1	0,5
VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	3,9	5,8	0,3
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	3,6	4,9	0,3



Gráfica 4.4. Porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Azul Patentado V mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

Para Azul Patentado V (Tabla 4.5 y Gráfica 4.4) los procesos que obtienen una mayor oxidación de la materia son UV/H₂O₂ y UV/Fe³⁺/H₂O₂ con valores de eliminación de DQO del 40,1 % y 43,9 % respectivamente. Como era de esperar, los valores obtenidos de mineralización (medidos en porcentaje de eliminación de COT) son inferiores, siendo éstos del 27,5 % y 21,4 %, respectivamente. Por otra parte para estos dos procesos se

obtienen valores de estado de oxidación del carbono orgánico residual elevados, entre +1 y +1,5.

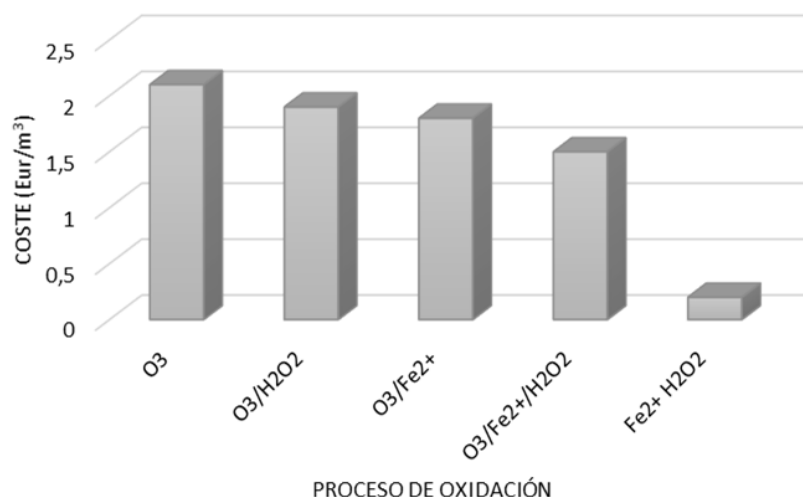
Con respecto al estado de oxidación del carbono remanente en disolución y como puede observarse en las Tablas 4.4 y 4.5, los estados de oxidación más elevados y por tanto más positivos corresponden para los sistemas ternarios UV/Feⁿ⁺/H₂O₂ para ambos colorantes y para el sistema binario Fe²⁺/H₂O₂. Un estado de oxidación entre +1 y +1,5 lleva a pensar en intermedios de oxidación tipo aldehído, cetona o incluso alcohol.

4.1.1. PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DEL REACTIVO FENTON

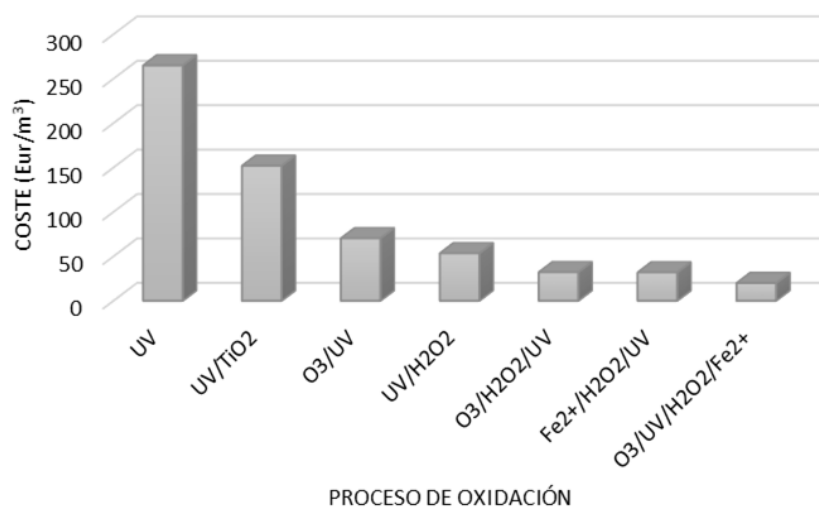
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección anterior con respecto a los niveles de degradación y mineralización alcanzados por los diferentes sistemas, puede concluirse que desde el punto de vista de la eficiencia, el sistema Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) es uno de los procesos de oxidación más convenientes para llevar a cabo la oxidación de estos colorantes. Por otra parte, después de realizar una revisión bibliográfica sobre la economía de los diferentes procesos de oxidación (Bauer y Fallmann, 1997; Merz y Gaia, 1989 y Beltrán de Heredia y col., 2002), en las Gráficas 4.5 y 4.6 se exponen los costes de operación de diferentes procesos en el tratamiento de 1m³ de disolución de ácido p-hidroxibenzoico. El tiempo de operación fue siempre el necesario para conseguir un nivel de eliminación del 90 % para una disolución inicial de 100 ppm de dicho compuesto.

Como puede observarse existen dos escalas muy diferentes de costes de operación. Los procesos que no utilizan radiación UV (Gráfica 4.5) y los procesos que sí la utilizan (Gráfica 4.6). Mientras en los primeros dichos

costes para el sistema Fenton se mueven en el rango desde 0,2 hasta 2,1 €/m³, en el segundo bloque, que utiliza dicha radiación, los costes llegan hasta los 265€/m³ para el caso en que únicamente se emplea radiación UV.



Gráfica 4.5. Estimación de los costes para los procesos de oxidación en que no interviene radiación UV (Beltrán de Heredia y col., 2002).



Gráfica 4.6. Estimación de los costes para los procesos de oxidación en que interviene radiación UV (Beltrán de Heredia y col., 2002).

Teniendo en cuenta estas observaciones realizadas en cuanto a los costes económicos y según los resultados óptimos obtenidos en el apartado

anterior, se decide llevar a cabo un estudio más profundo (mediante un diseño de experimentos) del sistema Fenton.

Hay que señalar que la realización de dicho estudio para Azul Patentado V ha sido inviable debido al cambio de color que sufre este colorante con las variaciones de pH, lo que dificulta en gran medida su determinación mediante espectrometría UV-VIS. Así, este colorante en disolución acuosa, varía su color de un profundo azul en medio básico a un color amarillo-naranja en condiciones ácidas (Yoe y Boyd, 1939). Además su color también es potencial redox-dependiente lo que complica aún más el análisis. Por tanto, en este apartado se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos para la eliminación de Tartracina mediante reactivo Fenton y Fenton-like.

Con el propósito de establecer la influencia de las variables de operación sobre el proceso de oxidación, así como las posibles interacciones existentes entre ellas, y determinar un óptimo dentro de los límites de estudio, se llevó a cabo un diseño estadístico de experimentos. La eliminación del colorante (% eliminación), la eliminación de carbono orgánico total (% eliminación COT) y la eliminación de demanda química de oxígeno (% eliminación DQO) fueron elegidas como variables objetivo, ya que su optimización es la que resulta más interesante. Así mismo las variables de estudio seleccionadas en este caso fueron: concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($[H_2O_2]$), concentración inicial de ion ferrico ($[Fe^{3+}]$), concentración inicial de ion ferroso ($[Fe^{2+}]$) y pH.

Los objetivos del diseño de experimentos fueron:

- Analizar la relación entre las variables de estudio seleccionadas: pH de la disolución y concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, ion férrico y ferroso.

- Encontrar un valor óptimo de las variables operativas que deberían proporcionar un valor máximo para cada variable objetivo.
- Determinar y examinar la superficie de respuesta y las curvas de contorno.
- Determinar las posibles interacciones entre las variables operativas.

A continuación, en la Tabla 4.6 se muestran las variables de estudio, la región de estudio (valores axiales, factoriales y central) y los valores reales de las condiciones operativas que conforman el diseño calculados a partir de la ec. (3.11).

Tabla 4.6 Valores axiales, factoriales y centrales de las variables de estudio para la oxidación de Tartracina mediante reactivo Fenton.

Variable	Axial (-2)	Factorial (-1)	Central (0)	Factorial (+1)	Axial (+2)
pH	2,00	2,8	3,5	4,3	5
[H ₂ O ₂] ₀ (M)	0,00	3,125·10 ⁻⁴	6,25·10 ⁻⁴	9,375·10 ⁻⁴	1,25·10 ⁻³
[Fe ²⁺] ₀ (M)	0,00	3,125·10 ⁻⁵	6,25·10 ⁻⁵	9,375·10 ⁻⁵	1,25·10 ⁻⁴
[Fe ³⁺] ₀ (M)	0,00	3,125·10 ⁻⁵	6,25·10 ⁻⁵	9,375·10 ⁻⁵	1,25·10 ⁻⁴

4.1.1.1. Porcentaje de eliminación de colorante como variable objetivo

FASE OSCURA

En este apartado se exponen los resultados obtenidos tras 24 horas de experimentación siendo la variable objetivo el % de eliminación de colorante. En este caso, los experimentos se realizaron en la oscuridad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

Experiencia	Valores codificados				Respuesta: % eliminación colorante
	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	
1	1	1	-1	-1	98,55
2	1	-1	-1	1	61,94
3	-1	-1	-1	-1	60,62
4	1	-1	1	-1	58,54
5	-1	1	-1	1	97,79
6	0	0	0	-2	89,82
7	0	-2	0	0	2,04
8	1	-1	1	1	58,26
9	0	0	-2	0	82,39
10	-1	-1	1	1	62,54
11	-1	1	1	-1	96,99
12	0	0	0	0	86,75
13	1	1	1	-1	96,83
14	0	0	0	0	86,81
15	-1	1	-1	-1	98,46
16	0	0	0	0	86,98
17	0	0	0	0	86,26
18	0	0	0	2	86,96
19	2	0	0	0	87,51
20	0	0	0	0	86,42
21	1	-1	-1	-1	58,99
22	1	1	-1	1	96,99
23	0	0	0	0	86,98
24	-1	-1	-1	1	60,78
25	0	0	0	0	87,74
26	0	0	0	0	87,79
27	-1	-1	1	-1	59,02
28	0	2	0	0	99,06
29	0	0	2	0	86,63
30	0	0	0	0	86,37
31	-1	1	1	1	97,19
32	0	0	0	0	86,25
33	0	0	0	0	86,58
34	0	0	0	0	86,78
35	-2	0	0	0	90,43
36	1	1	1	1	94,82

Como en todos los diseños experimentales de este tipo, el análisis de los resultados se divide en dos partes bien diferenciadas, el análisis numérico y el análisis gráfico.

✓ ANÁLISIS NUMÉRICO

El análisis numérico del diseño de experimentos consta del estudio de la varianza, la obtención del valor óptimo de la variable objetivo, la deducción de una ecuación de regresión y el análisis de sus coeficientes de correlación.

- **ANOVA univariante**

El test ANOVA univariante proporciona resultados que tienen que ver con la validación o no del modelo, según el nivel de regresión y la significatividad de las variables en el resultado final. Este análisis permite probar el efecto estadísticamente significativo de cada uno de los efectos. Para ello se analiza el parámetro *p-valor*, que es el dato más interesante junto con el r^2 ajustado. El modelo aplicado es estadísticamente válido si al menos una de las variables objeto de estudio posee un p-valor por debajo de 0,05. Si $p\text{-valor} < 0,05$, el efecto es estadísticamente significativo con una probabilidad del 95%. Si $p\text{-valor} > 0,05$, el efecto no es estadísticamente significativo. La bondad del ajuste viene dada por el valor de r^2 ajustado.

En la Tabla 4.8 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (porcentaje de eliminación). De acuerdo con estos valores mostrados en la Tabla 4.8 se puede concluir que los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95% y por lo tanto cuya variación modificaría la variable objetivo, son la concentración inicial de H_2O_2 y el cuadrado de la misma. Por lo tanto como en el diseño existen efectos estadísticamente significativos implica

que el conjunto también lo será. Esto se traduce en que el modelo utilizado para representar el comportamiento de los factores es consistente.

Tabla 4.8. Análisis de la varianza para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:pH	8,532	8,532	0,358
B:H2O2	10043	10043	0,000
C:Fe2+	0,087	0,087	0,925
D:Fe3+	0,484	0,484	0,825
AA	12,70	12,70	0,264
AB	0,247	0,247	0,874
AC	2,333	2,333	0,628
AD	1,055	1,055	0,744
BB	2577	2577	0,000
BC	0,247	0,247	0,874
BD	6,747	6,747	0,412
CC	7,523	7,523	0,387
CD	0,018	0,018	0,965
DD	7,530	7,530	0,387

$r^2 = 98,42 \%$; r^2 (ajustado) = $97,37 \%$; Error estándar = 3,109;
 Error de la media = 1,599

Así mismo, en la Tabla 4.8 quedan reflejados los valores de r^2 y r^2 (ajustado), los cuales indican la bondad de las ecuaciones ajustadas que se muestran en el siguiente apartado.

- **Ecuación de regresión y coeficientes de correlación.**

Una vez que se ha determinado por el test ANOVA que el modelo es adecuado para representar de manera eficaz la influencia de las variables

de estudio, dadas éstas en función del p-valor, es posible obtener los coeficientes del polinomio que ajusta los valores experimentales, según una ecuación equivalente al r^2 ajustado.

En la ec. (4.8) aparecen los coeficientes de ajuste para cada uno de los factores. El signo positivo o negativo señala la influencia favorable o desfavorable del efecto sobre la eliminación. Cuanto mayor sea el valor absoluto del coeficiente de regresión, mayor será la influencia del factor sobre la variable objetivo, si bien tales valores no tienen por qué ser comparativos entre sí.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ eliminación} = & 86,80 - 0,596 \cdot \text{pH} + 0,45 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - \\
 & 0,060 \cdot [\text{Fe}^{2+}] - 0,142 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 0,630 \cdot \text{pH}^2 + \\
 & 0,123 \cdot \text{pH} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,381 \cdot \text{pH} \cdot [\text{Fe}^{2+}] - \\
 & 0,256 \cdot \text{pH} \cdot [\text{Fe}^{3+}] - 8,974 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 - \\
 & 0,124 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}] - 0,649 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{3+}] - \\
 & 0,484 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 + 0,034 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 0,485 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2
 \end{aligned}
 \tag{ec. (4.8)}$$

Como puede observarse en la ecuación, la concentración inicial del H_2O_2 posee un efecto muy elevado y positivo, lo que quiere decir que a mayor concentración de peróxido de hidrógeno mayor será la eliminación alcanzada. Asimismo el valor de los coeficientes hace patente el gran peso específico que posee esta variable (comparada con otras) sobre la variable objetivo.

- **Optimización de la variable objetivo.**

En la Tabla 4.9 se indican los valores óptimos de las variables de operación. Si el valor óptimo se encuentra en uno de los vértices de la región de estudio (-2 ó +2), significa que no es posible determinar un valor óptimo para esa variable en ese intervalo. Sólo se puede hablar de la tendencia o influencia de dicha variable.

Puede observarse en la Tabla 4.9 que existe un óptimo dentro de la región de estudio para todas las variables operativas. Además para el caso de las concentraciones iniciales de Fe^{2+} y Fe^{3+} , ese óptimo se sitúa muy próximo al valor central.

Tabla 4.9. Valores codificados y reales óptimos para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
pH	-1,213	2,6
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	1,161	$9,879 \cdot 10^{-4}$ M
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	-0,057	$6,070 \cdot 10^{-5}$ M
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	-0,121	$5,869 \cdot 10^{-5}$ M

✓ ANÁLISIS GRÁFICO

El análisis gráfico de los resultados obtenidos en el diseño estadístico de experimentos se puede realizar a través de los siguientes gráficos:

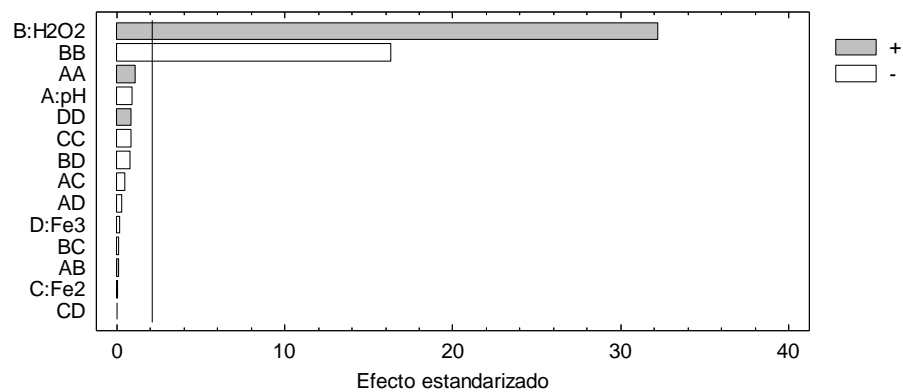
- Pareto de factores.
- Efectos principales.
- Interacciones entre variables.
- Superficie de respuesta estimada y líneas de contorno.
- Análisis de residuos.
- Valores pronosticados.

- ***Pareto o efectos estandarizados***

El llamado gráfico de Pareto o de efectos estandarizados, es una expresión gráfica de los resultados del test de ANOVA. Consiste en un gráfico de barras, una por cada factor individual, una por cada factor al cuadrado y una por cada interacción de factores. La influencia puede ser positiva (signo positivo en la ecuación de regresión) o negativa (signo

negativo en la ecuación de regresión) sobre la variable objetivo. La línea vertical marca el límite de significatividad que se corresponde con un p-valor de 0,05. Aquellos factores que la sobrepasen ejercen un efecto estadísticamente significativo sobre la variable objetivo, mientras que aquellos que no sobrepasan no se pueden considerar que sean influyentes al 95 % de confianza. El grado de influencia sobre la variable objetivo es proporcional a la longitud de la barra.

En la Gráfica 4.7, donde se recoge el gráfico de Pareto para la fase oscura, se puede observar cuáles son los efectos estadísticamente significativos, el grado de influencia de los mismos y la influencia positiva o negativa sobre la variable objetivo. Tal y como se desprendía del análisis numérico, la concentración de peróxido de hidrógeno, así como el cuadrado de la misma son las variables que ejercen un efecto estadísticamente significativo, teniendo una influencia sobre la variable de estudio positiva y negativa respectivamente.

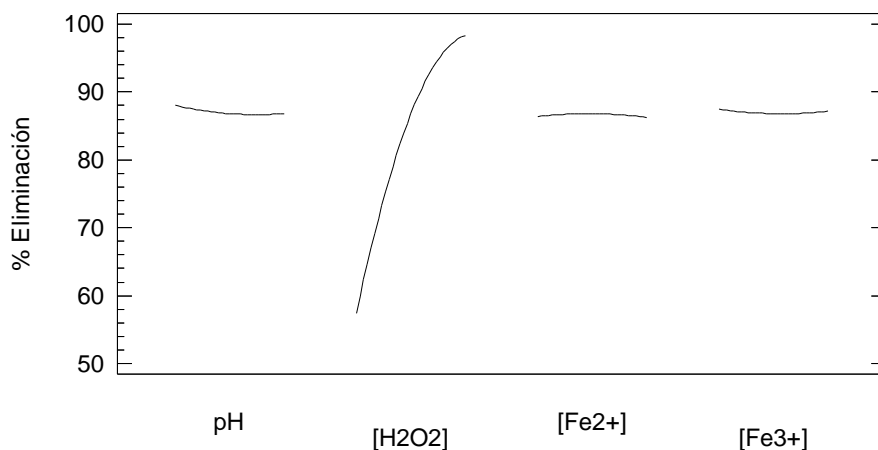


Gráfica 4.7. Gráfico de Pareto estandarizado para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

- **Efectos principales**

En los gráficos de efectos principales (Gráfica 4.8) se puede comparar la influencia de las diferentes variables de operación sobre la variable

objetivo. La gráfica representa la respuesta final del sistema si sólo se modificase el valor de una de las variables manteniendo constantes las otras tres en su valor central. De este modo se puede apreciar gráficamente cuál de las variables implicadas en el proceso influye de un modo más intenso sobre la respuesta.



Gráfica 4.8. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

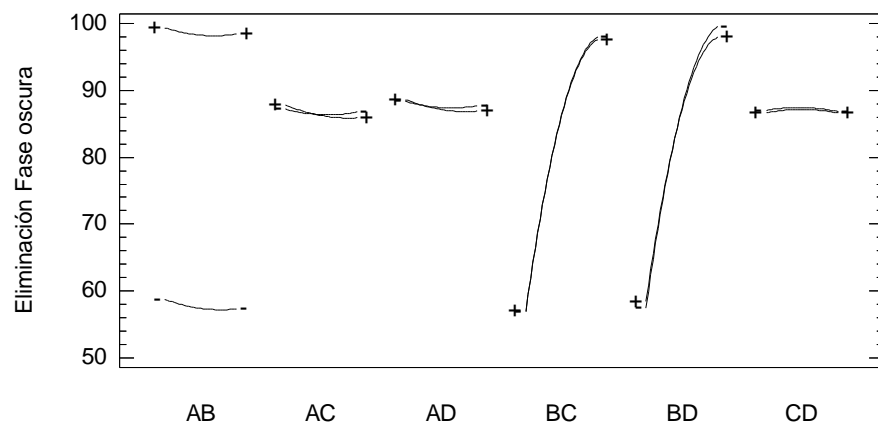
En la Gráfica 4.8 se observa que la concentración de H₂O₂ tiene un efecto positivo y muy intenso sobre la eliminación. Se puede intuir que influye de forma favorable hasta un cierto valor de concentración a partir del cual presenta un efecto inhibitor de los radicales •OH. Estos radicales pueden desactivarse a concentraciones elevadas de H₂O₂ y formar radicales hidroperóxidos, los cuales tienen un potencial de oxidación inferior a los radicales •OH (Reacción (1.46)) o regenerar H₂O₂ (Reacción (4.1)).



El resto de variables de trabajo, tal como se podía prever por los resultados del análisis numérico y del gráfico de Pareto, ejercen un efecto muy limitado sobre la variable objetivo.

- **Interacción entre las variables**

La Gráfica 4.9 muestra la interacción entre las variables estudiadas. Las curvas representan la evolución del porcentaje de eliminación del colorante mediante la variación de una variable manteniendo una segunda en los extremos del diseño, es decir, con su valor igual a +2,0 (valor máximo) e igual a -2,0 (valor mínimo), y las otras dos variables se mantienen constantes en su valor central. Si las curvas de un par de variables son paralelas, la modificación de una de las variables no afecta a la otra. Por el contrario, si dos líneas se cruzan la interacción es evidente. También se puede encontrar una situación intermedia, donde no se observe claramente ningún comportamiento de los nombrados anteriormente.



Gráfica 4.9. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

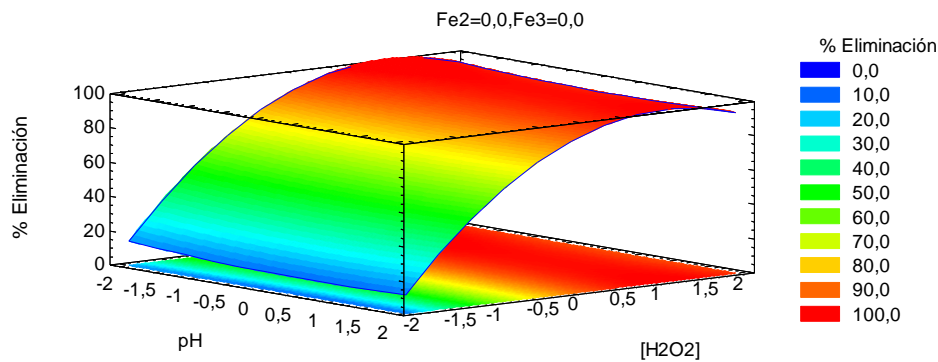
Se puede observar que existen interacciones muy pequeñas para pH y Fe^{2+} y para pH y Fe^{3+} .

- **Superficie de respuesta y curvas de contorno**

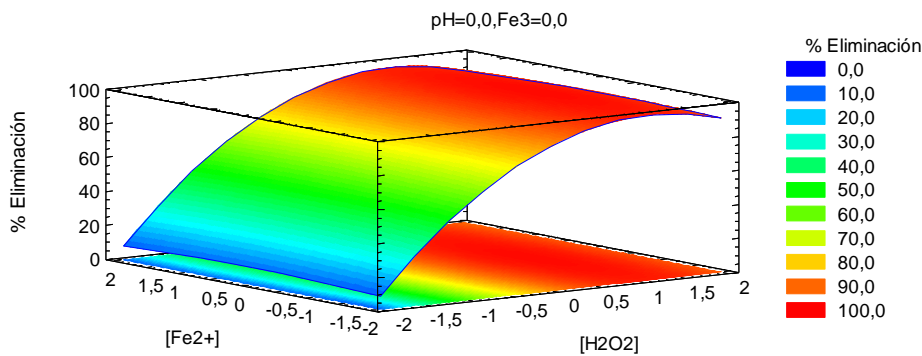
A partir del ajuste de regresión múltiple entre el porcentaje de eliminación y cada una de las variables de estudio (ec. 4.8), puede

dibujarse la superficie de respuesta, que es el gráfico más importante de todos los estudiados. Éste aporta datos en dos líneas diferentes: la estimación concreta del óptimo y la influencia diferencial de cada factor de estudio. Se puede apreciar, desde su evaluación cualitativa, cómo es el comportamiento de todo el sistema, la forma de la función, qué factores son más influyentes que otros y en qué regiones del espacio estudiado esta influencia se ve incrementada o disminuida.

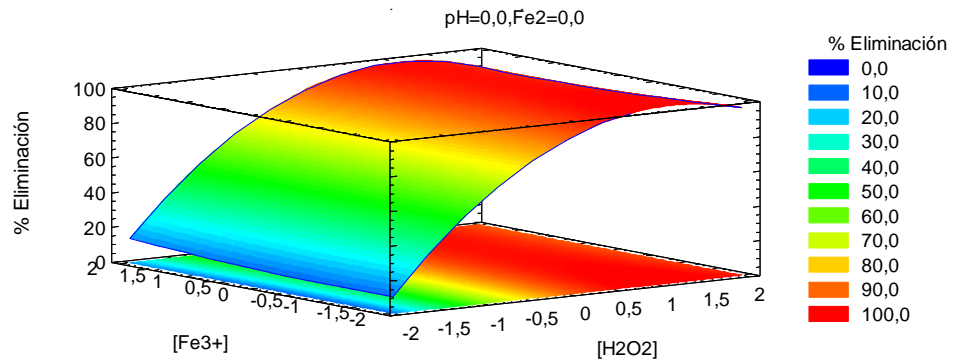
En las Gráficas 4.10 a 4.12 están representadas las superficies de respuesta y curvas de nivel de las funciones correspondientes a la eliminación de la Tartracina en fase oscura.



Gráfica 4.10. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.



Gráfica 4.11. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

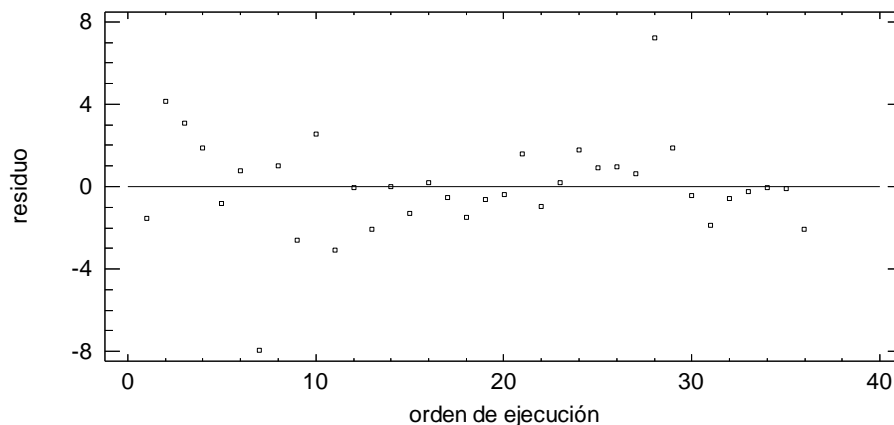


Gráfica 4.12. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

Como puede observarse en las Gráficas 4.10 a 4.12, las superficies de respuesta son convexas dentro de la región de estudio. Como se ha comentado en apartados anteriores, se refleja en todas las gráficas un comportamiento semejante, aumentando la eliminación de Tartracina a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno. Por el contrario, la influencia de las concentraciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y del pH es muy escasa.

- **Análisis de residuos**

A continuación se muestran los gráficos de los residuos. En este tipo de gráfico se representa para cada ensayo, la diferencia entre la eliminación real y la calculada mediante la ecuación de regresión correspondiente (ec. 4.8). Esta diferencia se denomina “residuo” y se representa en ordenadas frente al número de ensayo, ordenado según el orden de realización del mismo. El objetivo de esta representación es, por una parte, conocer si los residuos se distribuyen aleatoriamente “a lo largo del tiempo” o por el contrario hay una evolución de los mismos debida a una variación oculta en la metodología experimental. Por otra parte, también ofrece información respecto de la bondad del ajuste de regresión, pues cuanto más próximos estén los valores de los residuos al eje cero mejor será la correlación.



Gráfica 4.13. Análisis de residuos para variable objetivo eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura.

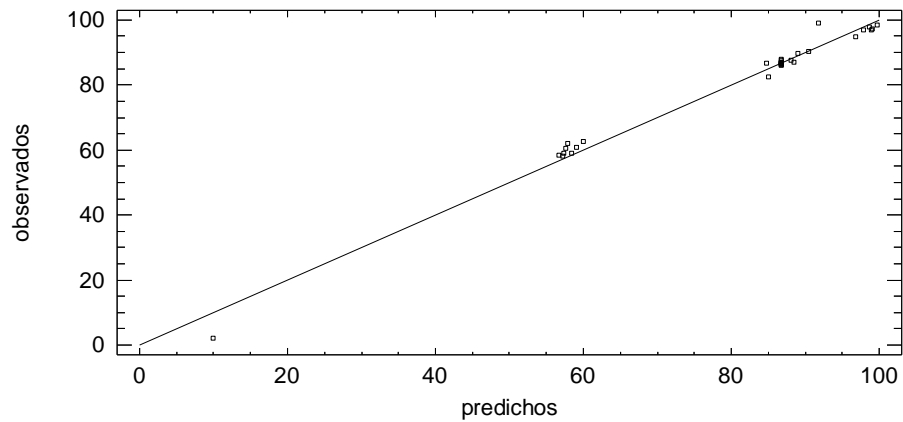
En la Gráfica 4.13 se observa que los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente a ambos lados del eje (valores positivos y negativos). Se puede ver que no hay una tendencia de los residuos con el orden de ensayo, y por lo tanto el orden no va a influir en los resultados. La diferencia entre los experimentales y reales es escasa, por lo que se presume que la correlación es buena.

- **Valores pronosticados**

En la Gráfica 4.14 se representa el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados. Este gráfico representa la relación existente entre la eliminación experimental y la calculada con su correspondiente ecuación de regresión (ec. 4.8). En él se puede observar la dispersión de los datos experimentales de la variable objetivo respecto a los valores calculados. Este gráfico es complementario al de análisis de residuos.

Como puede observarse en la Gráfica 4.14, los puntos representados se aproximan a la bisectriz del primer cuadrante. Por tanto puede afirmarse que hay una buena correlación entre los datos experimentales y los

calculados, lo cual verifica la bondad de las ecuaciones que proporciona el método utilizado.



Gráfica 4.14. Valores experimentales de eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase oscura observados frente a pronosticados.

FASE LUMINOSA

Siguiendo el diseño de variables que para la fase oscura (Tabla 4.6), se llevaron a cabo los diferentes experimentos con la única diferencia de que el baño termostático permanecía siempre en presencia de luz visible. Al igual que en el caso anterior la variable objetivo es el porcentaje de eliminación de colorante y el tiempo de experimentación de 24 horas.

A continuación, en la Tabla 4.10, se exponen los datos principales del diseño de experimentos.

✓ ANÁLISIS NUMÉRICO

- **ANOVA univariante**

En la Tabla 4.11 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (porcentaje de eliminación).

Tabla 4.10. Eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

Experiencia	Valores codificados				Respuesta: % eliminación
	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	
1	1	1	-1	-1	98,79
2	1	-1	-1	1	62,29
3	-1	-1	-1	-1	59,67
4	1	-1	1	-1	61,20
5	-1	1	-1	1	98,79
6	0	0	0	-2	90,05
7	0	-2	0	0	0,33
8	1	-1	1	1	60,21
9	0	0	-2	0	86,98
10	-1	-1	1	1	62,54
11	-1	1	1	-1	99,33
12	0	0	0	0	88,97
13	1	1	1	-1	98,89
14	0	0	0	0	89,41
15	-1	1	-1	-1	99,23
16	0	0	0	0	86,65
17	0	0	0	0	88,36
18	0	0	0	2	88,91
19	2	0	0	0	90,74
20	0	0	0	0	85,60
21	1	-1	-1	-1	57,28
22	1	1	-1	1	98,12
23	0	0	0	0	86,70
24	-1	-1	-1	1	59,55
25	0	0	0	0	87,72
26	0	0	0	0	86,72
27	-1	-1	1	-1	63,21
28	0	2	0	0	98,67
29	0	0	2	0	87,84
30	0	0	0	0	89,44
31	-1	1	1	1	99,29
32	0	0	0	0	89,11
33	0	0	0	0	88,11
34	0	0	0	0	87,96
35	-2	0	0	0	92,61
36	1	1	1	1	98,23

Tabla 4.11. Análisis de la varianza para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:pH	4,454	4,454	0,493
B:H2O2	10475	10475	0,000
C:Fe2+	4,950	4,950	0,470
D:Fe3+	0,030	0,030	0,954
AA	31,37	31,37	0,078
AB	0,119	0,119	0,910
AC	1,612	1,612	0,679
AD	0,980	0,980	0,747
BB	2920	2920	0,000
BC	3,572	3,572	0,539
BD	1,587	1,587	0,681
CC	0,185	0,185	0,888
CD	2,356	2,356	0,617
DD	6,236	6,236	0,419

$r^2 = 98,58 \%$; r^2 (ajustado) = $97,64 \%$; Error estándar = 3,029;
Error de la media = 1,633

De acuerdo con estos valores, se puede concluir que los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, y que modificarían la variable objetivo con su variación son, al igual que en el caso de la fase oscura, la concentración inicial del H₂O₂ y el cuadrado de la misma.

- **Ecuación de regresión y coeficientes de correlación**

En la ec. (4.9) aparecen los coeficientes de regresión para cada uno de los factores. El signo positivo o negativo señala la influencia favorable o

desfavorable del efecto sobre el parámetro porcentaje de eliminación de colorante.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ eliminación} = & 87,89 - 0,430 \cdot \text{pH} + 20,89 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + \\
 & 0,454 \cdot [\text{Fe}^{2+}] - 0,035 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 0,990 \cdot \text{pH}^2 + \\
 & 0,086 \cdot \text{pH} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,317 \cdot \text{pH} \cdot [\text{Fe}^{2+}] + \\
 & 0,247 \cdot \text{pH} \cdot [\text{Fe}^{3+}] - 9,553 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 - \\
 & 0,472 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}] - 0,315 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{3+}] - \\
 & 0,076 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 - 0,383 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 0,441 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Como puede observarse en la ecuación, la concentración inicial de H_2O_2 y la concentración inicial de Fe^{2+} tienen un efecto positivo sobre la eliminación de Tartracina. Al aumentar la concentración de H_2O_2 aumenta la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ los cuales son los verdaderos oxidantes de los compuestos orgánicos. Un aumento de la concentración del ion Fe^{2+} acelera las reacciones de oxidación ya que actúa como catalizador (reacción 1.43).

- **Optimización de la variable objetivo.**

Los valores óptimos codificados y reales para cada variable operativa se indican en la Tabla 4.12. En esta tabla se observa que existen valores óptimos dentro de la región de estudio para todas las variables.

Tabla 4.12. Valores codificados y reales óptimos para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

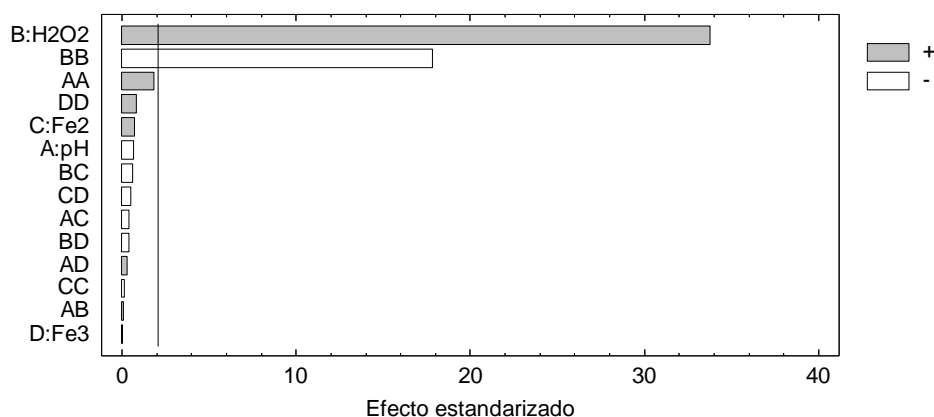
Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
pH	-0,674	3
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	1,095	$1,095 \cdot 10^{-4}$ M
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	0,200	$6,876 \cdot 10^{-5}$ M
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	0,036	$6,365 \cdot 10^{-5}$ M

✓ **ANÁLISIS GRÁFICO**

A continuación se muestran los gráficos obtenidos en el diseño de experimentos.

- **Pareto o efectos estandarizados.**

En la Gráfica 4.15 se muestra el gráfico de Pareto estandarizado, tomando el parámetro porcentaje de eliminación en fase luminosa como variable respuesta.

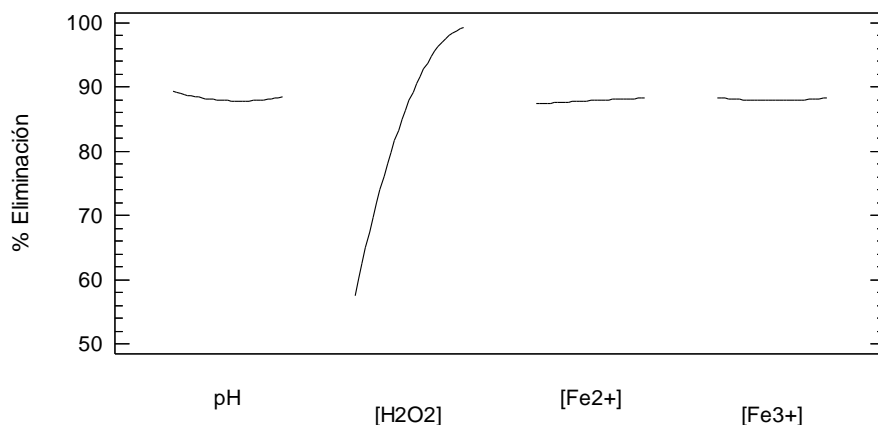


Gráfica 4.15. Gráfico de Pareto estandarizado para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

Como se puede apreciar en la Gráfica 4.15, la concentración inicial de H₂O₂ así como el cuadrado de la misma son las variables más influyentes y significativas, siendo esta influencia positiva y negativa, respectivamente, sobre la variable respuesta.

- **Efectos principales**

En la Gráfica 4.16 se recogen las curvas que representan la respuesta final si sólo se modificase el valor de una de las variables. Así se puede apreciar cuál de las variables implicadas en el proceso ejerce un mayor efecto sobre la respuesta.

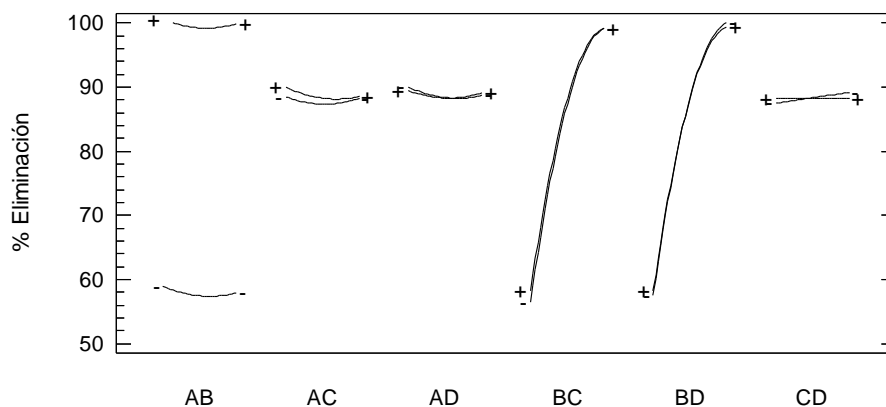


Gráfica 4.16. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

Como se aprecia claramente en el gráfico de efectos principales, la concentración inicial de H₂O₂ tiene un efecto positivo y es con diferencia el parámetro más influyente sobre la variable respuesta. Los demás parámetros influyen muy poco en el sistema.

- **Interacción entre las variables**

La interacción entre las variables de estudio se recoge en la Gráfica 4.17.

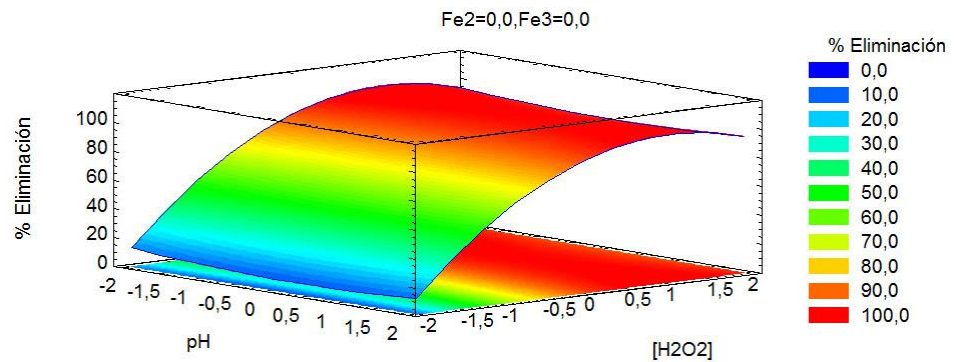


Gráfica 4.17. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

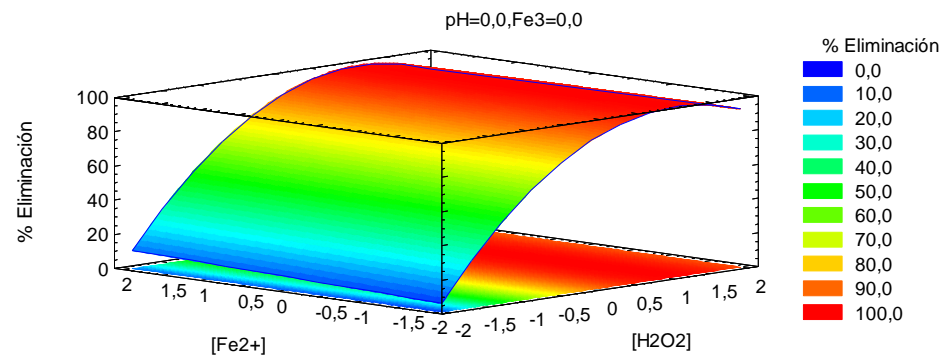
Tal y como se muestra en la gráfica anterior, las interacciones que se observan son entre las variables pH - Fe^{3+} y Fe^{2+} - Fe^{3+} y se aprecia una tendencia hacia la interacción entre las variables pH - Fe^{2+} . El resto de interacciones entre variables es inexistente lo que indica que la variación de una de estas variables no afectaría de forma significativa a la otra.

• **Superficie de respuesta y curvas de contorno**

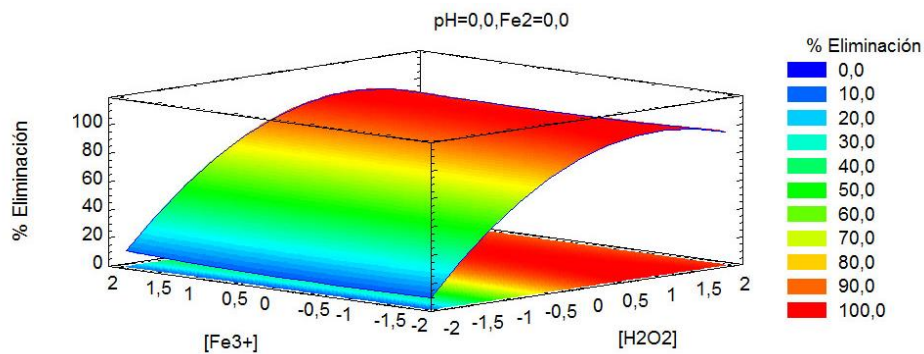
A partir del ajuste de regresión múltiple, entre el parámetro porcentaje de eliminación y cada una de las variables de estudio, puede dibujarse la superficie de respuesta (Gráficas 4.18-4.20).



Gráfica 4.18. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.



Gráfica 4.19. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.



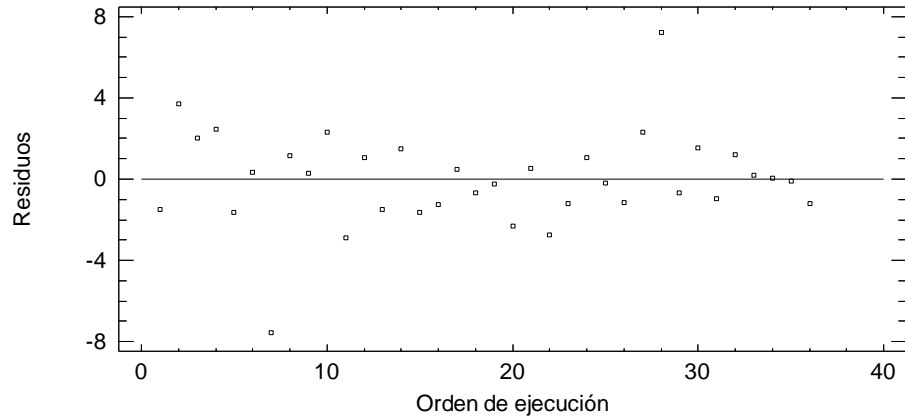
Gráfica 4.20. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

Como puede observarse de las Gráficas 4.18-4.20, las superficies de respuesta son convexas dentro de la región de estudio. Como en la fase oscura, se refleja en todas las figuras un comportamiento semejante, aumentando la eliminación de Tartracina a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un máximo, donde un aumento de este parámetro sería perjudicial para el proceso. Como ya se ha comentado, ello es debido al efecto de desactivación de los radicales $\bullet\text{OH}$.

- **Análisis de residuos**

Se representa la diferencia entre el porcentaje de eliminación experimental y porcentaje de eliminación calculado mediante la ecuación de regresión para todos los experimentos (Gráfica 4.21).

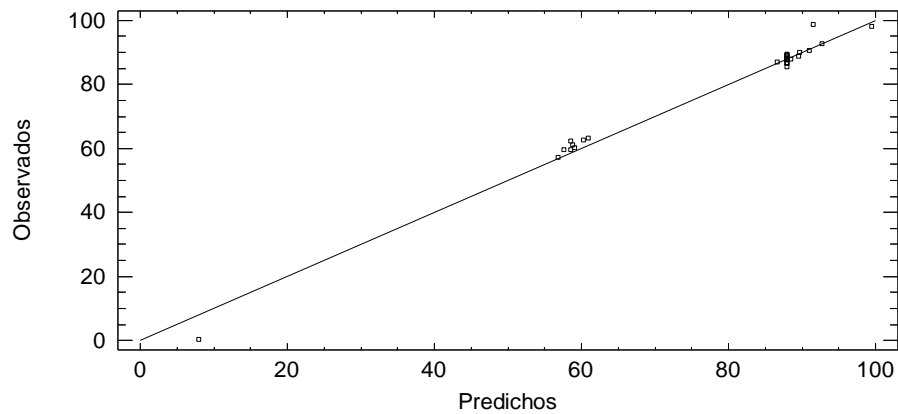
En la Gráfica 4.21 se observa que los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente y además a ambos lados del eje (valores positivos y negativos). Se puede ver que no hay una tendencia de los residuos con el orden de ensayo. La asignación al azar del diseño es totalmente funcional y no se observa acumulación de error experimental.



Gráfica 4.21. Análisis de residuos para la eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa.

- **Valores pronosticados**

En la Gráfica 4.22 se ha representado el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados. Este gráfico representa la relación existente entre el parámetro porcentaje de eliminación experimental y calculado a partir de la correspondiente ecuación (ec. 4.9). En él se puede apreciar que la dispersión de los datos experimentales de la variable objetivo respecto a los valores calculados es mínima.



Gráfica 4.22. Valores experimentales de eliminación de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton en fase luminosa observados frente a los pronosticados.

Como puede observarse en la figura, la mayoría de los puntos representados se aproximan a la bisectriz del primer cuadrante, por lo que la correlación entre los datos experimentales y los calculados es buena. Esto verifica la bondad del ajuste que proporciona el método.

SIGNIFICADO FÍSICO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El objetivo de este apartado no es ni mucho menos cuestionar los resultados obtenidos del análisis estadístico anterior. Los criterios estadísticos de robustez del método ya han quedado suficientemente demostrados en la sección anterior, y los resultados estadísticos obtenidos son los ya expuestos. En este apartado se intentará explicar y justificar los resultados experimentales del estudio, comparándolos, cuando sea posible, con otros previamente publicados.

Existen diversas investigaciones acerca de la influencia de las variables operacionales tratadas en este estudio sobre la eficacia de degradación de diferentes contaminantes. Por ejemplo, en un estudio centrado en la degradación del colorante naranja de metilo mediante reactivo Fenton (Saldaña y col., 2014), se aplicó un diseño de experimentos para obtener la relación óptima de $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ y así alcanzar la mayor degradación de dicho colorante. La concentración del colorante se estableció en 115 mg/L, y el tiempo de tratamiento de 27 min. La eficacia del proceso aumentó con el aumento de la concentración Fe^{2+} y con la disminución de la concentración de H_2O_2 .

Por otro lado, Mitsika y col. (2013) concluyeron que el efecto más significativo sobre la degradación de Acetamiprid, fue la concentración de hierro seguido de la concentración de H_2O_2 . Por lo que al aumentar la concentración de Fe^{2+} y de H_2O_2 , se mejoró la eliminación del colorante. La degradación completa de Acetamiprid se logró a los 10 min de tratamiento con 3 mg/L de Fe^{2+} y 40 mg/L de H_2O_2 .

En un estudio realizado por Domínguez y col. (2014) sobre la oxidación de diferentes parabenos en una matriz acuosa de agua Milli-Q utilizando reactivo Fenton y haciendo uso del método de superficie de respuesta, se concluyó que la eliminación de compuesto aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de H_2O_2 y de Fe^{2+} en todos los casos. Resultados similares se obtuvieron en el presente trabajo, aunque en este caso solo se puede hablar de significatividad para la variable concentración inicial de H_2O_2 .

Referente a las diferencias entre fase oscura y fase luminosa, y teniendo en cuenta los resultados anteriormente presentados, puede concluirse que no existen diferencias significativas. El uso de luz visible no se considera, por tanto, que presente ninguna ventaja en lo relativo a la eficiencia de eliminación de Tartracina.

4.1.1.2. Demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) como variables objetivo

La variable objetivo en este caso es el porcentaje de eliminación de DQO y de COT, siguiendo el mismo diseño que para los casos anteriores. Debido a que las diferencias entre fase oscura y fase luminosa no han sido significativas, la eliminación (%) de DQO y COT se estudia sin tener en cuenta esta variable. Los experimentos se llevan a cabo sin control de la luz.

Tanto o más importante que la eliminación de compuesto (vista en apartados anteriores) es la capacidad del sistema para oxidar (porcentaje de DQO eliminada) y mineralizar (porcentaje de COT eliminado) los contaminantes hasta su estado final, CO_2 y H_2O .

A continuación, en la Tabla 4.13 se recogen los porcentajes obtenidos de eliminación DQO y COT para cada una de las experiencias tras 24 horas de reacción.

Seguidamente se procede al análisis numérico y gráfico de los resultados obtenidos para las nuevas variables respuesta.

✓ ANÁLISIS NUMÉRICO

- ***ANOVA univariante***

A continuación se muestran en las Tablas 4.14 y 4.15 los resultados del análisis de la varianza para las variables respuesta porcentaje eliminación de DQO (%DQO) y porcentaje eliminación de COT (%COT).

Se puede concluir que los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, cuya modificación afectaría a la variable objetivo para la variable porcentaje de eliminación de DQO son: la concentración inicial de H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , el cuadrado de las variables pH, Fe^{2+} y Fe^{3+} y las interacciones de pH- Fe^{3+} , H_2O_2 - Fe^{2+} y Fe^{2+} - Fe^{3+} .

De igual forma, para la variable porcentaje de eliminación de COT, variables que ejercen un efecto significativo desde el punto de vista estadístico serían el pH, la concentración inicial de H_2O_2 , los cuadrados de dichas variables, y las interacciones de pH- H_2O_2 y Fe^{2+} - Fe^{3+} .

Por lo tanto, a diferencia de lo que ocurría con el porcentaje de eliminación de Tartracina, en este caso una amplia variedad de factores experimentales afectan tanto a la eliminación de COT como de DQO, lo que hace más útil e interesante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta.

Tabla 4.13. Porcentaje de DQO y COT eliminado y valores codificados de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Experiencia	Valores codificados				Respuesta	
	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	%DQO	%COT
1	1	1	-1	-1	23,2	27,7
2	1	-1	-1	1	28,5	4,00
3	-1	-1	-1	-1	25,0	2,00
4	1	-1	1	-1	3,38	4,98
5	-1	1	-1	1	27,4	51,7
6	0	0	0	-2	58,9	1,71
7	0	-2	0	0	2,10	2,34
8	1	-1	1	1	3,70	2,47
9	0	0	-2	0	8,70	3,50
10	-1	-1	1	1	5,71	5,46
11	-1	1	1	-1	59,5	58,1
12	0	0	0	0	27,7	4,57
13	1	1	1	-1	50,0	47,9
14	0	0	0	0	34,4	3,85
15	-1	1	-1	-1	28,5	36,4
16	0	0	0	0	31,4	3,75
17	0	0	0	0	32,3	4,71
18	0	0	0	2	35,5	12,1
19	2	0	0	0	34,0	19,9
20	0	0	0	0	31,7	5,33
21	1	-1	-1	-1	3,49	1,40
22	1	1	-1	1	43,4	29,4
23	0	0	0	0	32,2	6,25
24	-1	-1	-1	1	2,38	1,55
25	0	0	0	0	33,9	6,83
26	0	0	0	0	30,2	4,90
27	-1	-1	1	-1	23,5	2,68
28	0	2	0	0	63,9	66,7
29	0	0	2	0	27,6	7,27
30	0	0	0	0	34,0	7,12
31	-1	1	1	1	35,7	47,9
32	0	0	0	0	34,0	5,66
33	0	0	0	0	31,2	5,43
34	0	0	0	0	29,5	6,82
35	-2	0	0	0	10,9	28,6
36	1	1	1	1	47,8	23,3

Tabla 4.14. Análisis de la varianza para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:pH	73,43	73,43	0,150
B:H2O2	4920	4920	0,000
C:Fe2+	302,8	302,8	0,0063
D:Fe3+	196,9	196,9	0,0233
AA	309,3	309,3	0,0059
AB	59,10	59,10	0,1946
AC	76,61	76,61	0,1420
AD	742,3	742,3	0,0001
BB	7,273	7,273	0,6432
BC	546,4	546,4	0,0005
BD	4,190	4,190	0,7248
CC	559,9	559,9	0,0005
CD	265,4	265,4	0,0098
DD	303,8	303,8	0,0062

$r^2 = 92,36 \%$; r^2 (ajustado) = $87,28 \%$; Error estándar = $5,73$;

Error de la media = $3,572$

Además, a la vista de los valores de los coeficientes r^2 se puede concluir que el modelo empleado es adecuado para predecir los resultados experimentales.

- ***Ecuación de regresión y coeficientes de correlación***

En las ecuaciones 4.10 y 4.11 aparecen los coeficientes de regresión para cada uno de los factores. El signo positivo o negativo señala la influencia favorable o desfavorable del efecto sobre el parámetro porcentaje de DQO (%DQO) o COT eliminado (%COT).

Tabla 4.15. Análisis de la varianza para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:pH	281,3	281,3	0,001
B:H2O2	7600	7600	0,000
C:Fe2+	88,58	88,58	0,051
D:Fe3+	1,201	1,201	0,812
AA	923,5	923,5	0,000
AB	280,1	280,1	0,0014
AC	2,504	2,504	0,731
AD	56,96	56,96	0,112
BB	2011	2011	0,000
BC	39,97	39,97	0,179
BD	25,83	25,83	0,277
CC	13,19	13,19	0,434
CD	180,8	180,8	0,0076
DD	33,76	33,76	0,216

$r^2 = 96,36 \%$; r^2 (ajustado) = $93,93 \%$; Error estándar = $4,556$;
Error de la media = $2,526$

Como puede observarse en la ecuación 4.10, la concentración inicial de H₂O₂, Fe²⁺, así como el pH tienen un efecto positivo, lo que quiere decir que a mayor concentración de peróxido de hidrógeno, hierro (II) y valor de pH, mayor será el porcentaje de DQO eliminado.

$$\begin{aligned}
 \%DQO = & 31,91 + 1,749 \cdot pH + 14,32 \cdot [H_2O_2] + 3,552 \cdot [Fe^{2+}] \\
 & - 2,865 \cdot [Fe^{3+}] - 3,109 \cdot pH^2 + 1,922 \cdot pH \cdot [H_2O_2] - \\
 & 2,188 \cdot pH \cdot [Fe^{2+}] + 6,811 \cdot pH \cdot [Fe^{3+}] - 0,477 \cdot [H_2O_2]^2 + \\
 & 5,844 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + 0,512 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{3+}] - \\
 & 4,183 \cdot [Fe^{2+}]^2 - 4,073 \cdot [Fe^{2+}] \cdot [Fe^{3+}] + 3,081 \cdot [Fe^{3+}]^2
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Para la eliminación de COT (ec. 4.11) tienen influencia positiva, la concentración de H_2O_2 , Fe^{2+} y Fe^{3+} . Como ya se ha dicho previamente, tan importante como degradar el compuesto es llevarlo hacia la mineralización completa (CO_2 y H_2O), y el grado de mineralización viene determinado por el porcentaje de COT eliminado.

$$\begin{aligned} \%COT = & 5,435 - 3,424 \cdot pH + 17,79 \cdot [H_2O_2] + 1,921 \cdot [Fe^{2+}] + \\ & 0,224 \cdot [Fe^{3+}] + 5,372 \cdot pH^2 - 4,184 \cdot pH \cdot [H_2O_2] - \\ & 0,396 \cdot pH \cdot [Fe^{2+}] - 1,887 \cdot pH \cdot [Fe^{3+}] + 7,928 \cdot [H_2O_2]^2 + \quad ec. (4.11) \\ & 1,581 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] - 1,271 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{3+}] + \\ & 0,642 \cdot [Fe^{2+}]^2 - 3,362 \cdot [Fe^{2+}] \cdot [Fe^{3+}] + 1,027 \cdot [Fe^{3+}]^2 \end{aligned}$$

- **Optimización de la variable objetivo**

Los valores óptimos codificados y reales para el parámetro porcentaje de DQO eliminado se indican en la Tabla 4.16 y los valores óptimos para el parámetro porcentaje de COT eliminado aparecen en la Tabla 4.17.

Tabla 4.16. Valores óptimos codificados y reales para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real (M)
pH	-1,496	2,4
$[H_2O_2]_0$	1,999	$1,25 \cdot 10^{-3}$
$[Fe^{2+}]_0$	1,998	$1,25 \cdot 10^{-4}$
$[Fe^{3+}]_0$	-2,0	0

Tal como puede observarse en la Tabla 4.16 para el porcentaje de eliminación de DQO, los valores óptimos se encuentran dentro de la región de estudio sólo para el pH. Los óptimos para $[H_2O_2]$ y $[Fe^{2+}]$ coinciden con los máximos de estudio, lo cual solo nos acredita la tendencia. Lo mismo ocurre para la $[Fe^{3+}]$ cuyo valor coincide con la no adición de este catión.

Tabla 4.17. Valores óptimos codificados y reales para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real (M)
pH	-2,0	2
[H ₂ O ₂] ₀	1,91065	1,222·10 ⁻³
[Fe ²⁺] ₀	1,95708	1,237·10 ⁻⁴
[Fe ³⁺] ₀	-1,99988	3,750·10 ⁻⁹

Para la variable porcentaje de COT eliminado (Tabla 4.17) las conclusiones son muy similares al apartado anterior. No existen óptimos dentro de la región de estudio para ninguna de las variables. Un aumento de las concentraciones de H₂O₂ y Fe²⁺ ejerce un efecto positivo sobre la variable respuesta, mientras que un aumento del pH o de la concentración de Fe³⁺ afecta negativamente a la eficacia del sistema.

✓ ANÁLISIS GRÁFICO

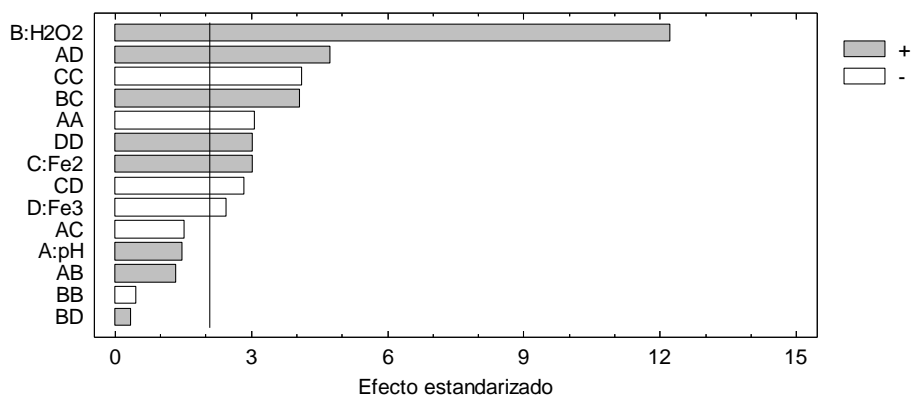
A continuación se muestran los gráficos obtenidos en el diseño de experimentos para los porcentajes de DQO y COT eliminado mediante oxidación por reactivo Fenton.

- **Pareto o efectos estandarizados**

En las Gráfica 4.23 y 4.24 se representa el gráfico de Pareto estandarizado, tomando el parámetro porcentaje de eliminación de DQO y COT, respectivamente, como variable respuesta.

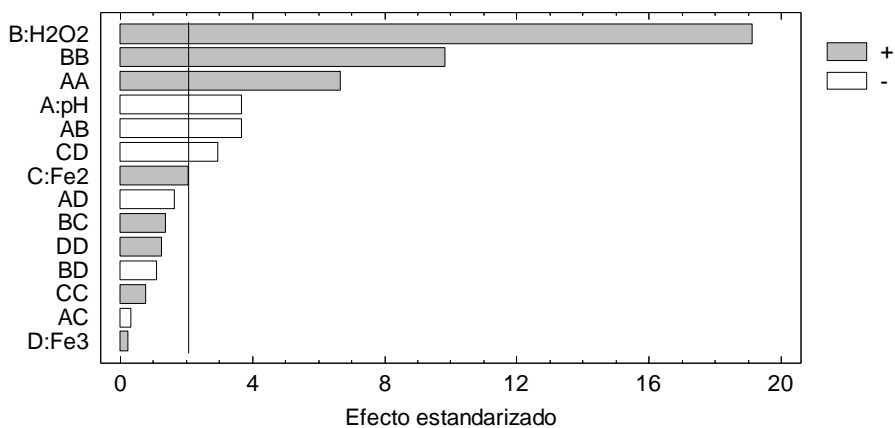
Así tal y como se muestra en la Gráfica 4.23 las concentraciones iniciales de H₂O₂, y Fe²⁺, las interacciones de pH-Fe³⁺ y H₂O₂-Fe²⁺, así como el cuadrado de la concentración de Fe³⁺ tienen una influencia positiva sobre la variable objetivo porcentaje de DQO eliminado. Por el contrario las variables concentración inicial de Fe³⁺, las interacción entre Fe³⁺-Fe²⁺ y los

cuadrados de las concentraciones de Fe^{3+} y H_2O_2 tienen un efecto estadísticamente negativo sobre dicha variable.



Gráfica 4.23. Gráfico de Pareto estandarizado para el porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

De igual forma, para la variable porcentaje de COT eliminado (Gráfica 4.24) las variables concentración de H_2O_2 , el cuadrado del mismo y el cuadrado del pH poseen influencia positiva sobre dicha la variable. Por el contrario, las variables que ejercen una influencia negativa son: el pH y las interacciones de $\text{pH-H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$.



Gráfica 4.24. Gráfico de Pareto estandarizado para el porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

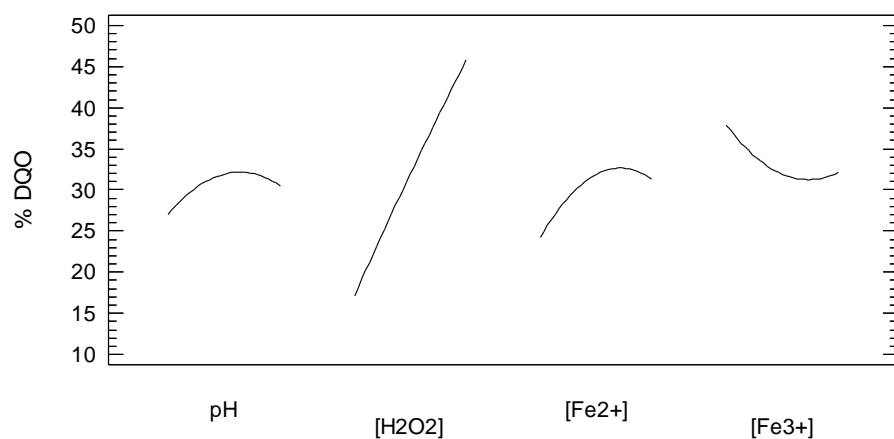
- **Efectos principales**

En las Gráficas 4.25 y 4.26 se recogen las curvas que representan la respuesta final si sólo se modificase el valor de una de las variables. Así se puede apreciar cómo afecta cada una de variables implicadas en el proceso afecta de un modo más intenso en la respuesta.

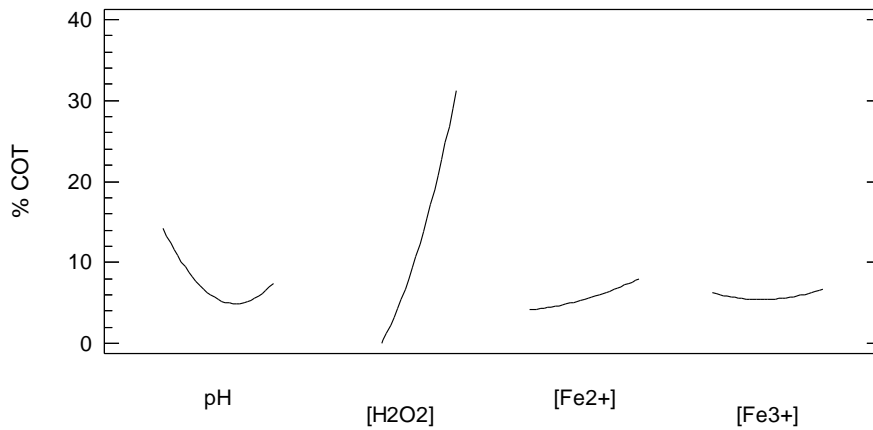
A la vista de estas gráficas se tiene que la concentración de H_2O_2 posee siempre un efecto positivo e intenso tanto para la variable objetivo porcentaje de DQO eliminado, como para la variable porcentaje de eliminación de COT.

Por otro lado, se aprecia una influencia menor, pero positiva, de la concentración de Fe^{2+} sobre ambos porcentajes de DQO y COT eliminado.

Así mismo, para ambas variables, existe una influencia nula o ligeramente negativa de la concentración de Fe^{3+} y un efecto suave, aunque dispar, del pH. Se apunta también la existencia de máximos o mínimos para pH y $[Fe^{2+}]_0$ y $[Fe^{3+}]_0$ mientras que la $[H_2O_2]_0$ tiene un efecto positivo a lo largo de todo el intervalo de trabajo.



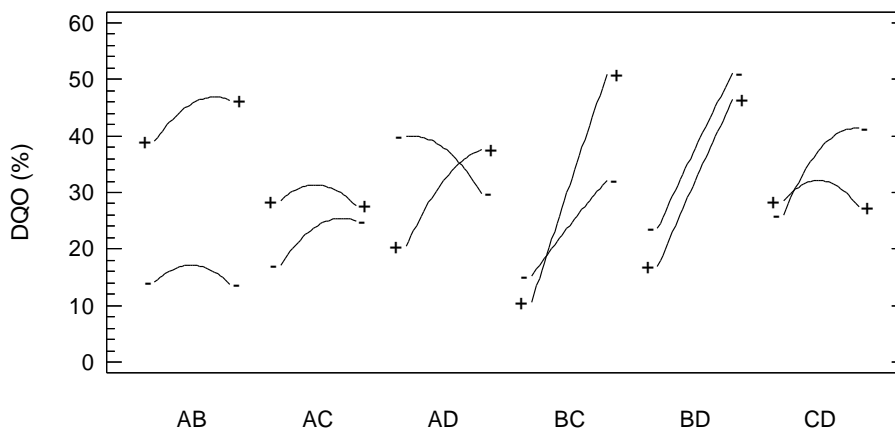
Gráfica 4.25. Gráfico de los efectos principales para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.



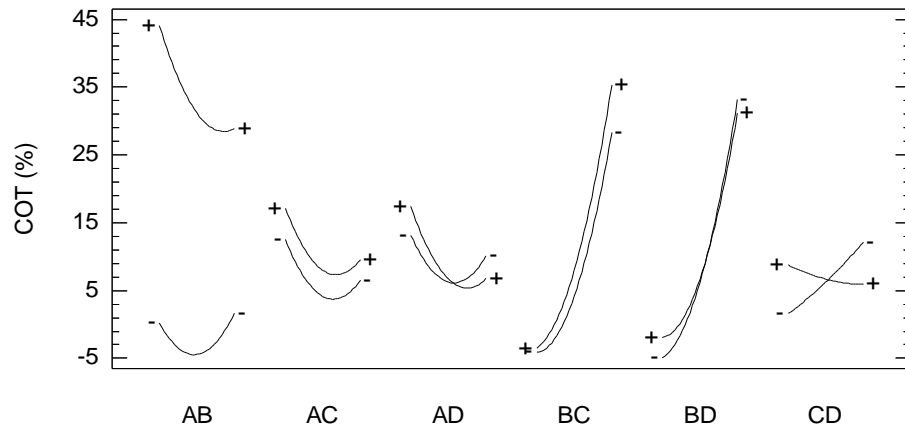
Gráfica 4.26. Gráfico de los efectos principales para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

• **Interacción entre las variables**

La interacción entre las variables de estudio tanto para el porcentaje de eliminación de DQO como de COT se recogen en las Gráficas 4.27 y 4.28, respectivamente. Tal y como se observa gráficamente, para la variable porcentaje de DQO eliminado (Gráfica 4.27) existen interacciones entre las variables: pH - [Fe³⁺]₀, [H₂O₂]₀ - [Fe²⁺]₀ y [Fe²⁺]₀ - [Fe³⁺]₀. Por otra parte se apunta una interacción entre las variables pH - [Fe²⁺]₀.



Gráfica 4.27. Gráfico de interacciones entre las variables operativas para el porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.



Gráfica 4.28. Gráfico de interacciones entre las variables operativas para el porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Por otra parte, para la variable porcentaje de COT eliminado (Gráfica 4.26) las interacciones existentes son entre las variables: $\text{pH} - [\text{Fe}^{3+}]_0$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_0$.

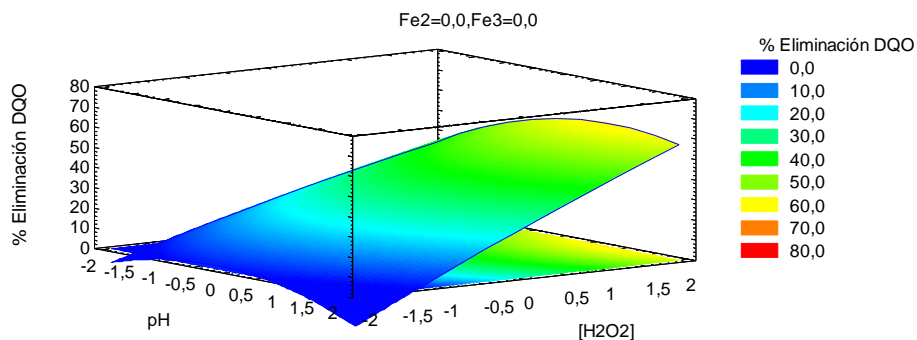
La existencia de estas interacciones entre variables justifica la utilización de este método. El análisis de las variables “paso a paso” no tendría en cuenta la existencia de dichas interacciones.

- **Superficie de respuesta y curvas de contorno**

A partir del ajuste de regresión múltiple entre el parámetro porcentaje de DQO eliminado (en el caso del apartado a) y el porcentaje de COT eliminado (en el caso del apartado b), con cada una de las variables de estudio, pueden dibujarse las superficies de respuesta siguientes:

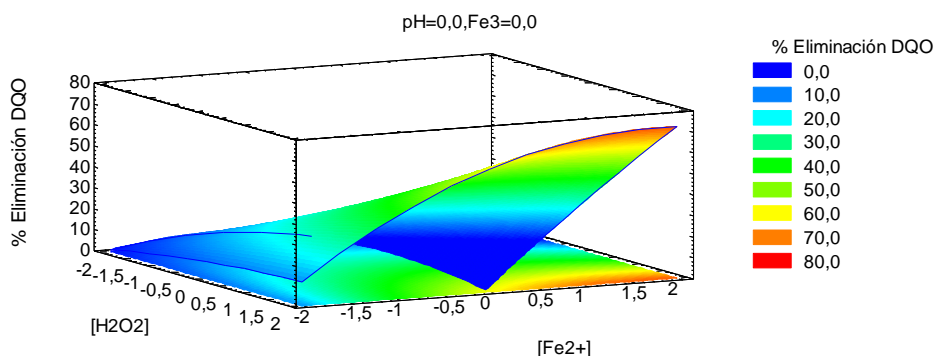
a) Superficies de respuesta para la variable respuesta porcentaje de DQO eliminado

A partir de la Gráfica 4.29 puede concluirse que existe un valor óptimo de pH y una tendencia positiva de la concentración inicial de H_2O_2 .



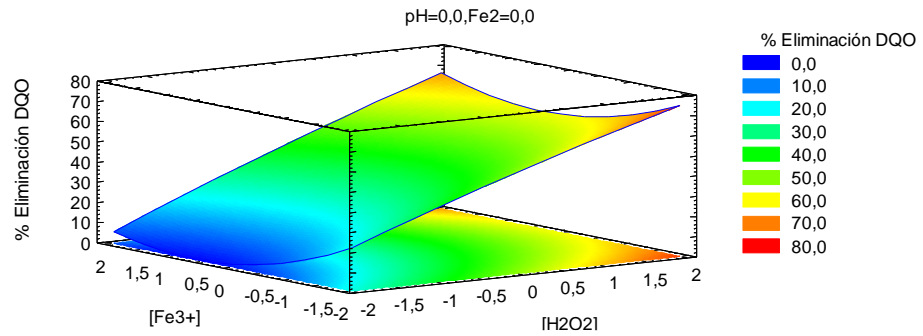
Gráfica 4.29. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

El mayor porcentaje de eliminación de DQO se alcanza cuanto mayor es la concentración inicial de H_2O_2 y Fe^{2+} (Gráfica 4.30). Esta afirmación es coherente con el hecho de que el peróxido de hidrógeno aporta los radicales hidroxilo al medio que son realmente los verdaderos oxidantes. Los iones Fe^{2+} actúan como catalizador de la reacción de producción de dichos radicales.



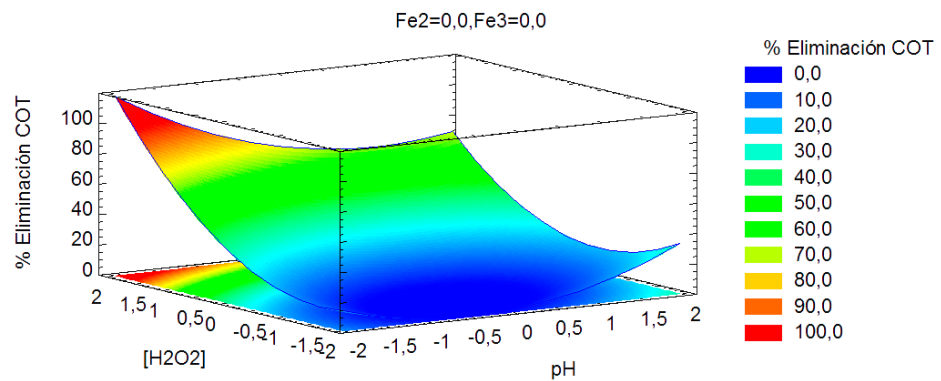
Gráfica 4.30. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Como puede observarse en la Gráfica 4.31, el Fe^{3+} afecta de forma suave pero negativa al porcentaje de eliminación de DQO. A mayor concentración de H_2O_2 y menor del ion Fe^{3+} , se alcanza un mayor porcentaje de eliminación de DQO.



Gráfica 4.31. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

b) Superficies de respuesta para la variable respuesta porcentaje de COT eliminado.

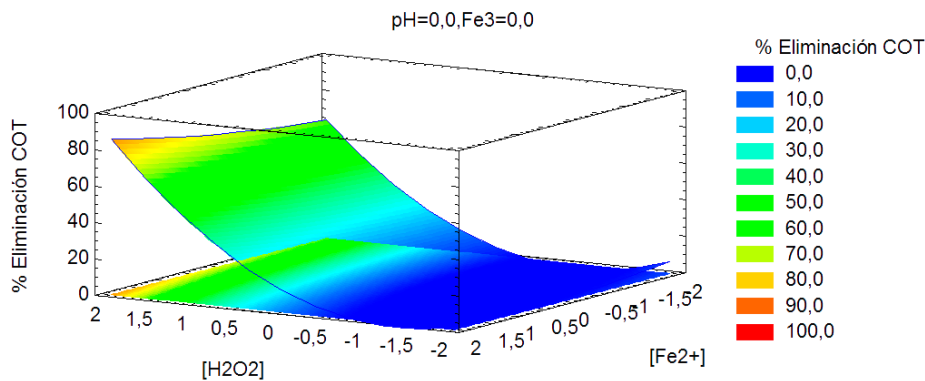


Gráfica 4.32. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

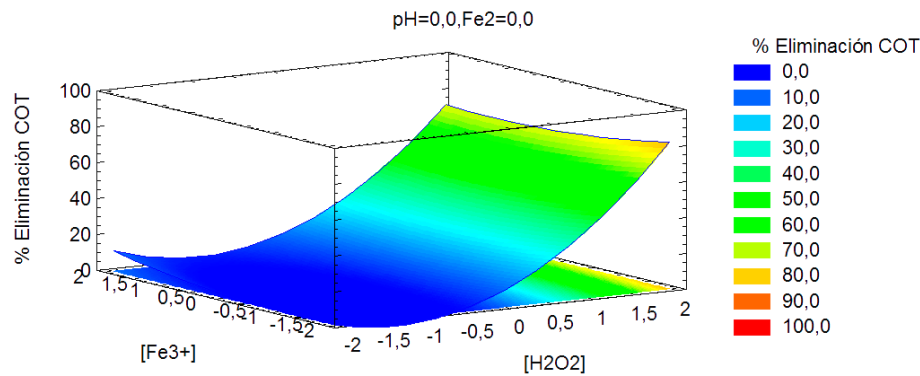
Referente a la influencia del pH a mayor concentración de H_2O_2 y menor pH se alcanza mayor porcentaje de COT eliminado (Gráfica 4.32). La gráfica de superficie de respuesta apunta a una eliminación total de COT a valores codificados de $[H_2O_2]_0 = 2$ y $pH = -2$.

Como en el caso de la eliminación de DQO, el mayor porcentaje de COT eliminado se alcanza a mayor concentración de H_2O_2 y a mayor

concentración del ión Fe^{2+} . Resaltar que en este caso la influencia de la concentración de ión ferroso es muy pequeña (Gráfica 4.33).



Gráfica 4.33. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.



Gráfica 4.34. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

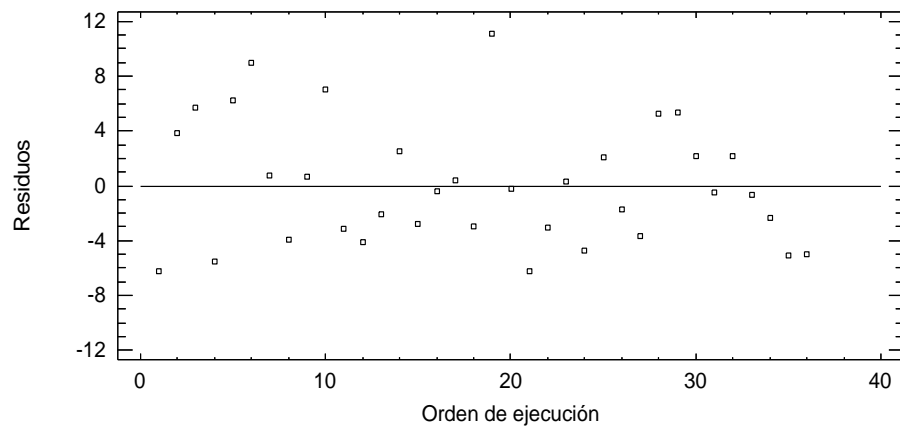
Como puede apreciarse en la Gráfica 4.34 el mayor porcentaje de eliminación de COT se alcanza a mayor concentración de peróxido de hidrógeno y menor concentración de ion Fe^{3+} . La influencia de la concentración de ion férrico igualmente es muy pequeña.

La influencia del pH es muy pequeña (en el intervalo de análisis pH 2-5) pero contraria según se trata de DQO o COT. En este caso puede justificarse teniendo en cuenta que a menor pH la solubilidad de CO_2

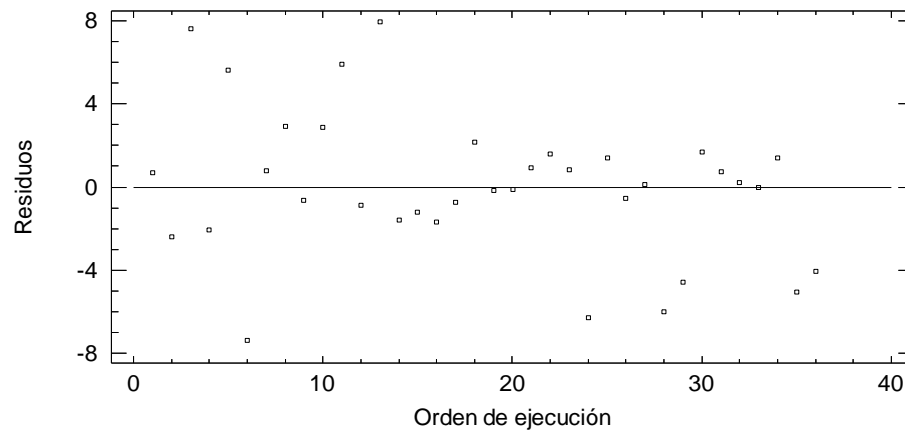
(producto final de mineralización) disminuye, favoreciéndose por tanto la eliminación.

- **Análisis de residuos**

En la Gráfica 4.35 se representa la diferencia entre el porcentaje de DQO experimental y el calculado mediante la ecuación de regresión 4.10. De igual forma, en la Gráfica 4.36 se representa la diferencia entre el valor real y el teórico (ec. 4.11) de la variable porcentaje de COT eliminado.



Gráfica 4.35. Análisis de residuos para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.



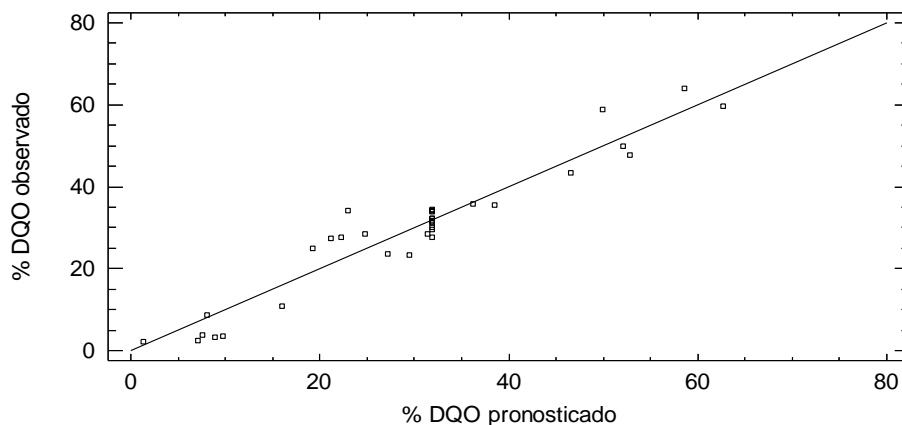
Gráfica 4.36. Análisis de residuos para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

Como se observa en los dos casos (porcentaje de DQO y COT eliminado) la distribución de los residuos es aleatoria y además a ambos lados del eje (valores positivos y negativos). Por lo tanto, no hay una tendencia de los residuos con el orden de ensayo. La asignación al azar del diseño es totalmente funcional y no se observa acumulación de error experimental.

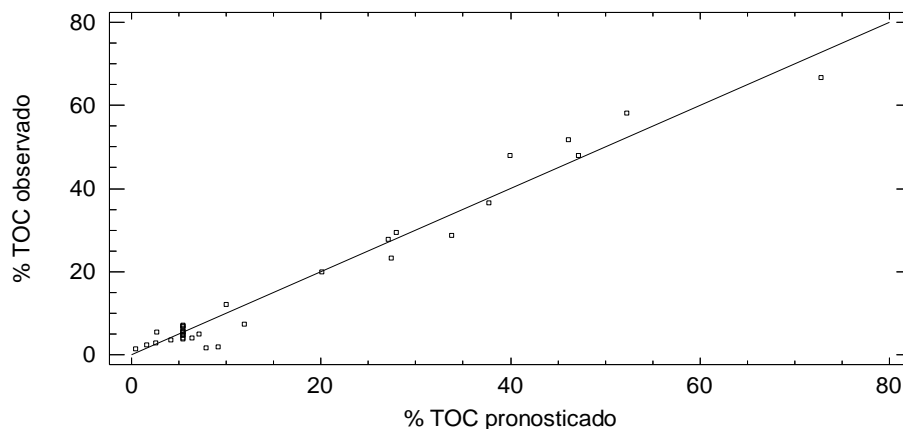
- **Valores pronosticados**

En las Gráficas 4.37 y 4.38 se han representado el gráfico de los valores pronosticados para las variables porcentaje de DQO y COT eliminado, respectivamente. Este gráfico representa la relación existente entre el parámetro experimental y el calculado con sus correspondientes coeficientes de regresión (ecuaciones 4.10 y 4.11).

Los parámetros de estudios son porcentaje de DQO eliminado (Gráfica 4.37) y porcentaje de COT eliminado (Gráfica 4.38). Se puede observar que la dispersión de los datos experimentales es aceptable en ambos casos, lo que corrobora la capacidad del modelo para predecir los resultados experimentales.



Gráfica 4.37. Valores experimentales de porcentaje de DQO eliminado observados frente a pronosticados de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.



Gráfica 4.38. Valores experimentales de porcentaje de COT eliminado observados frente a pronosticados de Tartracina mediante oxidación con reactivo Fenton.

En los dos casos la mayoría de los puntos representados se aproximan a la bisectriz del primer cuadrante, por lo que la correlación entre los datos experimentales y los calculados es buena, lo que verifica la bondad de las ecuaciones que proporciona el método.

4.1.1.3. Confirmación experimental de los máximos teóricos previstos

Se realizó un experimento en fase oscura y con las condiciones predichas por el estudio como óptimas, con el fin de determinar el nivel de eliminación de Tartracina. En la Tabla 4.18 se muestran los valores óptimos, codificados y reales, y el nivel de eliminación de dicho compuesto obtenido en dichas condiciones así como los porcentajes de DQO y COT eliminados.

Como se puede apreciar, en las condiciones óptimas se alcanza una eliminación casi total del contaminante, si bien el grado de oxidación del sistema es moderado y sería necesario mejorar el porcentaje de mineralización, que alcanza a un 33%.

Tabla 4.18. Valores óptimos codificados y reales en fase oscura mediante oxidación con reactivo Fenton de Tartracina.

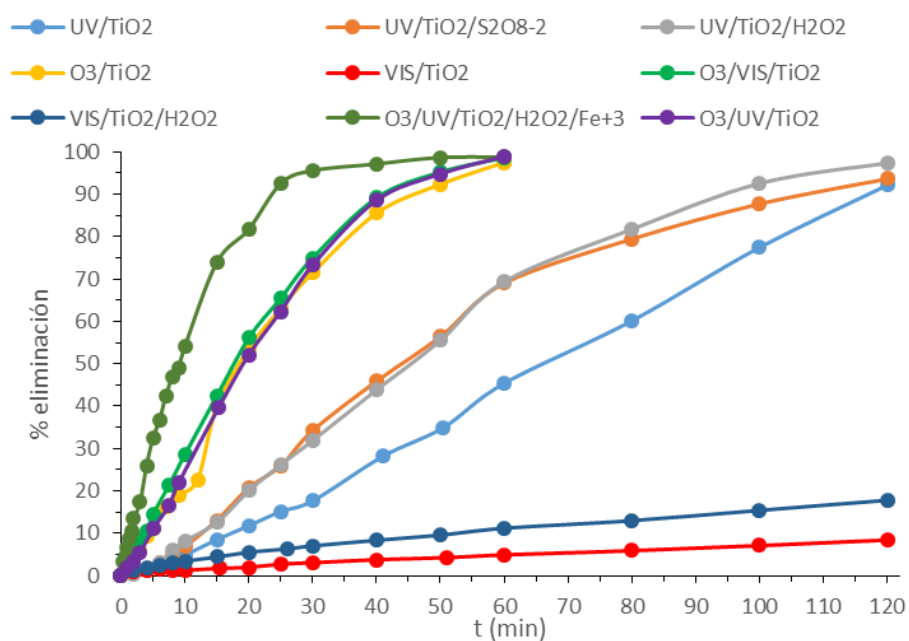
Factor	Óptimo codificado	Óptimo real (M)
pH	-1,213	2,6
[H ₂ O ₂] ₀	1,161	9,879·10 ⁻⁴ M
[Fe ²⁺] ₀	-0,057	6,070·10 ⁻⁵ M
[Fe ³⁺] ₀	-0,121	5,869·10 ⁻⁵ M
%DQO eliminado		52,4
%COT eliminado		33,5
Eliminación Tartracina (%)		98,13

4.2. PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN

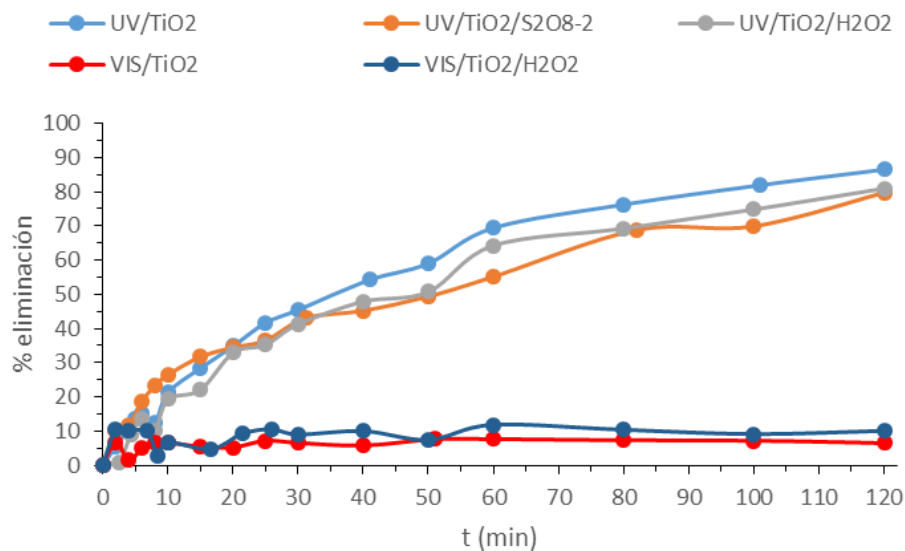
A continuación se expondrán los resultados obtenidos para los procesos químicos heterogéneos de oxidación distinguiendo entre aquellos en los que se emplea TiO_2 y los que se emplea O_3 .

4.2.1. PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DE TiO_2 .

Los resultados obtenidos para aquellos procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO_2 como catalizador se muestran para ambos colorantes en las Gráficas 4.39 y 4.40.



Gráfica 4.39. Porcentaje de eliminación de Tartracina para procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO_2 .



Gráfica 4.40. % eliminación de Azul Patentado V para procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO_2

Hay que señalar que también en este apartado se procede a la comparación de sistemas con ozono y dióxido de titanio como catalizador. Por otra parte, indicar que, para el colorante Azul Patentado V ha sido imposible realizar todas las experiencias estudiadas con Tartracina por el carácter fuertemente exotérmico de las reacciones empleadas.

A la vista de estos resultados, ambos colorantes a estudio presentan comportamientos similares. Para los mismos procesos los valores obtenidos del porcentaje de eliminación de Tartracina y Azul Patentado V son similares.

Como puede observarse, de menor a mayor porcentaje de eliminación, en primer lugar se encuentran los procesos de oxidación que utilizan luz visible, posteriormente el grupo de procesos con luz UV, seguidos de los procesos que utilizan ozono, para finalizar con el proceso cuaternario que utiliza ozono y radiación UV.

Si se compara estos resultados con los analizados en el apartado anterior para procesos homogéneos de oxidación, se tiene que la adición de TiO₂ mejora notablemente la eficiencia de la radiación UV por sí sola, llegando a valores de oxidación de 92,16 % para Tartracina y 86,50 % para Azul Patentado V tras dos horas de tratamiento. Estos valores eliminación de Azul Patentado V son similares a los obtenidos por Dalbhanjan y col. en 2015, si bien la concentración de colorante usada por estos autores, 1,8·10⁻⁵ M, fue bastante inferior a la empleada en este trabajo (10⁻⁴ M).

En cuanto a la cinética del proceso los valores de la constante de velocidad específica obtenidos para Tartracina y los porcentajes de eliminación de dicho compuesto a 30 y 60 minutos se muestran en Tabla 4.19. Así mismo, para Azul Patentado V se exponen en la Tabla 4.20.

Tabla 4.19. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X₃₀ y X₆₀) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO₂.

PROCESO	k · 100 (min ⁻¹)	k _R · 100 (min ⁻¹)	X ₃₀ (%)	X ₆₀ (%)
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /TiO ₂	9,3±0,2	4,2±0,4	95,6	98,7
O ₃	5,1±0,2		83,5	99,4
O ₃ /VIS/TiO ₂	4,6±0,2		74,9	98,6
O ₃ /UV/TiO ₂	4,2±0,3		73,3	98,9
O ₃ /TiO ₂	4,1±0,4		71,4	97,5
UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²	2,3±0,7	2,2±0,7	34,2	68,9
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	1,8±0,09	1,7±0,9	31,9	69,4
UV/TiO ₂	1,06±0,06	0,98±0,06	17,6	43,4
VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,172±0,009	0,172±0,009	7,1	11,2
VIS/TiO ₂	0,074±0,002	0,074±0,002	3,1	4,9

Tabla 4.20. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X_{30} y X_{60}) para Azul Patentado V mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO_2 .

PROCESO	$k \cdot 100$ (min^{-1})	$k_R \cdot 100$ (min^{-1})	$X_{30}(\%)$	$X_{60}(\%)$
UV/ TiO_2	2,36±0,07	2,26±0,08	45,4	69,4
UV/ TiO_2/H_2O_2	2,0±0,2	1,9±0,3	41,2	64,3
UV/ $TiO_2/S_2O_8^{2-}$	1,7±0,2	1,6±0,2	43,1	55,2
VIS/ TiO_2/H_2O_2	0,9±0,3	0,9±0,3	9,0	11,8
UV	0,104±0,005		1,0	4,0
VIS/ TiO_2	0,007±0,005	0,007±0,005	6,6	7,7

A la vista de estos resultados se comprueba que al igual que en casos anteriores, ambos colorantes presentan tendencias similares en cuanto a su comportamiento presentándose las menores velocidades de reacción bajo la utilización de luz visible, concretamente para los sistemas VIS/ TiO_2 y VIS/ TiO_2/H_2O_2 .

Así mismo, el cambio de luz VIS por luz UV conlleva un aumento de al menos un orden de magnitud ($\cdot 10$) de la constante de velocidad. Por otra parte, para Tartracina la adición de O_3 al sistema binario VIS/ TiO_2 conlleva un aumento aproximado de la constante de velocidad de aproximadamente 60 veces.

La combinación UV/ TiO_2/H_2O_2 no mejora considerablemente los resultados con respecto al sistema binario UV/ TiO_2 . Estudios realizados por Al-Dawery (2013) para Tartracina demuestran que una alta concentración de TiO_2 produce una menor degradación de compuesto, probablemente debido al incremento de la turbidez de la disolución reduciendo así la transmisión de la luz a través de ella. En el presente estudio se consiguen valores muy superiores a los obtenidos por este

investigador para la constante cinética, $0,34 \cdot 100 \text{ min}^{-1}$, utilizando una concentración de TiO_2 doble a la empleada por Al-Dawery.

Por otra parte, un reciente estudio realizado para Azul Patentado V en el que se analiza la degradación de este colorante bajo el sistema fotocatalítico UV/ TiO_2 (Dalbhanjan y col., 2016) obtiene como valor de la constante cinética de $9,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, esto es, menos de la mitad que la obtenida en este trabajo, si bien la concentración de colorante fue de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Al igual que ocurría con los procesos químicos homogéneos de oxidación y tal y como puede observarse en las Tablas 4.19 y 4.20, la reacción transcurre en la mayoría de estos sistemas mediante vía de oxidación radicalaria.

Los procesos, ordenados de menor a mayor velocidad de reacción para Tartracina son: $\text{VIS}/\text{TiO}_2 < \text{VIS}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{TiO}_2 \approx \text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{UV}/\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{-2} < \text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx \text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2 \approx \text{O}_3/\text{VIS}/\text{TiO}_2 \approx \text{O}_3 < \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$.

Los procesos, ordenados de menor a mayor velocidad de reacción para Azul Patentado V son: $\text{VIS}/\text{TiO}_2 < \text{UV} < \text{VIS}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{-2} \approx \text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{TiO}_2$.

Los resultados obtenidos para los porcentajes de eliminación de COT y DQO, así como el estado de oxidación del carbono orgánico residual se muestran en las Tablas 4.21 y 4.22 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. De igual forma, estos valores se representan en las Gráficas 4.41 y 4.42 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente, donde la línea discontinua separa los procesos que son comunes y no comunes en ambos colorantes.

Como puede observarse para el caso de Tartracina (Tabla 4.21) los sistemas que utilizan radiación UV mejoran a los sistemas que solo utilizan O₃ con vistas a la mineralización del compuesto. Como era de esperar la utilización conjunta de ozono y radiación UV mejora aún más estos resultados. Estos resultados son diferentes a los ya comentados sobre los niveles de eliminación de colorante.

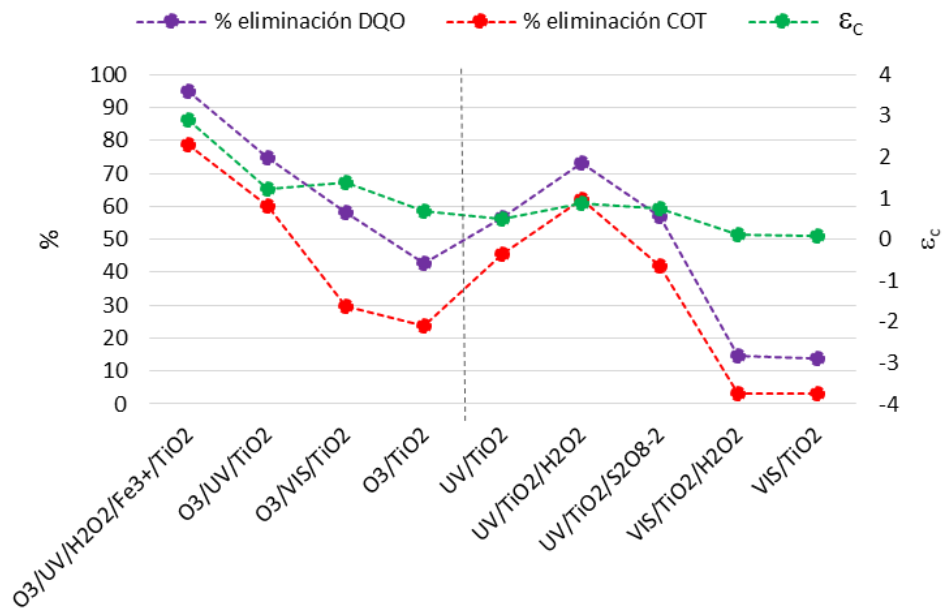
Tabla 4.21 Resultados obtenidos para porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO₂

PROCESO	%COT	%DQO	ϵ_c
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /TiO ₂	78,8	94,8	2,9
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	62,1	73,1	0,9
O ₃ /UV/TiO ₂	60,1	74,7	1,2
UV/TiO ₂	45,6	56,4	0,5
UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²	42,0	57,1	0,8
O ₃ /VIS/TiO ₂	29,7	58,2	1,4
O ₃ /TiO ₂	23,9	42,7	0,7
VIS/TiO ₂	3,2	13,9	0,09
VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	1,9	14,5	0,2

Para Tartracina, con los procesos UV/TiO₂/H₂O₂ y O₃/UV/TiO₂ obtienen resultados muy similares de los porcentajes de eliminación de COT y DQO superando ambos el 60 %. Así mismo, se produce una variación notable del estado de oxidación del carbono orgánico con respecto al inicial cuando se emplean dichos procesos oxidativos.

De todos los procesos estudiados para Tartracina, el que obtiene los mejores resultados de eliminación de COT y DQO es O₃/UV/H₂O₂/Fe³⁺/TiO₂ siendo estos del 78,8 % y 94,8 %, respectivamente. Por otra parte, también se obtiene el valor más alto del estado de oxidación del carbono orgánico de 2,9. Dicho valor está muy próximo del

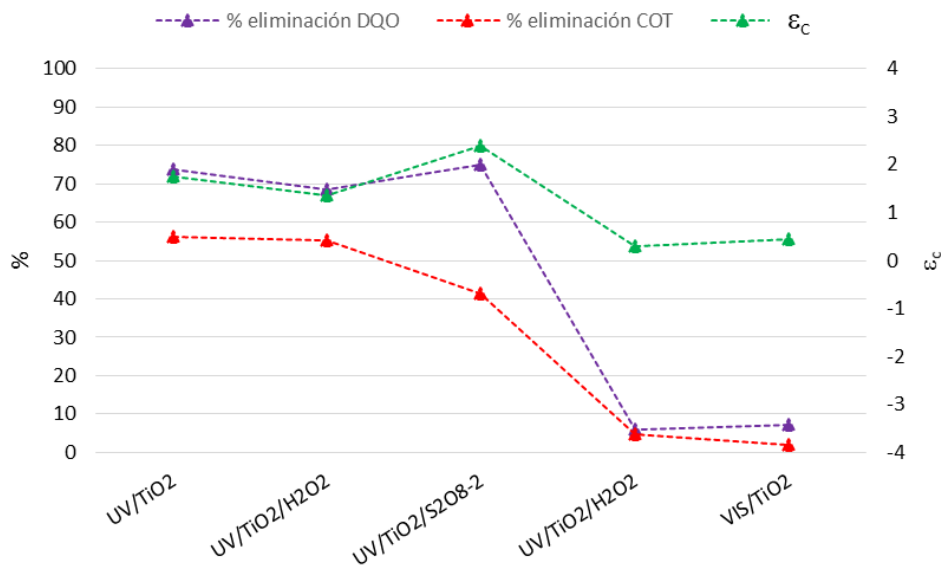
correspondiente al ácido fórmico (H-COOH) que es el nivel anterior a la mineralización completa hasta CO₂.



Gráfica 4.41. Porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO₂.

Tabla 4.22. Resultados obtenidos para porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Azul Patentado V mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO₂.

PROCESO	%COT	%DQO	ϵ_c
UV/TiO ₂	56,3	72,9	1,8
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	55,2	68,5	1,3
UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ²⁻	41,3	75,1	2,4
VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	4,9	6,1	0,3
VIS/TiO ₂	1,9	7,1	0,4



Gráfica 4.42. Porcentaje de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_C). Procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de TiO₂. Azul Patentado V.

Para Azul Patentado V los procesos en los que se obtienen los mejores resultados de eliminación de tanto de COT como de DQO son los sistemas UV/TiO₂ y UV/TiO₂/H₂O₂. Estos valores obtenidos son de aproximadamente el 55 % para la eliminación de COT y el 70 % para la eliminación de DQO.

Es de resaltar la coincidencia encontrada sobre las tendencias de los niveles de eliminación de DQO, COT y ϵ_C para los procesos comunes a ambos colorantes. Para ambos colorantes, los procesos VIS/TiO₂ y VIS/TiO₂/H₂O₂ no obtienen prácticamente ninguna eliminación de la materia orgánica.

Por otro lado, en este tipo de procesos, y al igual que sucedía con los estudiados con anterioridad, el colorante Azul Patentado V presenta un comportamiento más refractario a los tratamientos de oxidación. Recientemente un estudio donde se analiza el efecto de la estructura química de Azul Patentado V con la adsorción de diferentes catalizadores,

entre ellos TiO_2 , demuestra que la capacidad de adsorción no parece depender directamente del área superficial específica sino que también está relacionada con la estructura química, la naturaleza de los grupos funcionales y la carga iónica resultando ésta para este colorante perjudicial para su interacción con el TiO_2 (El Bekkali y col., 2016). Además, Barka y col. (2011) han demostrado que la degradación de Azul Patentado V empleando TiO_2 no es una mineralización directa, sino que existe una transformación en foto-productos intermedios, lo que sugiere la existencia de varias vías de degradación.

4.2.2. PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN BASADOS EN LA UTILIZACIÓN DE OZONO

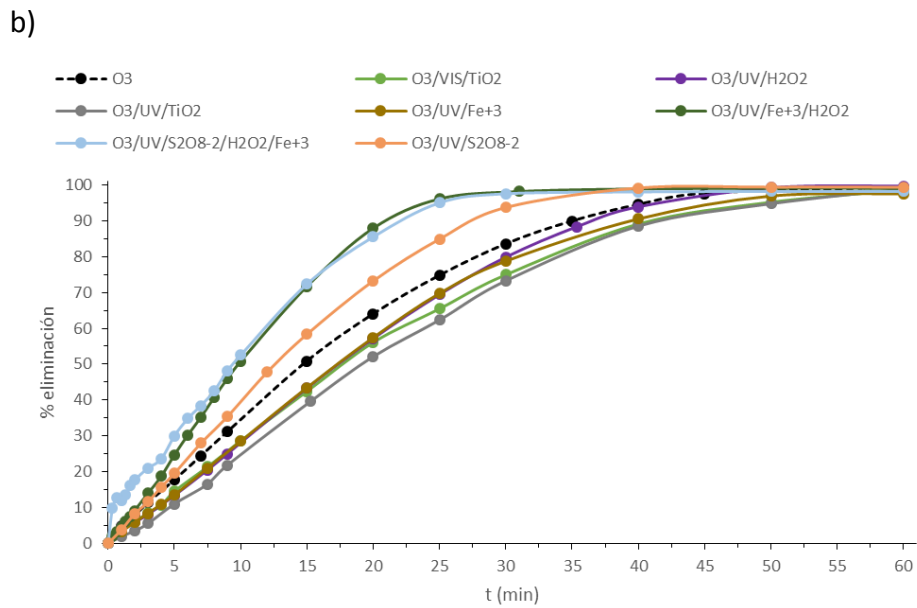
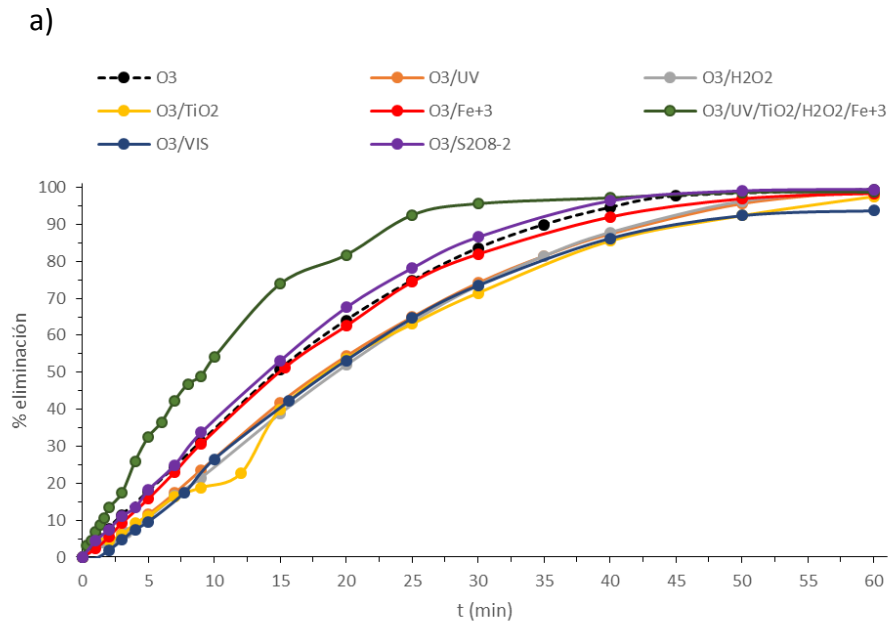
A continuación se presentan los resultados obtenidos para los procesos químicos de oxidación en los que interviene ozono (Gráficas 4.43 y 4.44) para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente, donde para una mayor claridad de las mismas se han dividido ambas a su vez en dos gráficas a y b.

Si se compara estos resultados con los analizados en apartados anteriores (procesos homogéneos y heterogéneos basados en la utilización de dióxido de titanio), se comprueba que se obtienen mayores eficiencias de eliminación.

Para Tartracina se alcanzan porcentajes de eliminación tras una hora de reacción superiores al 90 %. Por el contrario para Azul Patentado V estos valores son ligeramente inferiores si bien superan en todos los procesos el 80 %.

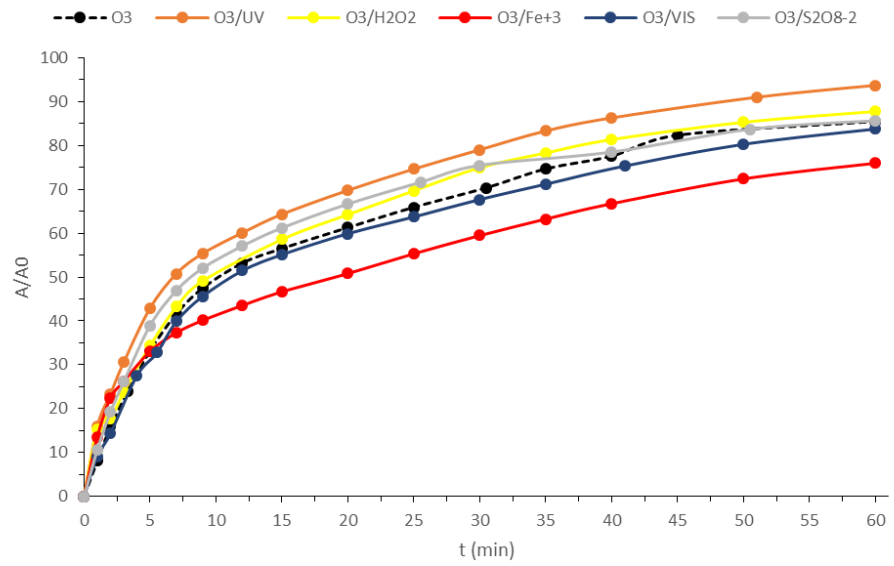
Para ambos colorantes, el uso de radiación UV tiene un ligero efecto positivo en el sistema combinado, presumiblemente debido a la

generación de radicales libres. En este caso se potencia la vía radicalaria de oxidación.

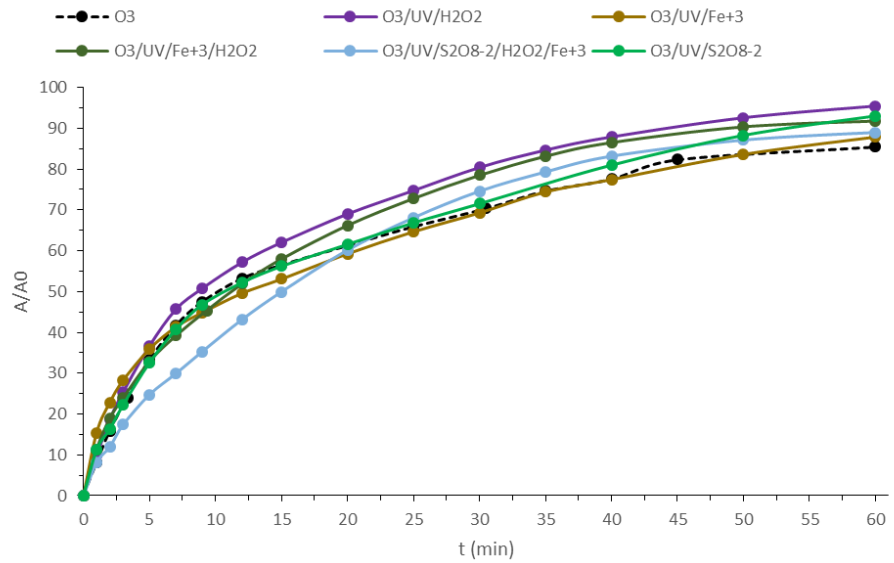


Gráfica 4.43. Porcentaje de eliminación de Tartracina para procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

a)



b)



Gráfica 4.44. Porcentaje de eliminación de Azul Patentado V para procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

La adición de otros coadyuvantes de oxidación como peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o dióxido de titanio también tiene un ligero efecto

positivo sobre la velocidad de reacción. En cambio la adición de Fe^{3+} para Azul Patentado V como catalizador no es favorable.

Los resultados obtenidos para la constante cinética de cada uno de los procesos se muestran en las Tablas 4.23 y 4.24 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente así como los porcentajes de eliminación de colorante transcurridos 30 minutos (X_{30}) y 60 minutos (X_{60}) de reacción.

Tabla 4.23. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X_{30} y X_{60}) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

PROCESO	$k \cdot 100$ (min^{-1})	$k_R \cdot 100$ (min^{-1})	X_{30} (%)	X_{60} (%)
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$	9,3±0,2	4,2±0,4	95,6	98,7
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	7,9±0,3	2,6±0,5	98,2	99,3
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	7,4±0,3	2,2±0,5	97,6	99,1
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	6,6±0,3	1,4±0,5	93,7	99,4
$\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	5,7±0,3	0,6±0,5	85,5	99,4
$\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}$	5,3±0,3	0,2±0,4	81,9	98,4
O_3	5,2±0,2		83,5	99,4
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{Fe}^{3+}$	4,8±0,2		78,8	97,6
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	4,7±0,3		79,9	99,7
$\text{O}_3/\text{VIS}/\text{TiO}_2$	4,6±0,2		74,9	98,6
O_3/UV	4,5±0,2		74,2	99,1
O_3/VIS	4,5±0,2		73,4	93,7
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$	4,2±0,3		73,3	98,9
O_3/TiO_2	4,1±0,4		71,4	97,5
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	4,1±0,2		73,5	99,1

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 4.23 para Tartracina se tiene que la adición de radiación UV no conlleva a un aumento de la

velocidad de reacción con respecto al proceso de ozonización simple. Este efecto es similar con el peróxido de hidrógeno, el dióxido de titanio y el ión férrico. Sí se observan efectos claramente positivos con la adición de peroxodisulfato. Por otro lado, los valores más altos de la constante cinética se obtienen para los procesos cuaternarios y superiores.

Los procesos, ordenados de menor a velocidad de reacción para Tartracina son: $O_3/TiO_2 = O_3/H_2O_2 \approx O_3/UV/TiO_2 \approx O_3/VIS = O_3/UV \approx O_3/VIS/TiO_2 \approx O_3/UV/H_2O_2 \approx O_3/UV/Fe^{3+} \approx O_3/Fe^{3+} = O_3 < O_3/S_2O_8^{-2} < O_3/UV/S_2O_8^{-2} < O_3/UV/S_2O_8^{-2}/H_2O_2/ Fe^{3+} \approx O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2 < O_3/UV/H_2O_2/Fe^{3+}/TiO_2$.

Tabla 4.24. Resultados obtenidos para la constante cinética global y componente radicalaria y porcentajes de eliminación tras 30 y 60 minutos (X_{30} y X_{60}) para Azul Patentado V mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

PROCESO	$k \cdot 100$ (min^{-1})	$k_R \cdot 100$ (min^{-1})	X_{30} (%)	X_{60} (%)
$O_3/UV/H_2O_2$	9,9±0,4	6,6±0,6	80,4	95,6
$O_3/S_2O_8^{-2}$	9,1±0,6	5,9±0,8	75,7	85,6
O_3/H_2O_2	8,8±0,4	5,6±0,6	74,9	87,7
$O_3/UV/S_2O_8^{-2}$	7,7±0,4	4,4±0,4	71,5	93,1
$O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$	7,6±0,4	4,3±0,6	78,5	91,8
O_3/VIS	6,8±0,4	3,6±0,6	67,7	83,8
O_3/UV	6,8±0,6	3,6±0,8	79,1	93,7
$O_3/UV/Fe^{3+}$	6,1±0,6	2,8±0,8	69,3	87,9
$O_3/UV/S_2O_8^{-2}/H_2O_2/Fe^{3+}$	5,9±0,1	2,6±0,3	74,6	89,0
O_3/Fe^{3+}	4,1±0,5	0,9±0,3	59,5	75,9
O_3	3,2±0,2		70,4	85,6

Como puede observarse en Tabla 4.24 para Azul Patentado V la constante radicalaria supone un porcentaje considerable de la constante global de

reacción. Sobre todo en la combinación de ozono con radiación UV, peroxodisulfato o peróxido de hidrógeno.

Al comparar estos procesos para Azul Patentado V con los procesos homogéneos estudiados con anterioridad se comprueba que existe un efecto sinérgico en los procesos ternarios $O_3/UV/H_2O_2$ y $O_3/UV/S_2O_8^{2-}$, ya que la constante cinética de estos procesos no es igual a la suma del proceso binario correspondiente (Tabla 4.3), UV/H_2O_2 ($1,69 \cdot 10^{-2} \pm 0,06 \cdot 10^{-2}$) o $UV/S_2O_8^{2-}$ ($0,57 \cdot 10^{-2} \pm 0,02 \cdot 10^{-2}$) más el sencillo proceso con O_3 , siendo la constante cinética global de éstos doble que la resultante de sumar el proceso binario correspondiente más el proceso con ozono. Este mismo efecto también se pone de manifiesto en menor medida $O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ para dicho colorante. Estos resultados son similares a los obtenidos por Domínguez y col. (2005).

Los procesos, ordenados de menor a mayor velocidad de reacción para Azul Patentado V son: $O_3 \approx O_3/Fe^{3+} < O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+} \approx O_3/UV/Fe^{3+} < O_3/UV = O_3/VIS < O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2 \approx O_3/UV/S_2O_8^{2-} < O_3/H_2O_2 \approx O_3/S_2O_8^{2-} < O_3/UV/H_2O_2$.

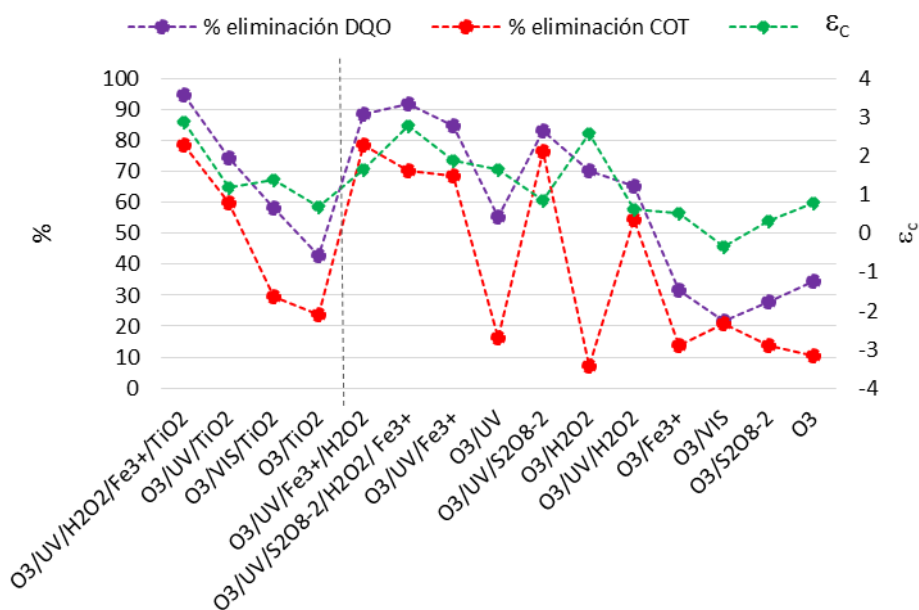
Con respecto a los valores de mineralización obtenidos para ambos colorantes por los diferentes procesos, en las Tablas 4.25 y 4.26 se exponen los valores obtenidos del porcentaje de eliminación de COT y DQO así como el estado de oxidación del carbono orgánico residual para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. De manera gráfica en las Gráficas 4.45 y 4.46 se muestran estos valores para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente, donde la línea discontinua separa los procesos que son comunes y no comunes en ambos colorantes.

Para Tartracina (Tabla 4.25 y Gráfica 4.45) los procesos con unos mejores resultados del porcentaje de eliminación de COT y DQO corresponden a $O_3/UV/H_2O_2/Fe^{3+}/TiO_2$, $O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$, $O_3/UV/S_2O_8^{2-}$, $O_3/UV/Fe^{3+}$ y

$O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+}$, siendo los porcentajes de COT y DQO eliminado superiores al 70 % y 80 %, respectivamente. Cabe destacar que para el proceso $O_3/UV/H_2O_2/Fe^{3+}/TiO_2$, que es el que mayores valores de eliminación de materia orgánica proporciona, el estado de oxidación del carbono orgánico residual es de 2,9, valor que está relativamente cerca del estado de oxidación del carbono en el ácido fórmico (intermedio de oxidación anterior al CO_2). Hay que señalar que un valor muy similar del estado de oxidación del carbono orgánico total se obtiene también para el proceso $O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+}$ ($\epsilon_c = 2,8$) si bien en este caso los porcentajes de COT y DQO eliminado son inferiores.

Tabla 4.25. Resultados obtenidos para los porcentajes de eliminación de COT y DQO y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

PROCESO	%COT	%DQO	ϵ_c
$O_3/UV/H_2O_2/ Fe^{3+}/TiO_2$	78,8	94,8	2,9
$O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$	78,6	88,6	1,7
$O_3/UV/S_2O_8^{2-}$	76,5	83,2	0,9
$O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+}$	70,4	91,8	2,8
$O_3/UV/Fe^{3+}$	68,5	84,9	1,9
$O_3/UV/TiO_2$	60,1	74,7	1,2
$O_3/UV/H_2O_2$	54,4	65,2	0,6
$O_3/VIS/TiO_2$	29,7	58,2	1,4
O_3/TiO_2	23,9	42,7	0,7
O_3/VIS	20,6	21,8	-0,3
O_3/UV	16,1	55,3	1,7
$O_3/S_2O_8^{2-}$	13,5	27,9	0,3
O_3/Fe^{3+}	13,5	31,7	0,5
O_3	10,3	34,3	0,8
O_3/H_2O_2	7,1	70,4	2,6



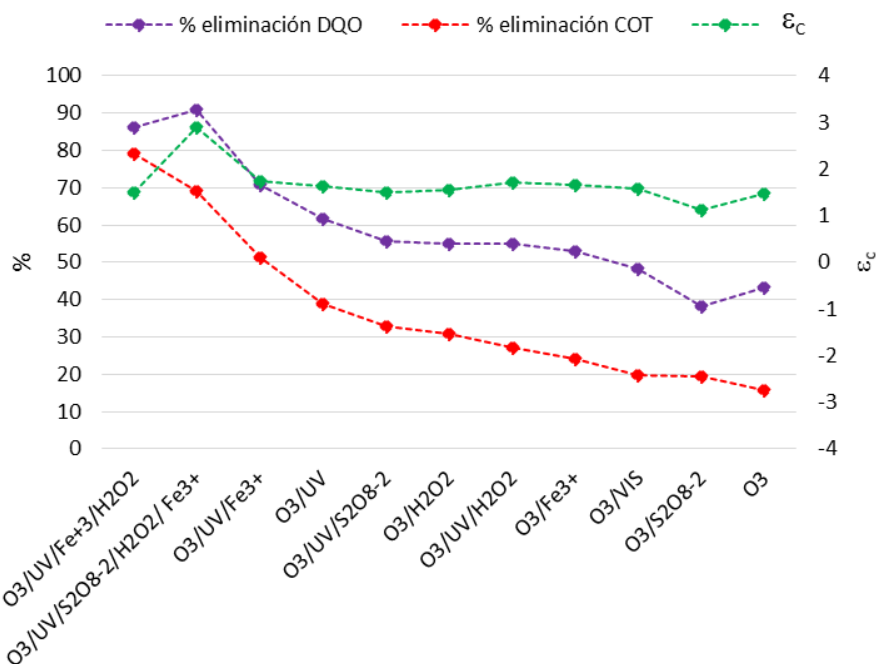
Gráfica 4.45. Porcentaje de DQO y COT eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Tartracina mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

Así mismo, para Azul Patentado V (Tabla 4.26 y Gráfica 4.46) los procesos con unos mejores resultados de porcentaje de eliminación de COT y DQO corresponden a O₃/UV/Fe³⁺/H₂O₂ y O₃/UV/S₂O₈²⁻/H₂O₂/Fe³⁺ con valores de porcentaje de COT y DQO eliminado superiores o iguales al 70 % y 80%, respectivamente. Estos resultados son similares a los analizados previamente para Tartracina, si bien y debido a que con este compuesto se ha podido realizar más variedad de experimentos, existen otros procesos con iguales o mejores resultados que los obtenidos para Azul Patentado V.

Por otro lado, para Azul Patentado V la variación del estado de oxidación del carbono orgánico con respecto al valor inicial es importante, al igual que para Tartracina, se obtiene un valor de este parámetro de 2,9 para el proceso O₃/UV/S₂O₈²⁻/H₂O₂/Fe³⁺.

Tabla 4.26. Resultados obtenidos para los porcentajes de eliminación de COT y DQO y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Azul Patentado V mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

PROCESO	%COT	%DQO	ϵ_c
O ₃ /UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	79,1	86,1	1,5
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻² /H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	68,9	90,9	2,9
O ₃ /UV/Fe ³⁺	51,2	70,7	1,7
O ₃ /UV	38,8	61,7	1,6
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻²	33,0	55,6	1,5
O ₃ /H ₂ O ₂	30,8	54,9	1,5
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	19,1	31,0	1,7
O ₃ /Fe ³⁺	24,3	53,1	1,7
O ₃ /VIS	19,9	48,3	1,6
O ₃ /S ₂ O ₈ ⁻²	19,5	38,2	1,1
O ₃	15,9	43,3	1,5



Gráfica 4.46. Porcentajes de COT y DQO eliminado y estado de oxidación del carbono orgánico (ϵ_c) para Azul Patentado V mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación basados en la utilización de ozono.

Por otra parte, tal y como se pone de manifiesto en las gráficas y tablas anteriores, se tiene que para ambos colorantes los valores inferiores de eliminación de DQO y COT se obtienen para los procesos simples y binarios, situándose estos parámetros en valores inferiores al 55%. Además hay que señalar para este tipo de procesos no existe coincidencia entre las tendencias de los niveles de eliminación de DQO, COT y ε_C para los procesos comunes a ambos colorantes tal y como se pone de manifiesto en las Gráficas 4.46 y 4.47.

4.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA

En este apartado se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos para los procesos de oxidación mediante ultrasonido sobre los dos colorantes. Para ello, se utiliza como magnitud de comparación de los diferentes sistemas de oxidación el porcentaje de retirada o eliminación del colorante (ec. 4.1).

Tal y como ya se ha descrito en capítulos anteriores, la aparición del fenómeno de cavitación depende principalmente de la frecuencia y de la potencia del campo de ultrasonidos; por este motivo se han realizado diferentes experimentos con los dos colorantes con el fin de valorar la influencia de estas variables de operación. Por otra parte, el equipo con el que se han realizado los experimentos (descrito anteriormente en el Capítulo III) permite modificar la duración del tiempo pulso-parada (p-p), por lo tanto esta variable también será analizada. Así, los objetivos planteados fueron:

1. Estudio de la influencia de la frecuencia del campo de ultrasonidos en el porcentaje de eliminación del compuesto.
2. Estudio de la influencia de la potencia del campo de ultrasonidos en el porcentaje de eliminación del compuesto.
3. Estudio de la influencia de la duración pulso-parada de la onda ultrasónica en el porcentaje de eliminación del compuesto

Para ello, se realizaron ocho experiencias diferentes con ambos colorantes donde se modificaron los parámetros de frecuencia (f), potencia (P) y relación pulso-parada (p-p). Las variables utilizadas en cada uno de los experimentos se muestran en la Tabla 4.27. Hay que señalar que el número de experiencias así como su rango de trabajo no pudo ser mayor debido a problemas técnicos, ya que la temperatura del

transductor y del generador aumentaba sustancialmente, lo que podría traducirse en daños técnicos irreversibles en el equipo y, por tanto, imposibilitaría continuar en el tiempo algunas de las experiencias.

Tabla 4.27 Condiciones experimentales de los procesos de oxidación sono-química.

EXPERIENCIA	f(kHz)	p (%)	p-p (ms)
1	578	75	250-50
2	578	50	250-50
3	578	25	250-50
4	578	50	100-100
5	860	50	100-100
6	1140	50	100-100
7	578	50	250-250
8	578	50	100-50

f: frecuencia; p: potencia; p-p: duración del pulso-parada.

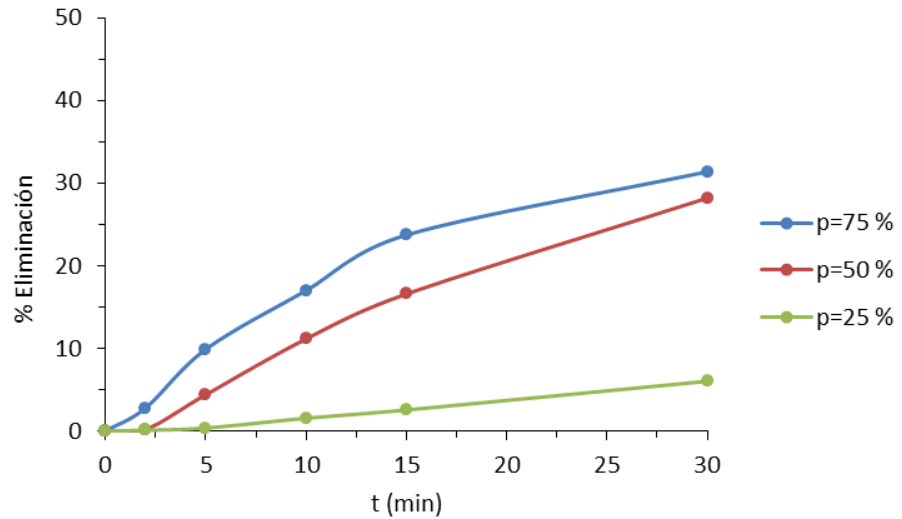
A continuación se analiza la influencia de cada una de las tres variables operativas.

4.3.1. INFLUENCIA DE LA POTENCIA/AMPLITUD DE ULTRASONIDO

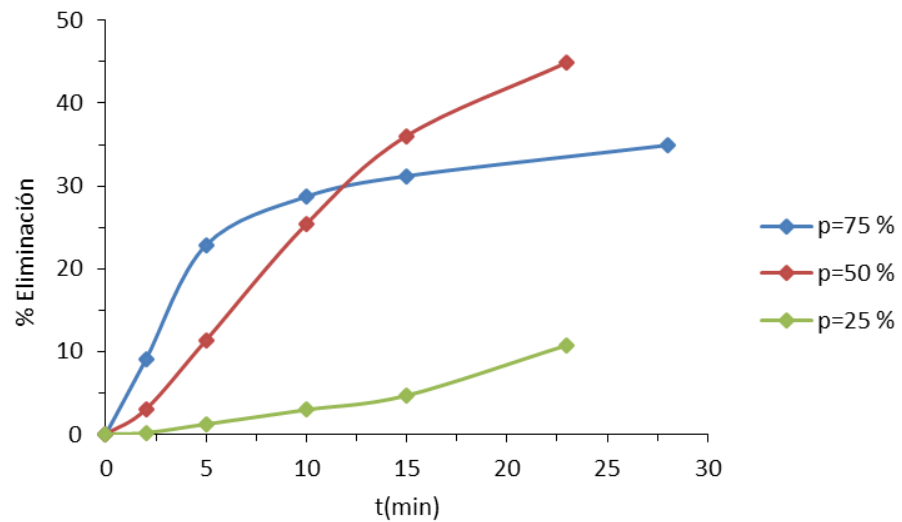
En primer lugar, con el objetivo de estudiar la influencia del valor de la potencia/amplitud, se procede fijando la frecuencia a 578 kHz y los valores de tiempo pulso-parada en 250-50 ms. Los resultados obtenidos se muestran en las Gráficas 4.47 y 4.48 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

A la vista de estos resultados se puede concluir que para el colorante Tartracina (Gráfica 4.47) se observa una influencia positiva de la potencia sobre la eliminación de compuesto. Sin embargo, las diferencias no son

elevadas entre 50 % y 75 % de potencia aplicada. Por el contrario, las diferencias energéticas y/o económicas de su aplicación podrían ser muy diferentes. Estos datos hacen pensar en una potencia del 50% como óptima.



Gráfica 4.47. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Tartracina ($f=578\text{kHz}$; $p-p=250-50\text{ ms}$).



Gráfica 4.48. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Azul Patentado V ($f=578\text{kHz}$; $p-p=250-50\text{ ms}$).

Por otra parte, para el colorante Azul Patentado V (Gráfica 4.48) los niveles de degradación obtenidos con la amplitud del 50% incluso mejoran a los obtenidos con la mayor potencia a partir de los diez minutos de experimentación, por lo que igualmente se considera este valor como óptimo.

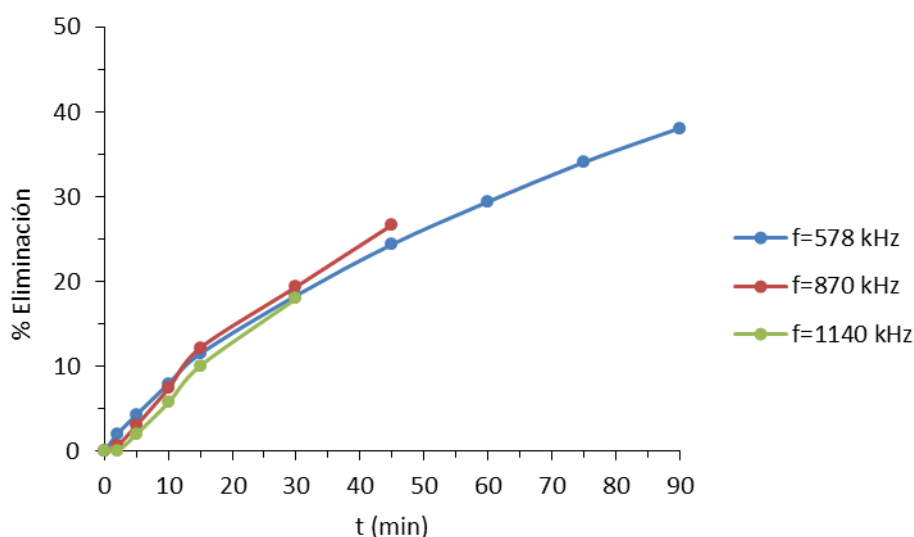
Estos resultados son los esperados ya que un aumento en la potencia corresponde a un aumento en el número de micro-burbujas generado hasta un determinado límite. Resultados similares fueron obtenidos por Quesada-Peñate y colaboradores en 2009, quienes estudiaron la degradación mediante oxidación por ultrasonido de paracetamol y levodopa.

Por otro lado, se tiene que para este tipo de procesos oxidativos, y a diferencia de lo que ocurría en los procesos químicos de oxidación analizados anteriormente, los resultados obtenidos para Azul Patentado V son más favorables, tanto en velocidad como el porcentaje de eliminación alcanzado, que para Tartracina.

4.3.2. INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA DE ULTRASONIDO

En segundo lugar, a la vista de los resultados obtenidos y analizados anteriormente, y teniendo en cuenta los problemas técnicos encontrados para potencias elevadas debido al aumento de la temperatura, se procede a fijar la potencia al 50 % y los valores de tiempo pulso-parada en 100-100 ms (los recomendados por el fabricante) modificándose la frecuencia con el fin de estudiar la influencia de esta variable. Los resultados obtenidos se muestran en las Gráficas 4.49 y 4.50 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

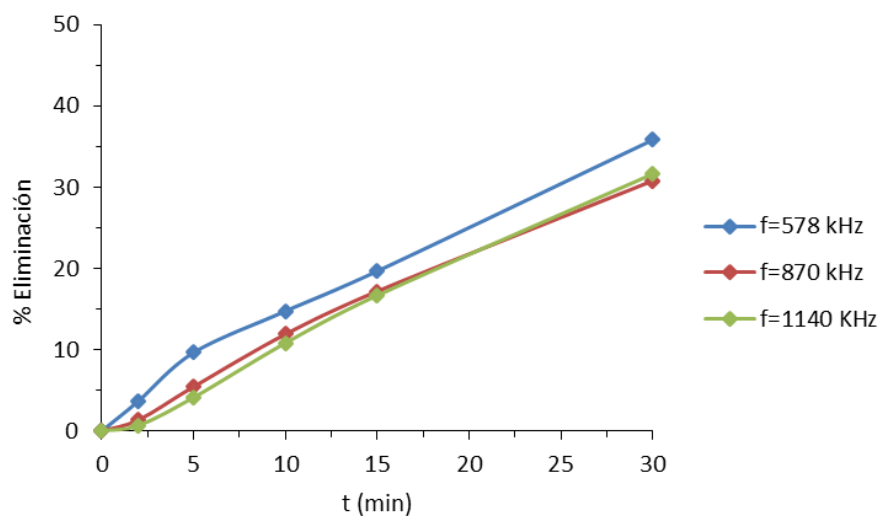
Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que para Tartracina (Gráfica 4.49) no se aprecian diferencias notables en los valores de porcentaje de eliminación para las frecuencias estudiadas durante el mismo tiempo de experimentación, por lo que se concluye que ésta no es una variable influyente y por tanto, por motivos económicos y energéticos se debería emplear la menor de las frecuencias (578 kHz). Si bien, debido a que para la frecuencia de 578 KHz se pudo prolongar más en el tiempo la reacción la eliminación final de colorante obtenida es algo superior. Por lo tanto, teniendo en cuenta que durante la degradación mediante ultrasonido para frecuencias comprendidas entre 300-1000 kHz el principal mecanismo de oxidación son las reacciones debidas a los radicales $\bullet\text{OH}$ se puede concluir que la generación de éstos no depende de la frecuencia utilizada.



Gráfica 4.49. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Tartracina ($p=50\%$; $p-p=100-100$ ms).

Por otro lado, para Azul Patentado V (Gráfica 4.50) se obtienen incluso valores más elevados de % eliminación para la frecuencia de 578 kHz, si bien éstos son muy similares a los obtenidos para las frecuencias de 860

kHz y 1140 kHz. Por ello, también en este caso se considera como óptima una frecuencia de 578 kHz.



Gráfica 4.50. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Azul patentado V ($f=578\text{kHz}$; $p-p=100-100\text{ ms}$).

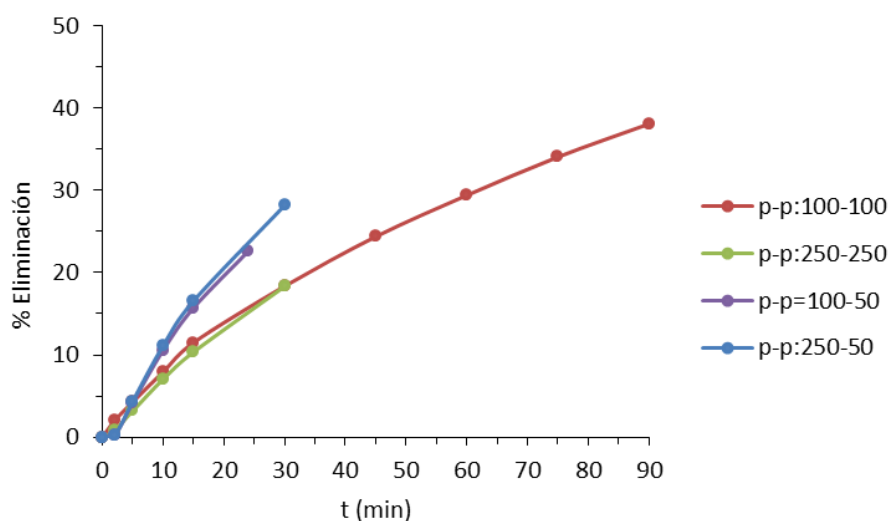
Ejemplos de resultados análogos fueron los obtenidos por Kidak y Dogan (2012) para Atracina, por Quesada-Peñate y col. (2009) para paracetamol y levodopa o por Dükkanci y col. (2012) para el colorante de tipo azo Orange II. Así, aunque el colapso de las burbujas generadas por cavitación es más rápido y violento a frecuencias altas, resultando un aumento en la presión generada en momento de ruptura y en un aumento de la eficiencia en la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$, se sabe que existe una frecuencia óptima más allá de la cual los efectos de la frecuencia sobre los procesos son perjudiciales (Hung y Hoffmann, 1999; Gogate y col., 2003). A frecuencias muy altas el efecto de cavitación se reduce, bien debido a una refracción de la onda de sonido que produce una presión negativa de una duración insuficiente y/o bien debido a que la intensidad para iniciar la cavitación o el ciclo de compresión se produce más rápido que el tiempo necesario para que micro-burbuja colapse (Thompson y Doraiswamy, 1999).

Al igual que en el caso anterior, también para esta combinación de variables, se obtienen mayores valores de eliminación de Azul Patentado V que de Tartracina para un mismo tiempo de reacción.

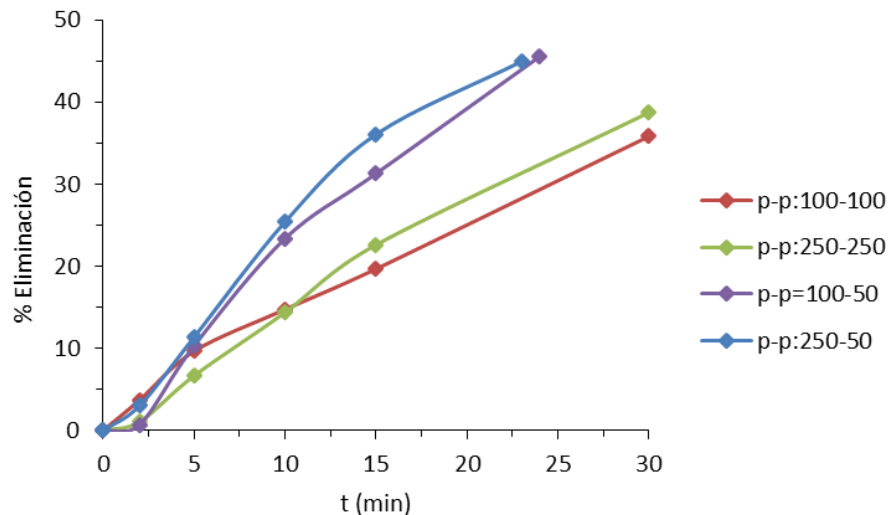
4.3.3. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN PULSO-PARADA

En tercer lugar y con el objeto de analizar la influencia de la variable “relación pulso-parada (p-p)” se fija una frecuencia de 578 kHz (ya que tal y como se ha descrito anteriormente produce los mayores valores de porcentaje de eliminación) y una potencia del 50 % (por los motivos ya mencionados). Los resultados obtenidos para los dos colorantes se muestran en las Gráficas 4.51 y 4.52 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que para ambos colorantes se obtiene una mayor velocidad de eliminación para valores de pulso-parada de 250-50 ms o de 100-50 ms, correspondientes a relaciones p-p de 5:1 y 2:1. Relaciones de 1:1 llevan a velocidades de eliminación muy inferiores.



Gráfica 4.51. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Tartracina ($f=578\text{kHz}$; $p=50\%$).



Gráfica 4.52. Influencia de la potencia sobre la eliminación de Azul patentado V Tartracina ($f=578\text{kHz}$; $p=50\%$).

Así mismo, la relación pulso-parada de 100-50 ms será la óptima. En estas condiciones la energía consumida por el dispositivo será 2/5 partes que la consumida para una relación pulso-parada de 5:1 (250-50 ms) y los resultados obtenidos de eliminación de colorante son prácticamente los mismos.

Como era de esperar, con relaciones de pulso-parada muy bajas (1:1) se obtienen resultados más desfavorables. Esto es debido a que existe una menor formación de micro-burbujas, y por tanto, una menor velocidad de oxidación (Thompson y Doraiswamy, 1999).

Quizás el aspecto más interesante de este estudio, es que según estos resultados las relaciones pulso-parada superiores a 2 no se traducen en mejoras sobre la cinética de oxidación.

También en este caso, los porcentajes de eliminación alcanzados por el colorante Azul Patentado V son superiores a los de Tartracina para un mismo tiempo de reacción.

4.4. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN

En este apartado se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos para los procesos de electro-oxidación mediante oxidación anódica transcurridos 120 minutos de experimentación. Con el propósito de establecer la influencia de las variables de operación sobre dicho proceso, así como las posibles interacciones existentes entre ellas, y determinar un óptimo dentro de los límites de estudio, se llevó a cabo un diseño estadístico de experimentos. La eliminación de los colorantes (expresado en porcentaje), la constante cinética de pseudo-primer orden (k) y la eliminación de carbono orgánico total (COT) fueron elegidas como variables objetivo, ya que su optimización es la que resulta más interesante. Así mismo las variables de estudio seleccionadas, las cuales previsiblemente ejercen un mayor efecto sobre las variables objetivo son la densidad de corriente (j) y la concentración de colorante (C), manteniendo en un valor constante el resto de variables operativas.

Los objetivos principales del diseño de experimentos han sido:

- Analizar la influencia y posibles interferencias entre las variables de estudio seleccionadas: densidad de corriente y concentración de colorante.
- Encontrar el valor óptimo de las variables operativas que deberían estar dentro de la región de estudio y no en los extremos.
- Determinar y examinar la superficie de respuesta y las curvas de contorno.

En la Tabla 4.28 se muestran las variables de estudio, la región de estudio (valores axiales, factoriales y central) y los valores reales de las

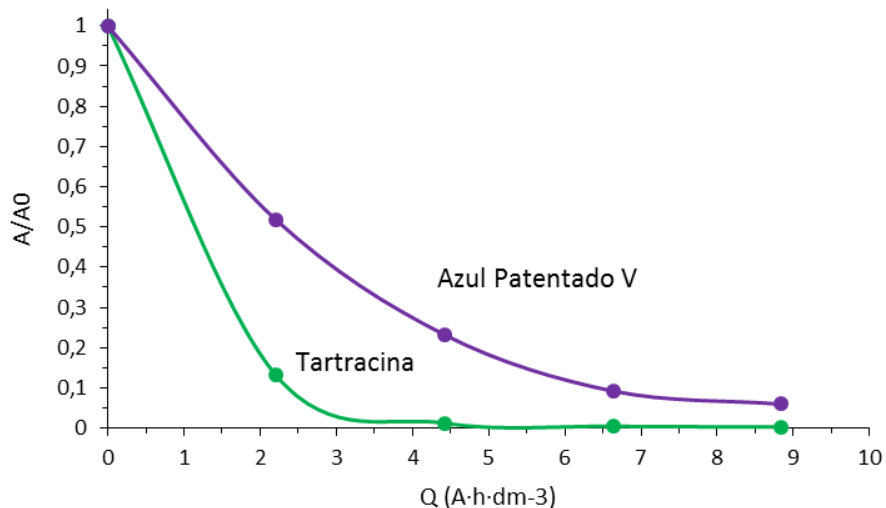
condiciones operativas que conforman el diseño calculados a partir de la ec. (3.11).

Tabla 4.28 Valores axiales, factoriales y centrales de las variables de estudio para el tratamiento de electro-oxidación.

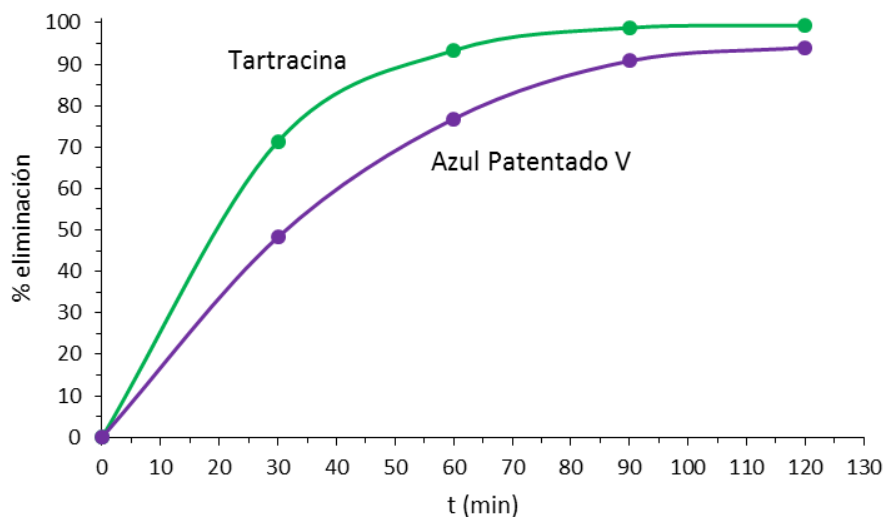
Variable	Axial (-1,4142)	Factorial (-1)	Central (0)	Factorial (+1)	Axial (+1,4142)
C (ppm)	3,0	10,3	28,0	45,7	53,0
j (mA/cm ²)	3,84	12,7	34,0	55,3	64,10

En las Gráficas 4.53 y 4.54 se muestran la evolución de la concentración de los colorantes en función de la carga de corriente aplicada para el experimento central (valor codificado 0,0). Hay que señalar que, si bien lo normal es representar la ratio en valores de concentración (C/C_0), debido a que la bibliografía consultada representa dicho cociente con valores de absorbancias se ha representado el A/A_0 (donde A_0 es la absorbancia inicial y A la absorbancia a un tiempo determinado) con el fin de poder comparar estos resultados con la bibliografía analizada. Se observa que el comportamiento de los colorantes es diferente siendo la caída de la ratio A/A_0 más rápida en Tartracina que en Azul Patentado V. El hecho de la eficacia de esta técnica según el compuesto a degradar ha sido ya analizado en detalle para diferentes colorantes orgánicos (Saez y col., 2007). Probablemente, la destrucción del grupo azo ($-N=N-$) de la Tartracina sea mucho más rápida que la destrucción de otros grupos cromóforos para Azul Patentado V.

Por otra parte analizando el porcentaje de eliminación frente al tiempo de reacción representado en la Gráfica 4.54, se observa que para ambos colorantes se obtienen conclusiones muy parecidas. La eficacia de esta técnica es siempre superior para el caso de Tartracina alcanzándose un alto porcentaje de eliminación con mayor rapidez, tal y como sucedía en los procesos químicos de oxidación analizados previamente.



Gráfica 4.53. Evolución en la ratio A/A_0 con la carga aplicada durante la electrólisis para Tartracina y Azul Patentado V, en el experimento central (experiencia nº 13).



Gráfica 4.54 Evolución del porcentaje de eliminación con el tiempo de electrólisis para Tartracina y Azul Patentado V, en el experimento central (experiencia nº 13).

Si se analizan los datos del diseño de experimentos, a partir de los datos de una de las variables objetivo (porcentaje de eliminación de colorante, “k” o %COT) el programa estadístico proporciona las correspondientes ecuaciones de regresión del tipo ec. 3.8, las cuales informan de la

contribución de cada una de las variables de estudio; esta ecuación corresponde con la ec. (4.12),

$$\% \text{ eliminación} = a + b \cdot C + c \cdot j + d \cdot (C)^2 + e \cdot C \cdot j + f \cdot (j)^2 \quad \text{ec. (4.12)}$$

donde la variable objetivo es la eliminación de colorante en %, “k” o el porcentaje de COT eliminado y a , b , c , d , e y f son los coeficientes de la ecuación de ajuste. A mayor valor del coeficiente, mayor influencia de esa variable sobre la variable objetivo.

4.4.1. VARIABLE OBJETIVO: PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE COLORANTE

Tras 120 minutos de reacción los resultados obtenidos para ambos colorantes se muestran en la Tabla 4.29.

4.4.1.1. Análisis numérico

ANOVA univariante

En la Tabla 4.30 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (porcentaje de eliminación) para Tartracina.

Así para Tartracina, los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95% y que modificarían la variable objetivo con su variación son la densidad de corriente y el cuadrado de la misma.

Así mismo los valores de r^2 y r^2 (ajustado) para este colorante indican la bondad de las ecuaciones ajustadas que se muestran en el siguiente apartado.

Tabla 4.29. Porcentaje de eliminación de colorante y valores codificados mediante tratamiento de electro-oxidación.

Exp.	Valores codificados		% eliminación	% eliminación
	j	C	Azul Patentado V	Tartracina
1	1	-1	97,71	99,63
2	0	0	94,99	99,7
3	0	1,414	91,40	99,34
4	0	0	94,80	99,79
5	-1,414	0	56,01	57,85
6	0	0	94,03	99,74
7	-1	-1	68,06	98,93
8	-1	1	58,13	90,55
9	1,414	0	96,74	99,97
10	0	-1,414	89,97	99,77
11	0	0	94,66	99,63
12	0	0	94,28	99,72
13	0	0	94,05	99,71
14	0	0	94,10	99,75
15	0	0	94,62	99,7
16	1	1	92,68	99,94

Procediendo de la misma forma para Azul Patentado V, en la Tabla 4.31 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (porcentaje de eliminación) para este colorante.

Así, para Azul Patentado V, y a diferencia de para Tartracina, los factores estadísticamente significativos son la densidad de corriente, el cuadrado de la misma y el cuadrado de la concentración de compuesto.

Por otra parte, los valores de r^2 y r^2 (ajustado) para este colorante indican la bondad de las ecuaciones ajustadas, si bien estos porcentajes son algo superiores a los obtenidos para Tartracina.

Tabla 4.30. Análisis de la varianza para la eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	606,505	606,505	0,0041
B:C	9,41372	9,41372	0,6543
AA	563,975	563,975	0,0051
AB	18,879	18,879	0,5281
BB	29,6842	29,6842	0,4316
Error total	441,932	44,1932	
Total (corr.)	1670,39		

$r^2 = 93,54 \%$; r^2 (ajustado) = 89,31 %; Error estándar = 4,64;
Error de la media = 2,157

Tabla 4.31. Análisis de la varianza para la eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	1854,86	1854,86	0,0000
B:C	20,923	20,923	0,1388
AA	821,138	821,138	0,0000
AB	6,0025	6,0025	0,4091
BB	70,7452	70,7452	0,0143
Error total	80,8555	8,08555	
Total (corr.)	2854,53		

$r^2 = 97,16 \%$; r^2 (ajustado) = 95,75 %; Error estándar = 2,843;
Error de la media = 1,454

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

Los resultados experimentales del diseño se han ajustado a una ecuación del tipo ec. (4.12). En la ec. (4.13) aparecen los coeficientes de ajuste para cada uno de los factores para Tartracina y en la ec. (4.14) para Azul

Patentado V. El signo positivo o negativo señala la influencia favorable o desfavorable del efecto sobre la eliminación. Cuanto mayor sea el valor absoluto del coeficiente de regresión, mayor será la influencia de ese factor sobre la variable objetivo.

$$\begin{aligned} \% \text{ Eliminación} = & 99,7175 + 8,70709 \cdot j - 1,08477 \cdot C - 8,39627 \cdot j^2 \\ & + 2,1725 \cdot j \cdot C + 1,92628 \cdot C^2 \end{aligned} \quad \text{ec. (4.13)}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Eliminación} = & 94,4413 + 15,2269 \cdot j - 1,61721 \cdot C - 10,1313 \cdot j^2 \\ & + 1,225 \cdot j \cdot C - 2,97375 \cdot C^2 \end{aligned} \quad \text{ec. (4.14)}$$

Puede observarse en las ecuaciones 4.13 y 4.14 que para ambos colorantes la concentración de colorante tiene un efecto negativo sobre la eliminación, lo cual es lógico ya que si se incrementa la concentración de compuesto el nivel de eliminación alcanzado disminuye.

Por otro lado, la densidad de corriente tiene un efecto positivo sobre la eliminación de colorante, a mayor densidad de corriente mayor es la oxidación de dichos compuestos. Este efecto puede explicarse por la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la superficie anódica, que aumenta al aumentar la densidad de corriente.

Optimización de la variable objetivo.

En la Tabla 4.32 se indican los valores óptimos codificados y reales de las variables de operación para el colorante Tartracina. Análogamente, los valores para Azul Patentado V se presentan en la Tabla 4.33. Si el valor óptimo se encuentra en uno de los vértices de la región de estudio (-1.414 ó + 1.414), significa que no existe un valor óptimo para esa variable y sólo se puede hablar de la tendencia o influencia de dicha variable.

En las Tablas 4.32 y 4.33 puede observarse que existe un óptimo para ambos colorantes que se encuentra dentro de la región de trabajo y, en

general, muy próximos al valor central, lo que indica que la experiencia previa del grupo de investigación en este tipo de procesos ha permitido partir de unas condiciones de operación que ya de por sí han hecho posible obtener porcentajes de eliminación muy altos.

Tabla 4.32. Valores codificados y reales óptimos para la eliminación de Tartracina mediante tratamiento de electro-oxidación.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	0,0353	34,8
C (ppm)	0,0313	27,6

Tabla 4.33. Valores codificados y reales óptimos para la eliminación de Azul Patentado V mediante tratamiento de electro-oxidación.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	0,6205	47,2
C (ppm)	-0,0135	27,8

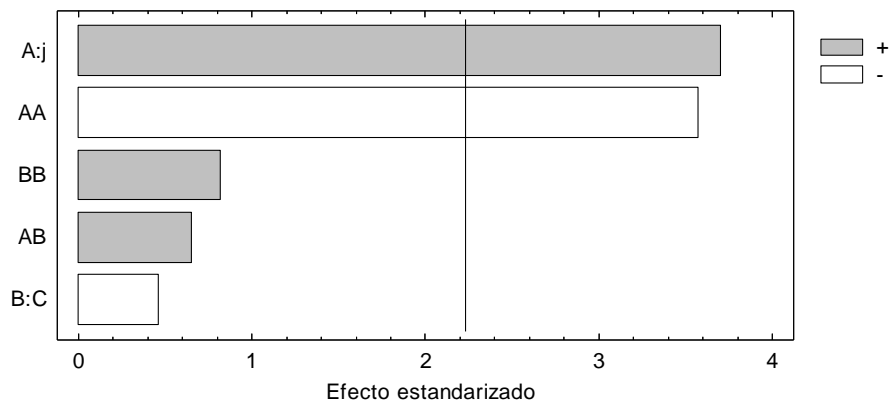
4.4.1.2. Análisis gráfico

Pareto o efectos estandarizados

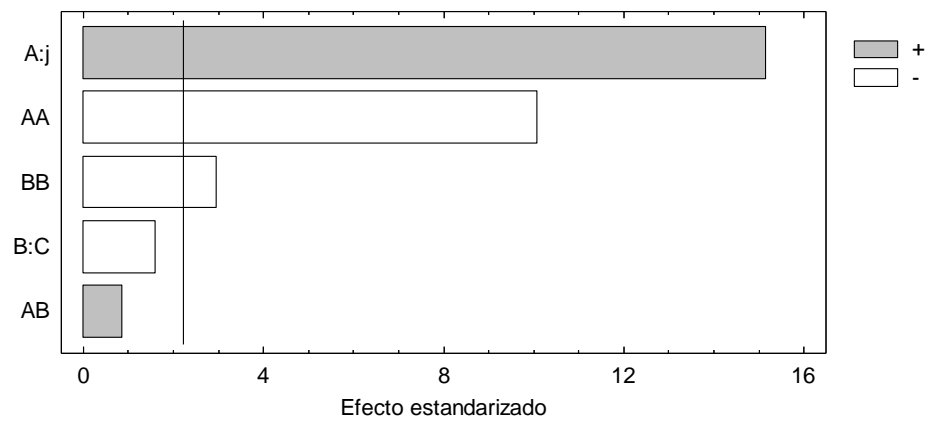
En la Gráfica 4.56 y Gráfica 4.55 se muestra el gráfico de Pareto estandarizado, tomando el parámetro porcentaje eliminación como variable respuesta para Tartracina y Azul Patentado V y, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Gráfica 4.55 para el colorante Tartracina, se comprueba que los efectos estadísticamente significativos son la densidad de corriente y su cuadrado, siendo la influencia del primero positiva y negativa la del segundo. De la misma forma, en la Gráfica 4.56 para Azul Patentado V, los efectos estadísticamente significativos son, de mayor a menor medida, la densidad de corriente, su cuadrado y el

cuadrado de la concentración. Esta influencia es positiva para la densidad de corriente y negativa para las otras dos variables.



Gráfica 4.55. Gráfico de Pareto estandarizado para la eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.



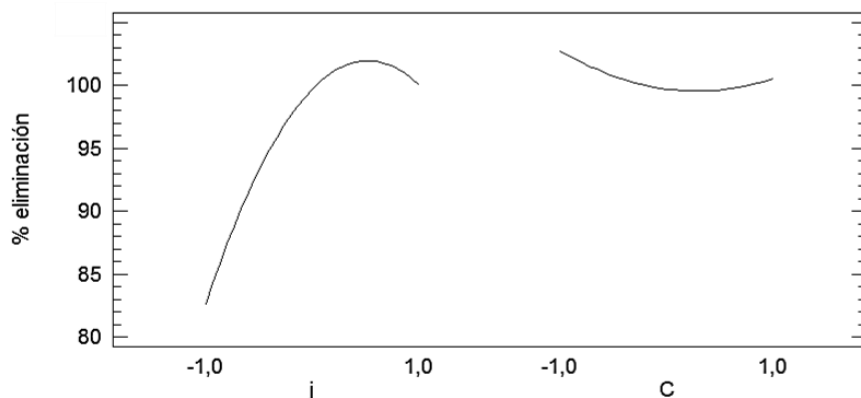
Gráfica 4.56. Gráfico de Pareto estandarizado para la eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Efectos principales

En los gráficos de efectos principales se puede comparar la influencia de las diferentes variables de operación sobre la variable objetivo.

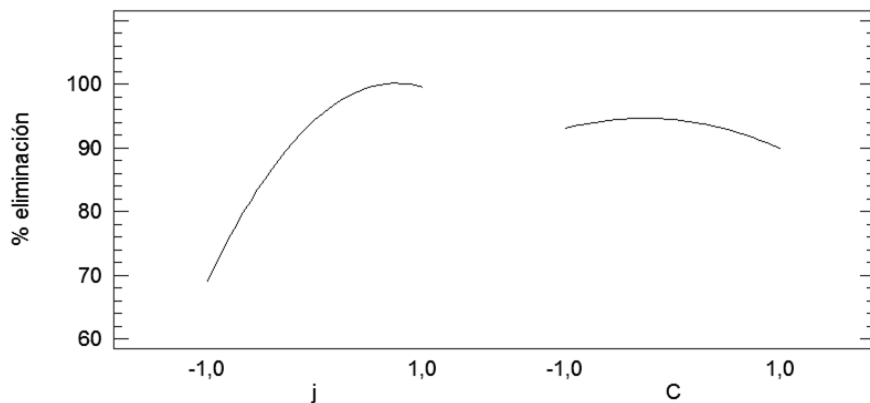
Tal y como se muestra, en la Gráfica 4.57 para Tartracina, la densidad de corriente tiene un efecto más marcado y positivo sobre la eliminación.

Por el contrario la concentración de colorante ejerce un ligero efecto negativo.



Gráfica 4.57. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.

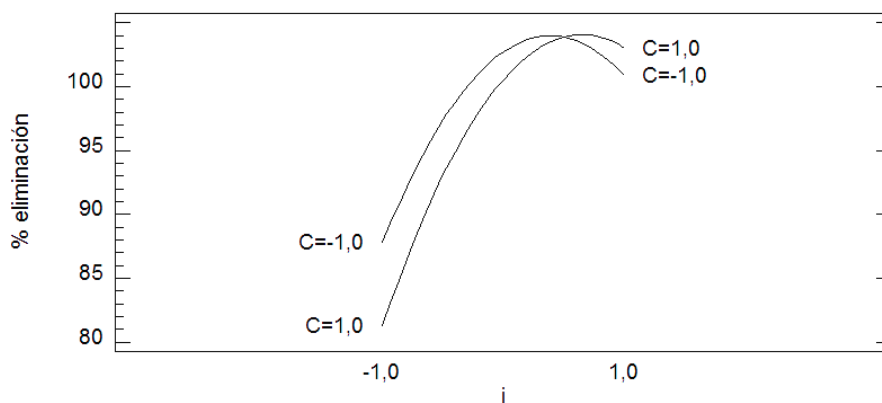
En la Gráfica 4.58 se muestra la influencia de las variables de operación para Azul Patentado V, en este caso, y al igual que sucedía para Tartracina, la densidad de corriente tiene un efecto más intenso sobre estas variables. Así mismo, la concentración tiene un ligero efecto negativo.



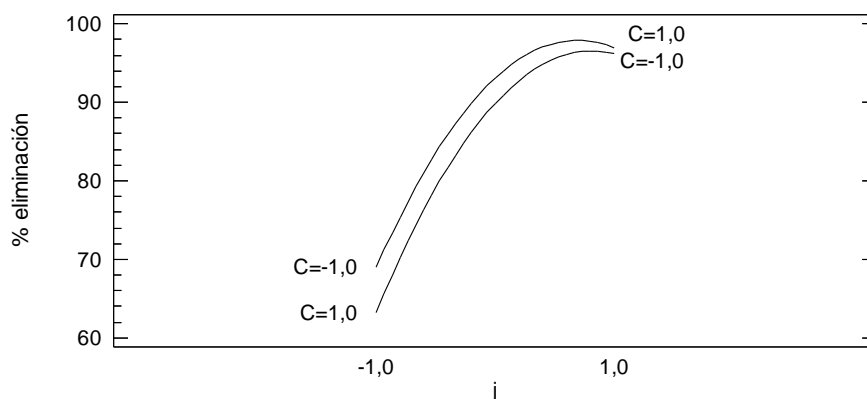
Gráfica 4.58. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Interacción entre las variables

La interacción entre las variables de estudio para Tartracina se muestra en la Gráfica 4.59. Tal y como puede comprobarse existe una interacción clara entre la densidad de corriente y la concentración de compuesto dentro de la región a estudio.



Gráfica 4.59. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para la eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.



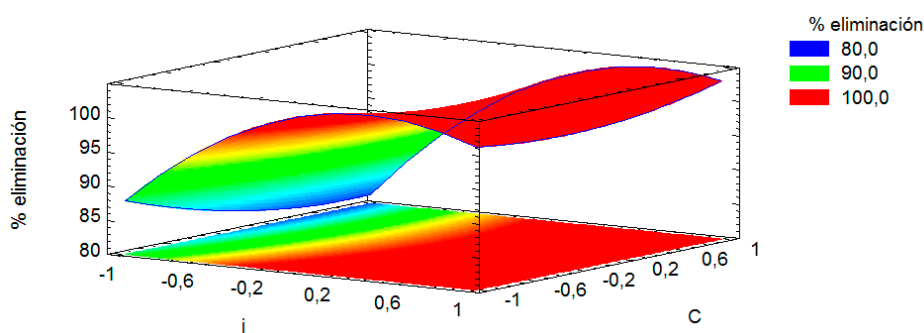
Gráfica 4.60. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para la eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

La interacción entre las variables de estudio para Azul Patentado V se recoge en la Gráfica 4.60. En dicha gráfica queda de manifiesto que existe una tendencia a la interacción entre la densidad de corriente y la

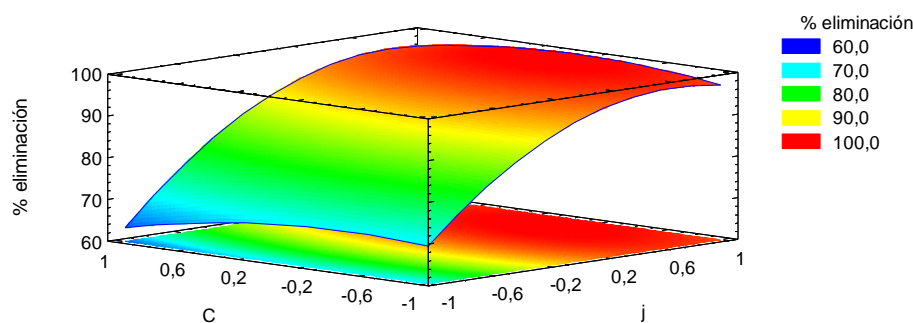
concentración de compuesto, si bien no se concreta dentro de la región a estudio.

Superficie de respuesta y curva de contorno

A partir del ajuste de regresión múltiple, entre el parámetro porcentaje de eliminación y cada una de las variables de estudio, puede dibujarse la superficie de respuesta y curva de contorno. En las gráficas 4.61 y 4.62 se representan las superficies de respuesta y las curvas de contorno para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.



Gráfica 4.61. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.



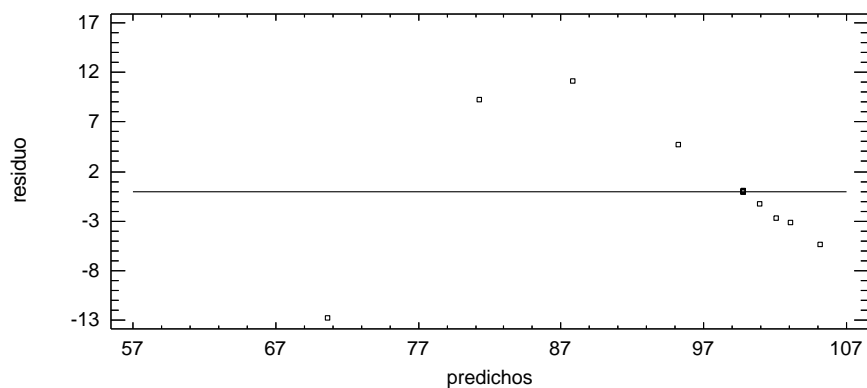
Gráfica 4.62. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel para la eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Como puede observarse en dichas gráficas las superficies de respuesta son convexas dentro de la región de estudio para ambos colorantes, apreciándose un máximo que coincide con el óptimo obtenido para las

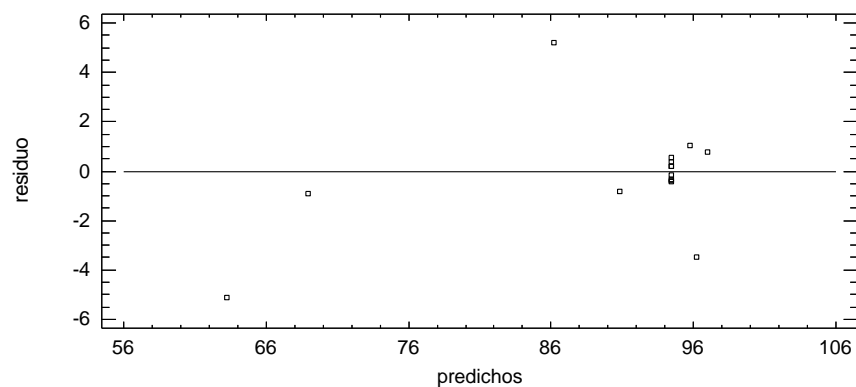
variables operativas. Por otra parte para Tartracina (Gráfica 4.61) se observa la interacción entre las dos variables operativas descrita ya en el apartado anterior.

Análisis de residuos

Se representa la diferencia entre el porcentaje de eliminación experimental y porcentaje de eliminación calculado mediante la ecuación de regresión para todos los experimentos en la Gráficas 4.63 y 4.64 para Tartracina y Azul patentado V, respectivamente.



Gráfica 4.63. Análisis de residuos para la variable objetivo eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación.

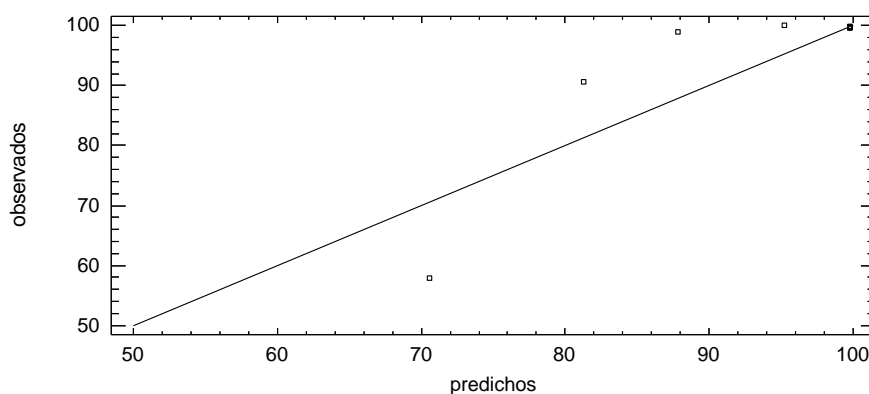


Gráfica 4.64. Análisis de residuos para la variable objetivo eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

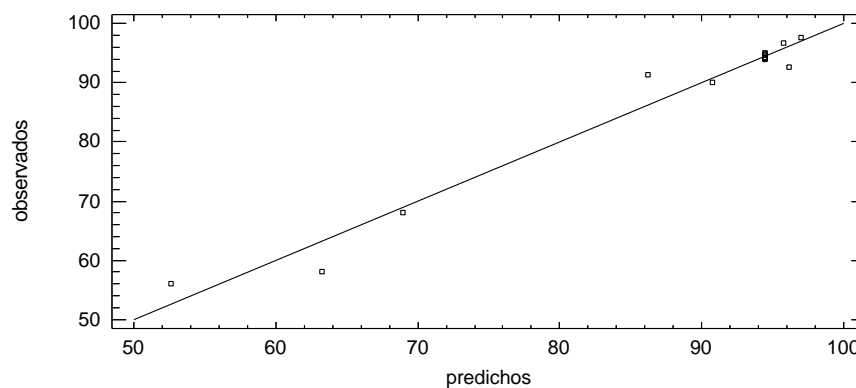
Tal y como se muestra en las gráficas anteriores para ambos colorantes, los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente y además a ambos lados del eje $y=0$ (valores positivos y negativos). Se puede ver que no hay una tendencia de los residuos. Así, la asignación al azar del diseño es totalmente funcional y no se observa ninguna acumulación de error experimental.

Valores pronosticados

En las Gráficas 4.65 y 4.66 se ha representado el gráfico de los valores pronosticados para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. Estos gráficos representan la relación existente entre el parámetro porcentaje de eliminación experimental y calculado con su correspondiente ecuación (ec. (4.13) para Tartracina y ec. (4.14) para Azul Patentado). En ellos, para ambos colorantes, se pueden observar que la dispersión de los datos experimentales de la variable objetivo respecto a los valores calculados es mínima, lo cual verifica la bondad de las ecuaciones que proporciona el método utilizado. Estos gráficos son complementarios a los de análisis de residuos mostrados anteriormente.



Gráfica 4.65. Valores experimentales de eliminación de Tartracina mediante electro-oxidación observados frente a pronosticados.



Gráfica 4.66. Valores experimentales de eliminación de Azul Patentado V mediante electro-oxidación observados frente a pronosticados.

4.4.2. VARIABLE OBJETIVO: PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE COT

En este apartado se procede al análisis de los resultados obtenidos para el diseño mismo estadístico que en el caso anterior (Tabla 4.28) tomando como variable objetivo la eliminación de carbono orgánico total expresado en porcentaje (%COT) tras 120 minutos de reacción. Los resultados obtenidos para Tartracina y Azul Patentado V se muestran en la Tabla 4.34.

4.4.2.1. Análisis numérico

ANOVA univariante

En las Tablas 4.35 y 4.36 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (porcentaje de COT eliminado) para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

Tabla 4.34. Porcentaje de COT eliminado y valores codificados mediante electro-oxidación.

Exp.	Valores codificados		%COT	
	j	C	Tartracina	Azul Patentado V
1	1	-1	55,91	66,68
2	0	0	72,21	72,9
3	0	1,414	66,55	74,64
4	0	0	72,1	73,1
5	-1,414	0	22,07	35,6
6	0	0	72,3	72,87
7	-1	-1	28,46	36,37
8	-1	1	13,91	64,07
9	1,414	0	70,83	80,67
10	0	-1,414	30,92	74,82
11	0	0	72,13	72,8
12	0	0	72,31	72,9
13	0	0	72,28	72,7
14	0	0	72,24	73
15	0	0	73,1	72,8
16	1	1	60,6	86,86

Tal y como se muestra en la Tabla 4.35 para Tartracina, los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, y que modificarían la variable objetivo con su variación son la densidad de corriente, el cuadrado de la misma y la concentración de compuesto.

Por otra parte para Azul Patentado V (Tabla 4.36), los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, y que modificarían la variable objetivo con su variación son la densidad de corriente, el cuadrado de la misma y el cuadrado de la concentración de compuesto.

Así mismo, para ambos colorantes, a la vista de los valores de r^2 y r^2 (ajustado) se comprueba la bondad de las ecuaciones ajustadas que se muestran en el siguiente apartado.

Tabla 4.35. Análisis de la varianza para porcentaje de COT de Tartracina mediante electro-oxidación.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	1706,41	1706,41	0,0000
B:C	283,524	283,524	0,0140
AA	526,015	526,015	0,0023
AB	14,1376	14,1376	0,5220
BB	0,285032	0,285032	0,9268
Error total	321,13	32,113	
Total (corr.)	2851,5		

$r^2 = 92,736 \%$; r^2 (ajustado) = 89,107 %; Error estándar = 3,656;
Error de la media = 1,436

Tabla 4.36. Análisis de la varianza para porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	2559,6	2559,6	0,0001
B:C	205,318	205,318	0,0897
AA	1778,46	1778,46	0,0003
AB	92,5444	92,5444	0,2358
BB	1516,35	1516,35	0,0005
Error total	581,753	58,1753	
Total (corr.)	6734,03		

$r^2 = 91,361 \%$; r^2 (ajustado) = 87,0415 %; Error estándar = 5,62727;
Error de la media = 2,80189

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

Los resultados experimentales del diseño se han ajustado a una ecuación del tipo ec. (4.12). En la ec. (4.15) aparecen los coeficientes de ajuste para Tartracina y en la ec. (4.16) para Azul Patentado V.

$$\% \text{ eliminación COT} = 72,8838 + 14,6048 \cdot j + 5,9532 \cdot C - 8,10878 \cdot j^2 - 1,88 \cdot j \cdot C + 0,188757 \cdot C^2 \quad \text{ec. (4.15)}$$

$$\% \text{ eliminación COT} = 72,3338 + 17,8872 \cdot j + 5,06605 \cdot C - 14,91 \cdot j^2 + 4,81 \cdot j \cdot C - 13,7675 \cdot C^2 \quad \text{ec. (4.16)}$$

Como puede observarse en las ecuaciones 4.15 y 4.16, la concentración de colorante tiene un efecto positivo sobre la eliminación de COT. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que a mayor concentración de compuesto es más probable que los radicales hidroxilo puedan llevar a cabo su acción oxidante antes de desactivarse.

Por otra parte, la densidad de corriente tiene un efecto positivo sobre la eliminación de COT, a mayor densidad de corriente mayor es la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y por tanto la oxidación de dichos compuestos.

Optimización de la variable objetivo.

A continuación se indican los valores óptimos codificados y reales de las variables de operación, en las Tablas 4.37 y 4.38 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

Tal y como se ha explicado con anterioridad estos valores óptimos no deben encontrarse en ninguno los vértices de la región de estudio (-1.4142 ó + 1.4142). En este caso, y tal y como puede observarse en la Tabla 4.37, para Tartracina, no existe un óptimo dentro de la región de

estudio para la concentración, sin embargo sí se puede determinar un valor óptimo para la densidad de corriente. Por otra parte, para Azul Patentado V, tal y como se muestra en la Tabla 4.38, existe un óptimo dentro de la región de trabajo para las dos variables estudiadas.

Tabla 4.37. Valores óptimos codificados y reales para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante electro-oxidación.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	0,736578	49,7
C (ppm)	1,41421	53,0

Tabla 4.38. Valores óptimos codificados y reales para porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	0,647837	47,8
C (ppm)	0,29736	33,3

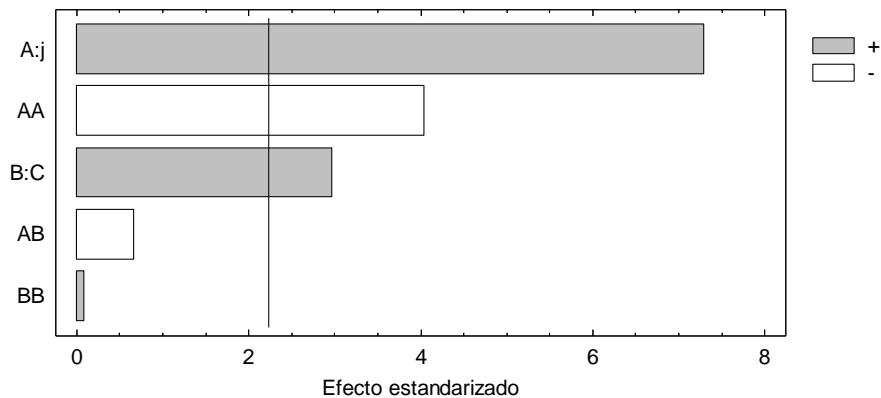
4.4.2.2. Análisis gráfico

Pareto o efectos estandarizados

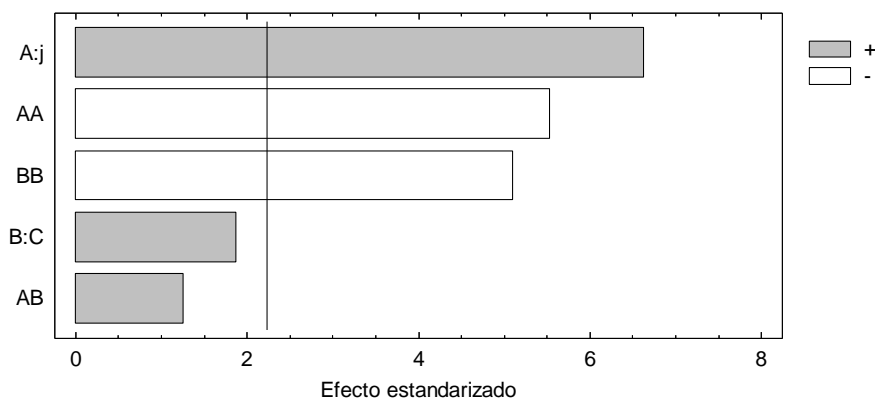
En la Gráfica 4.67 se muestra el gráfico de Pareto estandarizado para Tartracina, tomando el parámetro porcentaje de COT eliminado como variable de respuesta. Se aprecia que los efectos estadísticamente significativos son, de mayor a menor medida, la densidad de corriente, su cuadrado y la concentración. Esta influencia es negativa para el cuadrado de la intensidad de corriente y positiva para las otras dos variables.

El gráfico de Pareto correspondiente a Azul Patentado V se muestra en Gráfica 4.68, donde se ha tomado el parámetro porcentaje de eliminación de COT como variable de respuesta. Se aprecia que los efectos estadísticamente significativos son, de mayor a menor medida, la

densidad de corriente, su cuadrado y el cuadrado de la concentración. Esta influencia es positiva para la densidad de corriente y negativa para las otras dos variables.



Gráfica 4.67. Gráfico de Pareto estandarizado para el porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante de electro-oxidación.

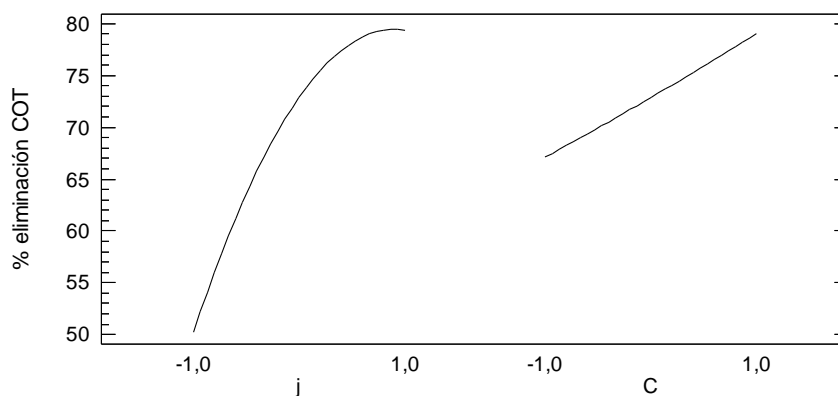


Gráfica 4.68. Gráfico de Pareto estandarizado para el porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante de electro-oxidación.

Efectos principales

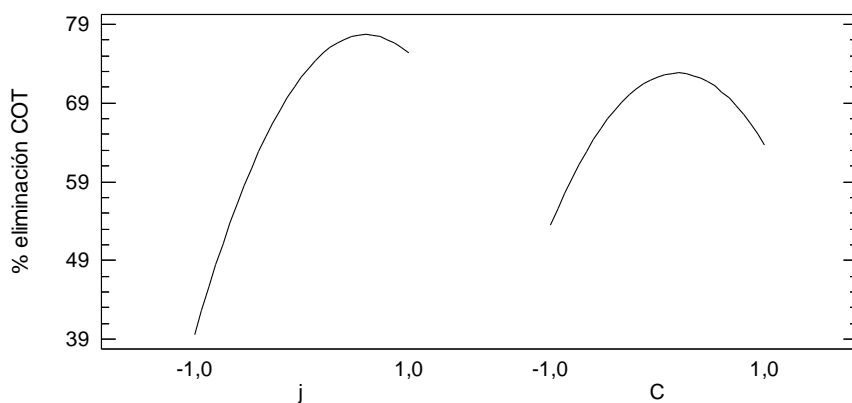
Para comparar la influencia de las diferentes variables de operación sobre la variable objetivo se procede a representar los gráficos de efectos principales (Gráfica 4.69 y Gráfica 4.70 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente).

En la Gráfica 4.69, para Tartracina, se muestra que la densidad de corriente tiene un efecto más intenso y positivo sobre la eliminación de COT (existiendo un máximo), mientras que la concentración tiene un efecto menos intenso pero también positivo.



Gráfica 4.69. Gráfico de los efectos principales para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante electro-oxidación.

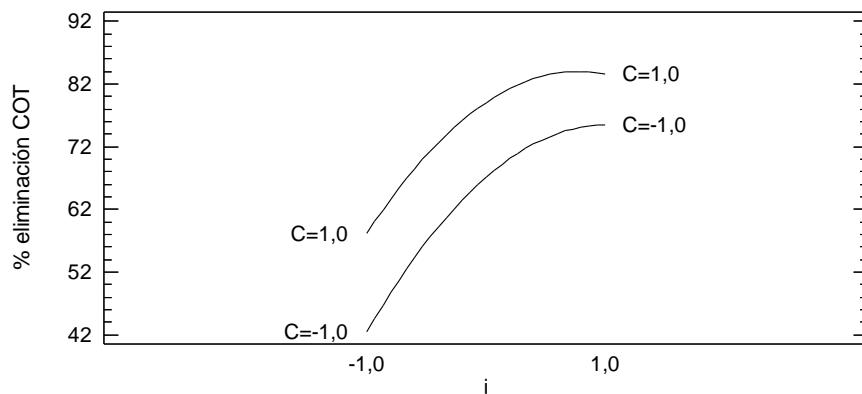
Por el contrario, en la Gráfica 4.70 para Azul Patentado V, se muestra que tanto la densidad de corriente como la concentración tienen un efecto intenso y positivo sobre la eliminación de COT (existiendo un máximo).



Gráfica 4.70. Gráfico de los efectos principales para el porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

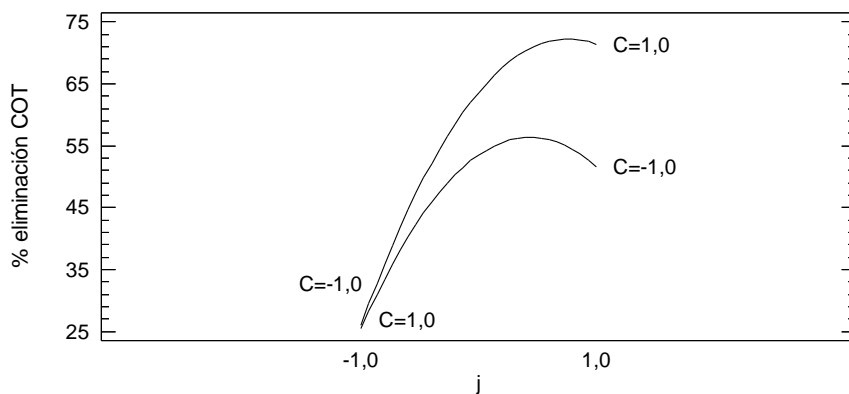
Interacción entre las variables

La interacción entre las variables de estudio para Tartracina se recoge en la Gráfica 4.71. En dicha gráfica se pone de manifiesto la ausencia de interacciones entre variables para el caso de este colorante.



Gráfica 4.71. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para el porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante electro-oxidación.

Por el contrario, en la Gráfica 4.72 donde se recoge las interacciones entre variables para Azul Patentado V, se apunta a una ligera interacción de ambas variables.

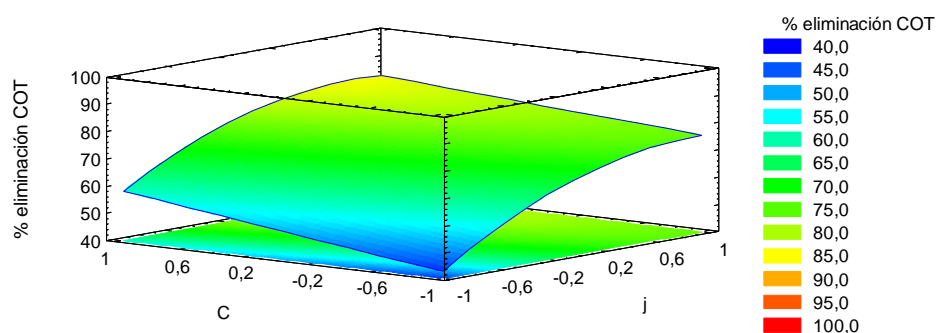


Gráfica 4.72. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para el porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

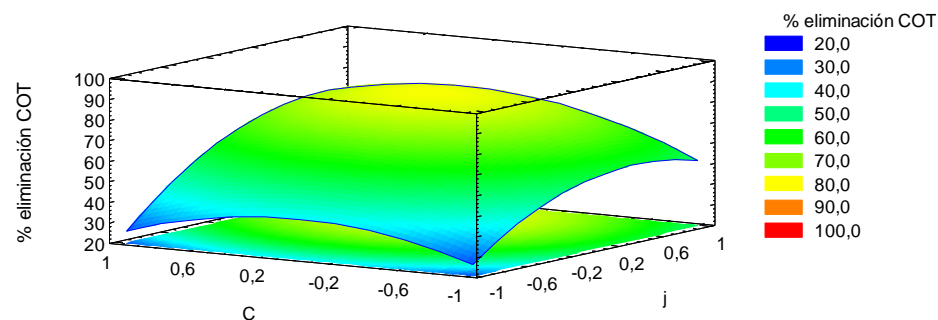
Superficie de respuesta y curvas de contorno

Como en apartados anteriores, se puede representar la superficie de respuesta a partir del ajuste de regresión múltiple entre el parámetro porcentaje de eliminación de COT y cada una de las variables de estudio.

En este caso, para el colorante Tartacina (Gráfica 4.73), la superficie de respuesta es convexa dentro de la región de estudio coincidiendo el máximo con el óptimo obtenido para las variables de estudio, siendo el porcentaje de eliminación de COT para este colorante del 86,1 %.



Gráfica 4.73. Superficie de respuesta estimada para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante electro-oxidación.



Gráfica 4.74. Superficie de respuesta estimada para porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Procediendo de forma análoga a la anterior, en la Gráfica 4.74 se muestra la correspondiente figura de la superficie de respuesta para Azul Patentado V. Al igual que para Tartracina, esta superficie de respuesta es

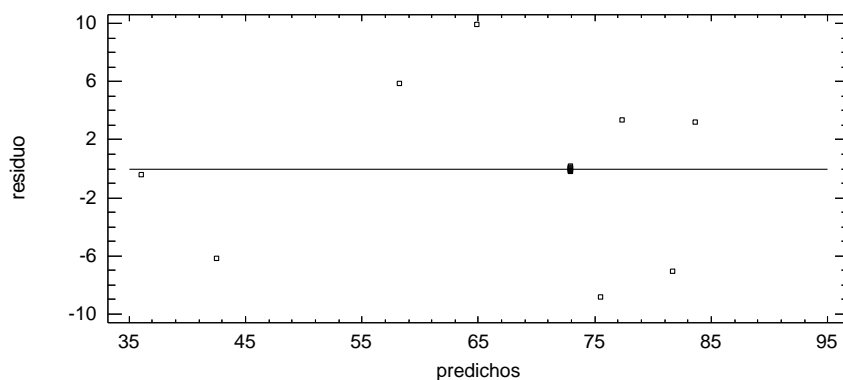
también convexa dentro de la región de estudio existiendo un máximo que coincide con el óptimo obtenido para las variables a estudio correspondiendo a un porcentaje de eliminación de COT del 78,9%.

Es de destacar en este punto la gran capacidad de mineralización del sistema de electro-oxidación comparada con otros agentes oxidantes.

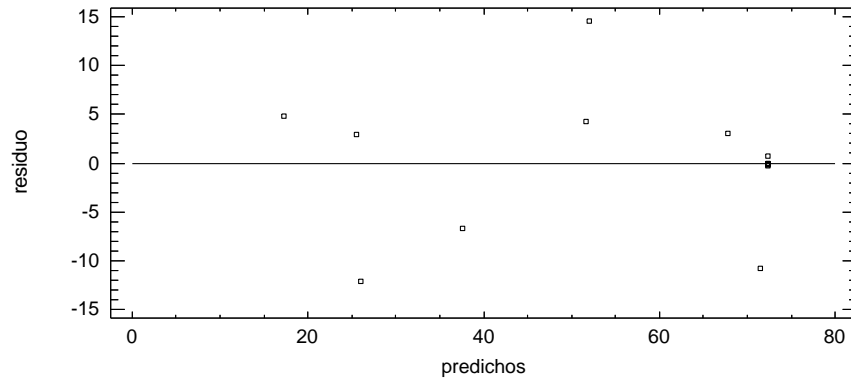
Análisis de residuos

Al representar la diferencia entre porcentaje de COT eliminado experimental y porcentaje de COT eliminado calculado mediante la ecuación de regresión para todos los experimentos para Tartracina y Azul Patentado V (Gráfica 4.75 y Gráfica 4.76 respectivamente), se observa que los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente y además a ambos lados del eje $y=0$ (valores positivos y negativos). Por otra parte, no hay una tendencia de los residuos con el orden de ensayo; por lo que la asignación al azar del diseño es totalmente funcional y no se observa acumulación de error experimental.

Análisis de residuos para porcentaje de DQO eliminado de Tartracina mediante oxidación con reactivo



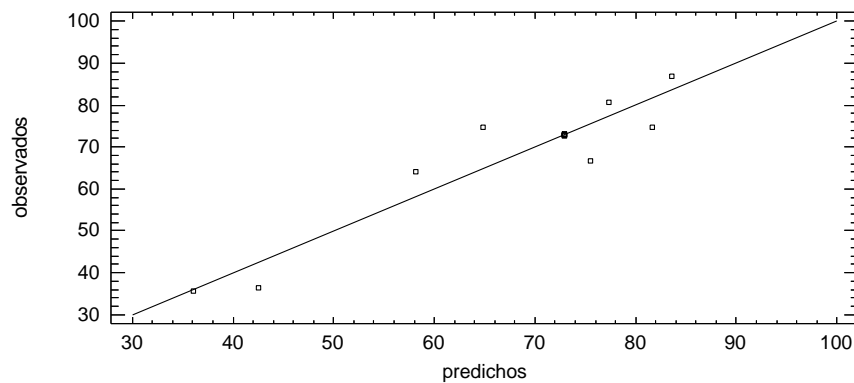
Gráfica 4.75. Análisis de residuos para porcentaje de COT eliminado de Tartracina mediante electro-oxidación.



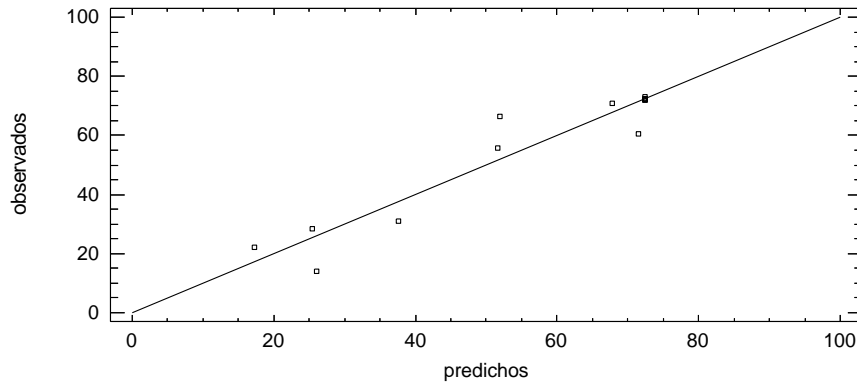
Gráfica 4.76. Análisis de residuos para porcentaje de COT eliminado de Azul Patentado V mediante electro-oxidación.

Valores pronosticados

La relación existente entre el parámetro porcentaje de COT eliminado experimental y calculado con su correspondiente ecuación (ec. (4.13) para Tartracina y ec. (4.14) para Azul Patentado V) se representa mediante los gráficos de los valores pronosticados para ambos colorantes en las Gráficas 4.77 y 4.78 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.



Gráfica 4.77. Valores experimentales de porcentaje de COT eliminado observados frente a pronosticados de Tartracina mediante tratamiento de electro-oxidación.



Gráfica 4.78. Valores experimentales de porcentaje de COT eliminado observados frente a pronosticados de Azul Patentado V mediante tratamiento de electro-oxidación.

En ambos gráficos se puede observar que la dispersión de los datos experimentales de la variable objetivo respecto a los valores calculados es mínima, lo que indica que el modelo empleado es capaz de predecir de forma adecuada los valores experimentales.

4.4.3. VARIABLE OBJETIVO: VELOCIDAD DE REACCIÓN (CONSTANTE CINÉTICA k)

En este apartado se procede al análisis de los resultados obtenidos para el diseño estadístico tomando como variable objetivo la velocidad de la reacción, medida por la constante cinética (k) y calculada mediante un ajuste de pseudo-primer orden (ec. (4.5)). Tras 120 minutos de reacción los resultados obtenidos para ambos colorantes se muestran en la Tabla 4.39 donde el diseño de experimentos seguido es el mismo que en los casos anteriores (Tabla 4.28).

Tabla 4.39. Constante cinética global tras 120 minutos de tratamiento mediante electro-oxidación.

Exp.	Valores codificados		Azul Patentado V	Tartracina
	J	C	k(min ⁻¹)	k(min ⁻¹)
1	1	-1	0,047	0,0978
2	0	0	0,027	0,0817
3	0	1,414	0,021	0,0488
4	0	0	0,026	0,0843
5	-1,414	0	0,007	0,0071
6	0	0	0,026	0,0816
7	-1	-1	0,010	0,0547
8	-1	1	0,007	0,0191
9	1,414	0	0,032	0,1418
10	0	-1,414	0,024	0,0880
11	0	0	0,027	0,0881
12	0	0	0,026	0,0814
13	0	0	0,026	0,0817
14	0	0	0,026	0,0835
15	0	0	0,026	0,0819
16	1	1	0,024	0,0879

4.4.3.1. Análisis numérico

ANOVA univariante

En las Tablas 4.40 y 4.41 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de la varianza para la variable objetivo (k) y ambos colorantes.

De los resultados obtenidos para Tartracina (Tabla 4.40) se concluye que, los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, son la densidad de corriente, la concentración y el cuadrado de la misma.

Tabla 4.40. Análisis de la varianza para "k" mediante electro-oxidación de Tartracina.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	0,0114283	0,0114283	0,0000
B:C	0,00127136	0,00127136	0,0038
AA	0,000281972	0,000281972	0,1082
AB	0,000166281	0,000166281	0,2054
BB	0,000643239	0,000643239	0,0237
Error total	0,000906192	0,0000906192	
Total (corr.)	0,0146973		

$r^2 = 93,84 \%$; r^2 (ajustado) = $90,75 \%$;
Error estándar = $0,009519$; Error de la media = $0,005452$

De igual forma, para Azul Patentado V (Tabla 4.41), los factores estadísticamente significativos con una probabilidad del 95%, y que modificarían la variable objetivo con su variación son la densidad de corriente, el cuadrado de la misma, la concentración y la interacción entre la densidad de corriente y la concentración.

Tabla 4.41. Análisis de la varianza para "k" mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-Valor
A:j	0,00097651	0,00097651	0,0000
B:C	0,000116697	0,000116697	0,0071
AA	0,0000837216	0,0000837216	0,0171
AB	0,000106399	0,000106399	0,0092
BB	0,0000206723	0,0000206723	0,1866
Error total	0,000102797	0,0000102797	
Total (corr.)	0,0014068		

$r^2 = 92,69 \%$; r^2 (ajustado) = $89,03\%$;
Error estándar = $0,003206$; Error de la media = $0,001771$

Así mismo, los valores obtenidos de r^2 y r^2 (ajustado) para ambos colorantes indican la bondad de las ecuaciones ajustadas que se muestran en el siguiente apartado.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

Los resultados experimentales del diseño se han ajustado a una ecuación del tipo ec. (4.12). En ec. (4.17) aparecen los coeficientes de ajuste para cada uno de los factores para Tartracina y en la ec. (4.18) para Azul Patentado V.

$$k = 0,0830825 + 0,037796 \cdot j - 0,0126063 \cdot C - 0,00593689 \cdot j^2 + 0,0064475 \cdot j \cdot C - 0,00896691 \cdot C^2 \quad \text{ec. (4.17)}$$

$$k = 0,02622 + 0,0110483 \cdot j - 0,00381932 \cdot C - 0,00323501 \cdot j^2 - 0,0051575 \cdot j \cdot C - 0,0016075 \cdot C^2 \quad \text{ec. (4.18)}$$

Como puede observarse en las ecuaciones 4.17 y 4.18, la concentración de colorante tiene un efecto negativo sobre la velocidad de la reacción. Al tratarse de una constante de pseudo-primer orden, a mayor concentración inicial de colorante la relación C/C_0 baja más lentamente, obteniéndose por tanto un valor de “k” menor. Por otra parte, la densidad de corriente (j) tiene un efecto positivo sobre la velocidad de reacción, a mayor densidad de corriente mayor es la velocidad oxidación.

Optimización de la variable objetivo.

En la Tabla 4.42 para Tartracina y en la Tabla 4.43 Azul Patentado V, se indican los valores óptimos codificados y reales de las variables de operación.

Tabla 4.42. Valores codificados y reales óptimos para “k” mediante electro-oxidación de Tartracina.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	1,41421	64,1
C (ppm)	-0,19466	24,6

Tabla 4.43. Valores codificados y reales óptimos para “k” mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	1,41421	64,1
C (ppm)	-1,41421	3,0

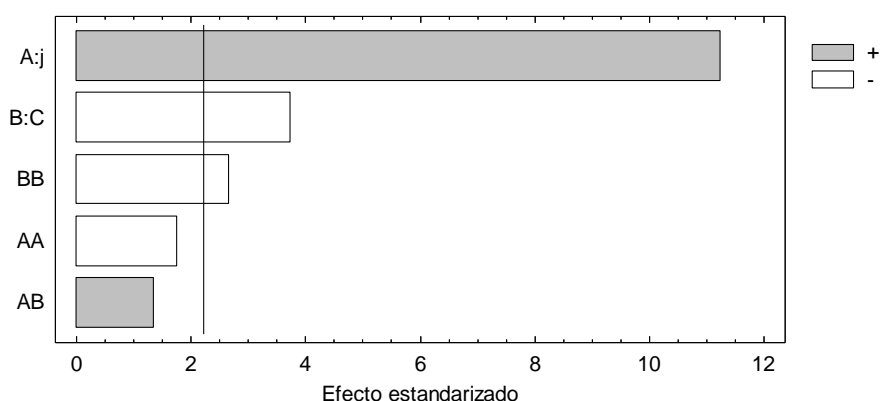
Tal y como se ha explicado con anterioridad, estos valores óptimos no deben encontrarse en ninguno los vértices de la región de estudio (-1.414 ó + 1.414). En este caso, y como puede observarse en la Tabla 4.42, para Tartracina, existe un valor óptimo para la concentración. Este hecho puede explicarse por la reacción de los radicales •OH con subproductos de oxidación de la Tartracina. En este caso la influencia de la concentración inicial de colorante es negativa hasta llegar a un punto en el cual la reacción con subproductos es más probable que con la propia Tartracina. Para la densidad de corriente (j) solamente se puede hablar de influencia positiva de “j” sobre el parámetro “k”.

Por el contrario para Azul Patentado V (Tabla 4.43) no existe un valor óptimo para ninguna de las dos variables. Por lo tanto sólo se puede hablar de tendencia negativa de la concentración (C) y de tendencia positiva de la densidad de corriente (j) cuando la variable objetivo es el parámetro constante cinética (k).

4.4.3.2. Análisis gráfico

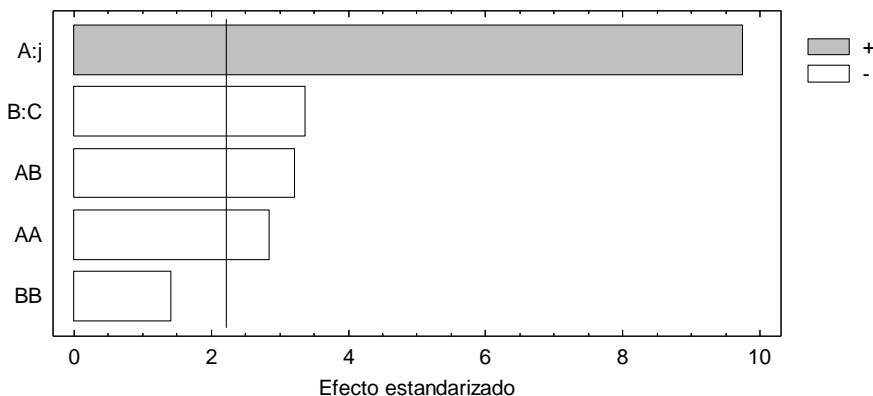
Pareto o efectos estandarizados

En la Gráfica 4.79, se muestra el gráfico de Pareto estandarizado para Tartracina, tomando el parámetro “k” como variable respuesta. Así se aprecia que los efectos estadísticamente significativos son la densidad de corriente, la concentración de colorante y el cuadrado de la misma. Esta influencia es positiva para la densidad de corriente y negativa para las otras dos variables.



Gráfica 4.79. Gráfico de Pareto estandarizado para “k” mediante electro-oxidación de Tartracina.

Análogamente, en la Gráfica 4.80 se muestra el gráfico de Pareto estandarizado para Azul Patentado V, tomando el parámetro “k” como variable respuesta. En este caso se aprecia que los efectos estadísticamente significativos son la densidad de corriente, la concentración de colorante, el producto de la concentración por la densidad de corriente y el cuadrado de la densidad de corriente. Esta influencia es positiva para la densidad de corriente y negativa para las otras tres variables.

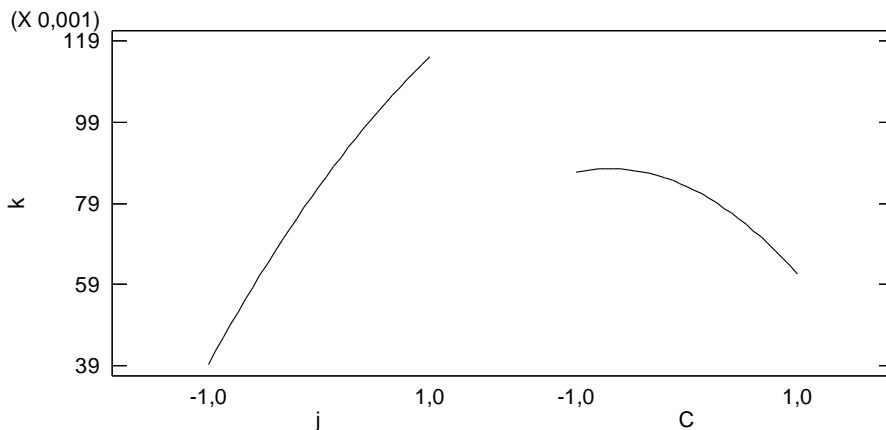


Gráfica 4.80. Gráfico de Pareto estandarizado para "k" mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

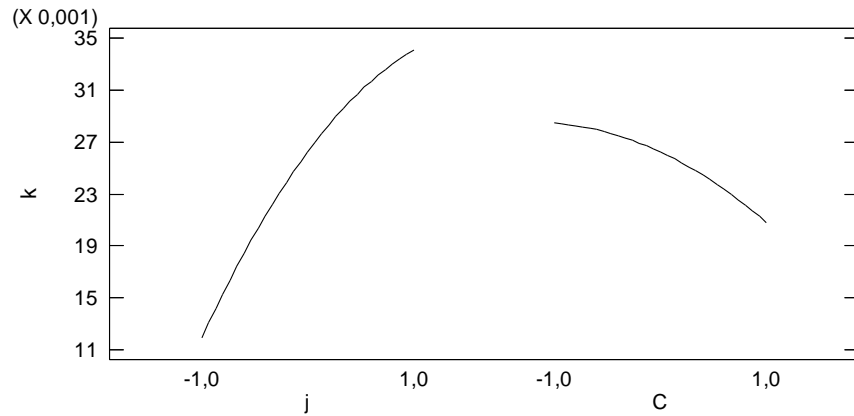
Efectos principales

Para comparar la influencia de las diferentes variables de operación sobre la variable objetivo se procede a representar el gráfico de efectos principales (Gráficas 4.82 y 4.83 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente).

Como puede observarse para ambos colorantes, la densidad de corriente tiene un efecto más intenso y positivo sobre "k" mientras que la concentración tiene efecto negativo y más suave sobre esta variable.



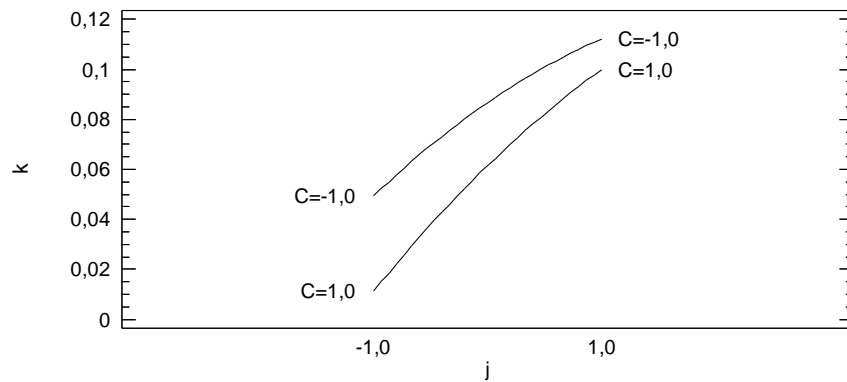
Gráfica 4.81. Gráfico de los efectos principales para "k" mediante electro-oxidación de Tartracina.



Gráfica 4.82. Gráfico de los efectos principales para "k" mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

Interacción entre las variables

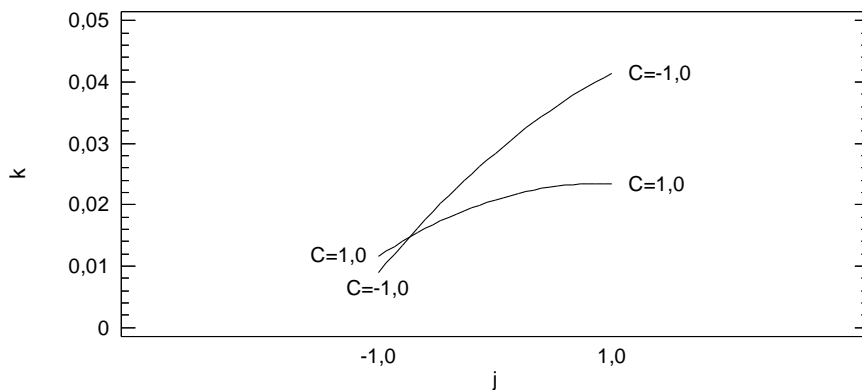
La interacción entre las variables de estudio para Tartracina se recoge en la Gráfica 4.83. En este caso, y tal y como puede observarse en dicha gráfica, se aprecia una tendencia hacia la interacción entre la densidad de corriente y la concentración de colorante, si bien las curvas no intersectan dentro del intervalo de trabajo.



Gráfica 4.83. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para "k" mediante electro-oxidación de Tartracina.

De la misma forma en la Gráfica 4.84 se presenta la interacción de variables para Azul Patentado V. En dicha gráfica queda de manifiesto la

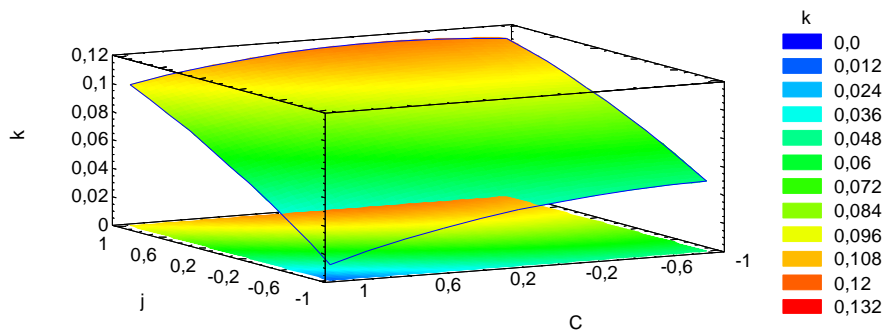
existencia de la interacción entre la densidad de corriente y la concentración dentro de la región de estudio.



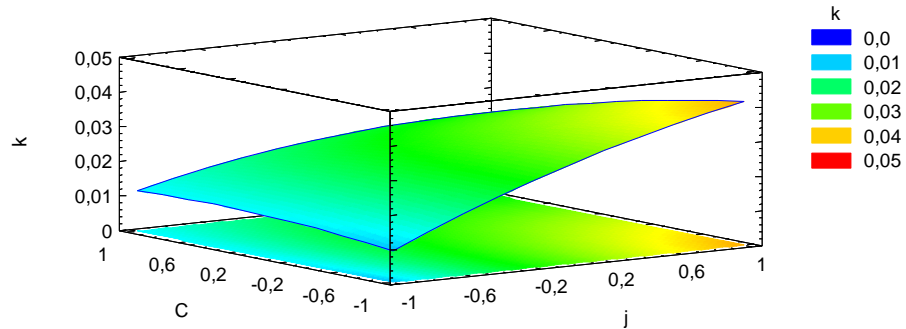
Gráfica 4.84. Gráfico de las interacciones entre las variables operativas para “k” mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

Superficie de respuesta y curva de contorno

Como en apartados anteriores, se puede representar la superficie de respuesta a partir del ajuste de regresión múltiple entre el parámetro constante cinética, “k”, y cada una de las variables de estudio (Gráficas 4.85 y 4.86 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente).



Gráfica 4.85. Superficie de respuesta estimada y curva de contorno para “k” mediante electro-oxidación de Tartracina.



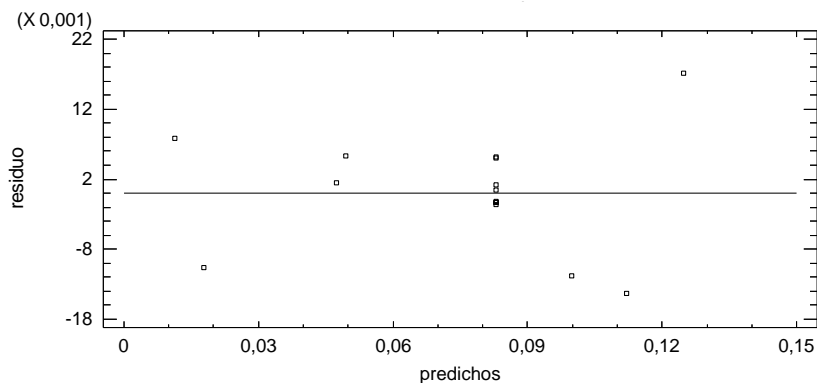
Gráfica 4.86. Superficie de respuesta estimada y curva de contorno para “k” mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

En ambos casos y como puede observarse en las Gráficas 4.85 y 4.86, la superficie de respuesta es convexa dentro de la región de estudio coincidiendo el máximo con el óptimo obtenido para las variables de estudio. Como se ha comentado en apartados anteriores, en todas las figuras se refleja un comportamiento semejante, aumentando “k” a medida que aumenta la densidad de corriente. Por otra parte se comprueba que el efecto de la concentración es bastante más suave y en general negativo.

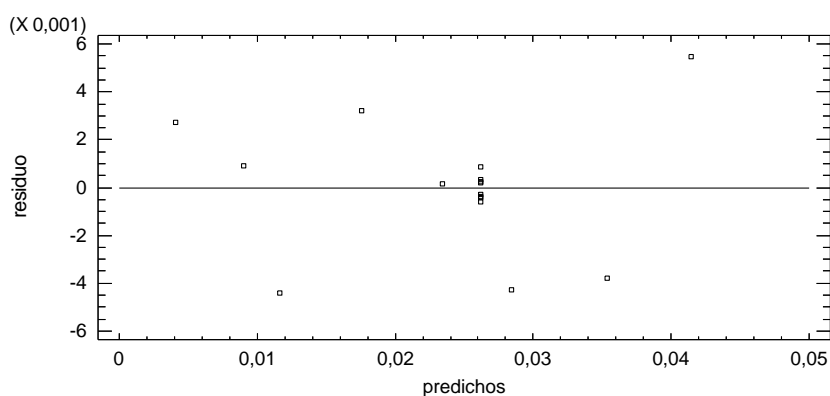
Análisis de residuos

A continuación se representa la diferencia entre los valores de “k” experimentales y calculados mediante la ecuación de regresión para todos los experimentos (Gráficas 4.88 y 4.89 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente).

Como puede observarse, para ambos colorantes, los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente y además a ambos lados del eje $y=0$ (valores positivos y negativos). Por otra parte, no hay una tendencia de los residuos con el orden de ensayo; por lo que la asignación al azar del diseño es totalmente funcional y no se observa acumulación de error experimental.



Gráfica 4.87. Análisis de residuos para variable objetivo “k” mediante electro-oxidación de Tartracina.

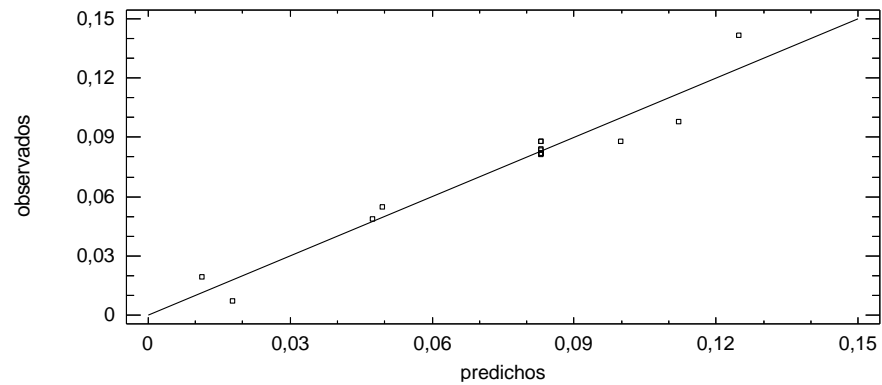


Gráfica 4.88. Análisis de residuos para variable objetivo “k” mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

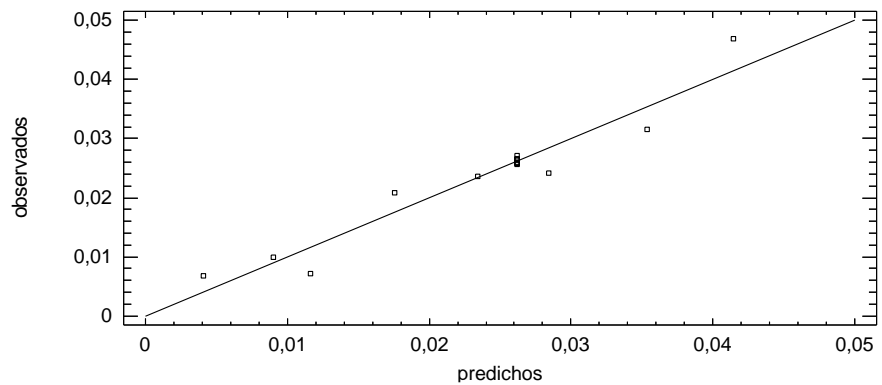
Valores pronosticados

En las Gráficas 4.89 y 4.90, para Tartracina y Azul Patentado V respectivamente, se ha representado el gráfico de los valores pronosticados. Este gráfico representa la relación existente entre el parámetro “k” experimental y calculado con su correspondiente ecuación (ec. (4.17) para Tartracina y ec. (4.18) para Azul Patentado V).

En ambos gráficos y para ambos colorantes, se puede observar que la dispersión de los datos experimentales de la variable objetivo respecto a los valores calculados es muy pequeña.



Gráfica 4.89. Valores experimentales de "k" observados frente a pronosticados mediante electro-oxidación de Tartracina.



Gráfica 4.90. Valores experimentales de "k" observados frente a pronosticados mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

4.4.4. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DEL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN Y DE LA CONSTANTE CINÉTICA. DESEABILIDAD

Desde el punto de vista de la eficacia, es muy interesante optimizar el valor del porcentaje de eliminación de compuesto. Sin embargo, si se quiere tener en cuenta la economía y el tiempo del proceso se debe intentar que éste sea lo más rápido posible (mayor valor de "k"). Por ello

será muy interesante tener en cuenta ambos factores y optimizarlos a la vez.

La función de “deseabilidad” es utilizada comúnmente para optimizar múltiples respuestas. En este caso, este método se ha utilizado para determinar las condiciones operativas que maximizarían la eliminación de compuesto a la máxima velocidad mediante el proceso de electro-oxidación.

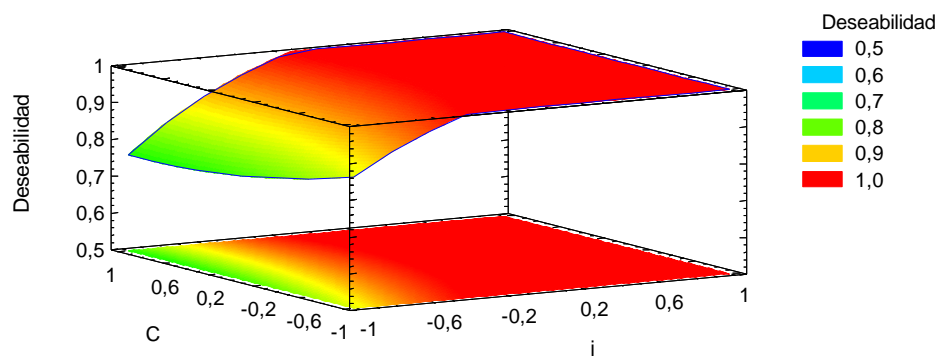
Brevemente, acorde a la bibliografía (Khasawneh y col., 2002) para cada respuesta $y_i(x)$, una función de deseabilidad $d_i(y_i)$ asigna números entre 0 y 1 para los posibles valores de y_i . Si $d_i(y_i)=0$, representa un valor completamente indeseable para y_i , y si $d_i(y_i)=1$ se tiene un valor completamente deseable o ideal. Las deseabilidades individuales se combinan haciendo uso de una media geométrica, la cual da una deseabilidad general, D:

$$D = [d_1(y_1) \cdot d_2(y_2) \cdot d_3(y_3) \dots \cdot d_z(y_z)]^{1/z} \quad \text{ec. (4.19)}$$

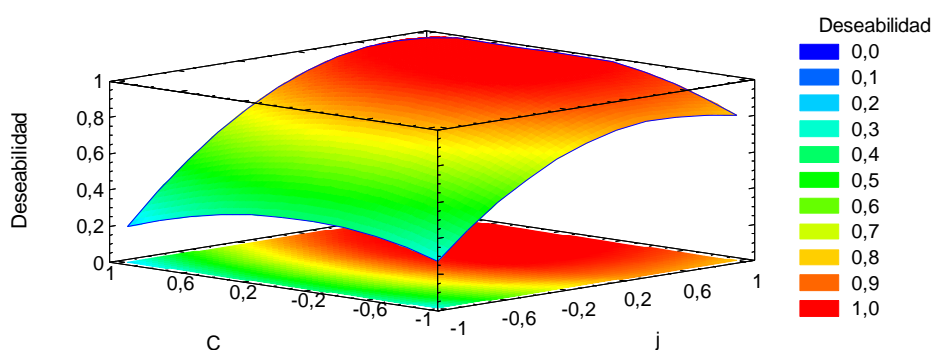
siendo z el número de respuestas.

Hay que señalar que si alguna respuesta y_i es completamente indeseable ($d_i(y_i)=0$), entonces toda la deseabilidad, D, es cero. La función de deseabilidad puede adoptar diferentes expresiones si una determinada respuesta, y_i , tiene que llegar a un máximo, un mínimo o a un valor específico.

La función de deseabilidad que se corresponde con la mayor eliminación posible de compuesto (%) a la mayor velocidad posible (k) se muestra en las Gráficas de 4.91 y 4.92 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.



Gráfica 4.91. Curva de deseabilidad de la eliminación y la constante cinética mediante electro-oxidación de Tartracina.



Gráfica 4.92. Curva de deseabilidad de la eliminación y la constante cinética mediante electro-oxidación de Azul Patentado V.

A la vista de los resultados expuestos en las Gráficas 4.91 y 4.92, se concluye que, Para Tartracina se llega a un valor $D=1$ para valores de “C” y “j” cercanos al valor central codificado (0,0). Para Azul Patentado V se puede observar que el valor de D es muy cercano a 1, pudiéndose alcanzar a valores codificados de “C” y “j” de aproximadamente -0,37 y 0,29, respectivamente.

En ambos casos, estos resultados sugieren que la optimización simultánea es fiable, al menos desde un punto de vista teórico. Los valores codificados y reales de “C” y “j” que dan lugar a una optimización

de la eliminación y la constante “k”, se incluyen en la Tabla 4.44, así como los valores obtenidos para las variables respuesta (Tabla 4.45).

Tabla 4.44. Valores codificados y reales óptimos para porcentaje de eliminación y “k” mediante tratamiento de electro-oxidación. Tartracina y Azul Patentado V.

	Óptimo codificado		Óptimo real	
	j	C	j (mA/cm ²)	C (ppm)
Tartracina	0,0172	0,0098	34,38	28,77
Azul Patentado V	0,2899	-0,3676	40,18	21,50

Tabla 4.45. Valores óptimos para las variables respuesta porcentaje de eliminación y “k” mediante tratamiento de electro-oxidación. Tartracina y Azul Patentado V.

	Tartracina	Azul Patentado V
% eliminación	99,7175	98,0662
k (min⁻¹)	0,0830825	0,0308879

4.4.5. SIGNIFICADO FÍSICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Tal y como se ha indicado en apartados anteriores, y para ambos colorantes, la variable operativa que tiene un mayor efecto sobre las diferentes variables objetivo es la densidad de corriente. Este hecho puede explicarse mediante la siguiente reacción anódica:



La generación de radicales hidroxilo (verdaderos agentes oxidantes en el proceso) a partir de moléculas de agua es totalmente dependiente de la densidad de corriente que se aplique. Sin embargo, en este estudio, la corriente presenta un valor óptimo en la parte final de la curva, a partir

del cual, un aumento de la intensidad de corriente influye negativamente sobre la variable respuesta. En este sentido, la elevada generación de burbujas de hidrógeno (en fase gas) en el cátodo a partir de ciertos valores de densidad de corriente podría afectar negativamente al proceso de oxidación en fase acuosa. Este hecho ya ha sido constatado en otros trabajos (Domínguez y col., 2010).

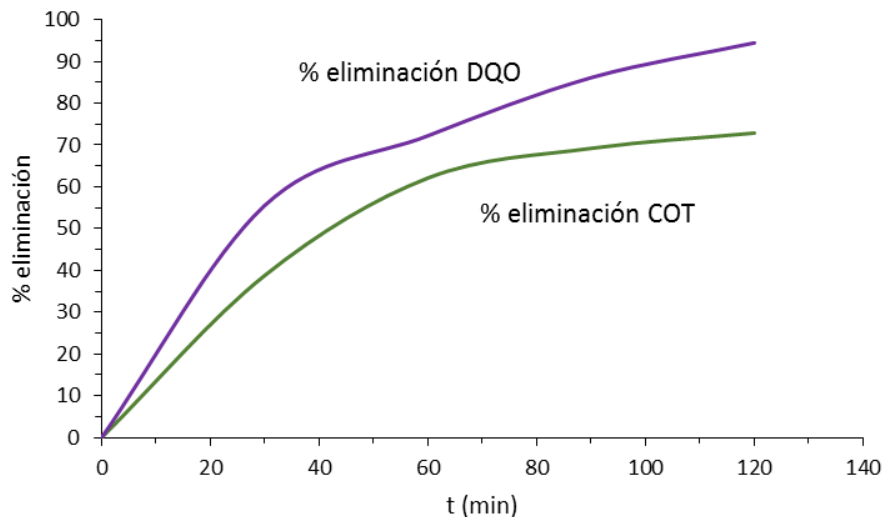
Referente a la influencia de la concentración inicial de colorante (C), en general se puede hablar de una influencia negativa sobre los niveles de eliminación alcanzados. Lógicamente, a mayor concentración inicial de compuesto es necesario oxidar un mayor número de moléculas para obtener unos niveles de eliminación (%) semejantes.

4.4.6. ANÁLISIS Y EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL COT Y DQO.

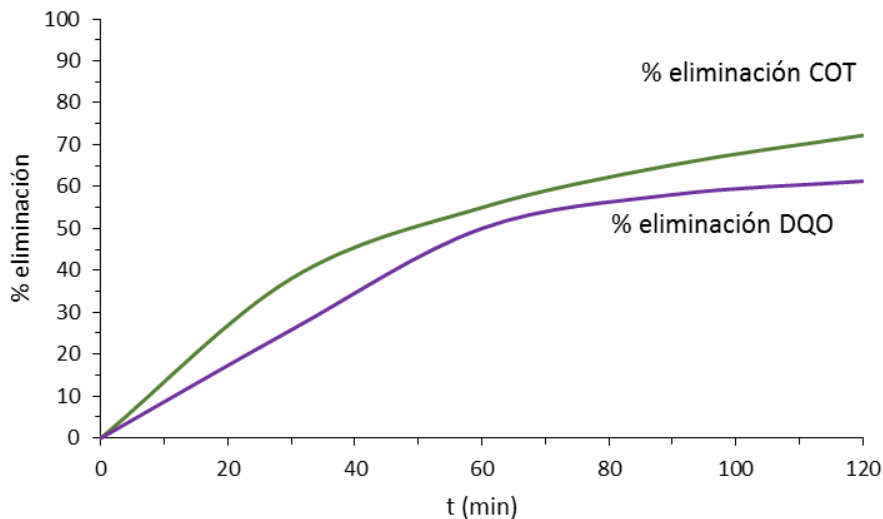
A continuación, se muestran los resultados de los análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (COT) a lo largo de una de las experiencias del diseño. El experimento seleccionado fue uno de los centrales, que se realiza 8 veces en las mismas condiciones, por lo que es el más representativo. En las Gráficas 4.93 y 4.94 para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente, se puede observar la evolución de estos dos parámetros con el tiempo de tratamiento. Como puede observarse, el proceso de mineralización para Tartracina es mucho más fácil y rápido que para Azul Patentado V mediante el proceso de electro-oxidación.

En la Gráfica 4.93 se aprecia que para Tartracina la eliminación de DQO es superior a la de COT para los mismos tiempos de operación. Así, partiendo de valores iniciales de DQO y COT de 36 mg/L y de 12,8 mg/L, respectivamente, se consiguen eliminaciones de 94,4 % y de 72,8 % de

DQO y de COT, respectivamente. Esto confirma que la materia orgánica que sufre oxidación, fundamentalmente es mineralizada hasta valores cercanos al dióxido de carbono.



Gráfica 4.93. Evolución temporal del porcentaje de eliminación de COT y DQO para Tartracina.



Gráfica 4.94. Evolución temporal del porcentaje de eliminación de COT y DQO para Azul Patentado V.

Por el contrario para Azul Patentado V la eliminación de COT es superior a la de DQO (Gráfica 4.94). Este hecho singulariza a la electro-oxidación con respecto a otros procesos de oxidación avanzada (Fenton, UV, O₃, etc.) donde la eliminación de DQO suele ser siempre muy superior a la de COT. Así, partiendo de valores iniciales de DQO y COT de 31 mg/L y de 14,5 mg/L, respectivamente, se consiguen eliminaciones de 61,2 % y de 72,2 % de DQO y de COT respectivamente. Como ya se ha comentado, el colorante Azul Patentado V es más difícil de oxidar y mineralizar que la Tartracina.

4.4.7. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DEL MÁXIMO TEÓRICO

Con el fin de corroborar que las condiciones experimentales predichas por el modelo son adecuadas para la eliminación de los dos colorantes alimentarios en disolución acuosa, se realizaron los experimentos en dichas condiciones óptimas.

Los resultados obtenidos operando en las condiciones teóricas predichas por el modelo cuando la variable objetivo es la eliminación de colorante (Tablas 4.32 y 4.33) se muestran en la Tabla 4.46 así como el porcentaje de eliminación predicho por el modelo de acuerdo a las ecuaciones 4.13 y 4.14.

Así para la Tartracina se obtuvo un porcentaje de eliminación del 99,7 % mientras que para el Azul Patentado V de un 97,3 % operando en las condiciones óptimas. Al comparar estos porcentajes con los predichos (99,98 % y 99,99 % para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente) se pone de manifiesto que, en efecto, lo que predice el modelo se cumple relativamente bien en la práctica.

Tabla 4.46. Valores codificados, reales óptimos y porcentajes de eliminación experimentales y predichos. Variable objetivo: porcentaje de eliminación mediante tratamiento de electro-oxidación.

Factor	Tartracina		Azul Patentado V	
	Óptimo codificado	Óptimo real	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm²)	0,0353	34,8	0,6205	47,2
C (ppm)	0,0313	27,6	-0,0135	27,8
% eliminación experimental	99,7 %		97,3 %	
% eliminación predicho	99,98%		99,99%	

Análogamente, los resultados obtenidos en las condiciones teóricas que conducen la optimización simultánea de porcentaje de eliminación y “k” (Tabla 4.44) se muestran en la Tabla 4.47 así como los valores de estos parámetros predichos por el modelo de acuerdo a las 4.13 y 4.14 para la variable porcentaje de eliminación y para la variable “k” según las ecuaciones 4.17 y 4.18.

Así, las eficiencias de eliminación alcanzaron el 98,8 % y 97,2 % para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. La constante cinética global (“k”) de la reacción (calculada mediante ajuste a cinética de pseudo-primer orden) fue de 0,082 min⁻¹ y 0,023 min⁻¹, para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente. Al igual que en el caso anterior, si se comparan estos resultados con los predichos (Tartracina: 99,8 % de eliminación y k = 0,084 min⁻¹; Azul Patentado V: 98,1 % de eliminación y k = 0,031 min⁻¹) se pone comprueba que, en efecto, lo que predice el modelo se cumple relativamente bien en la práctica.

Tabla 4.47. Valores codificados, reales óptimos, porcentajes de eliminación y "k" experimentales y predichos. Variable objetivo: optimización simultánea de porcentaje de eliminación y "k" mediante tratamiento de electro-oxidación.

Factor	Tartarina		Azul Patentado V	
	Óptimo codificado	Óptimo real	Óptimo codificado	Óptimo real
j (mA/cm ²)	0,0172	34,38	0,2899	40,18
C (ppm)	0,0098	28,77	-0,3676	21,50
"k" (min ⁻¹) experimental	0,082		0,023	
"k" predicha (min ⁻¹)	0,084		0,031	
% eliminación experimental	98,8 %		97,2 %	
% eliminación predicho	99,8 %		98,1 %	

Capítulo V. Conclusiones

5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado en la presente Tesis doctoral sobre la eliminación de colorantes alimentarios en disolución acuosa mediante diferentes procesos químicos, electroquímicos y sono-químicos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Eliminación de colorantes mediante procesos químicos homogéneos de oxidación.

- ✓ Siempre se alcanzan mayores porcentajes de eliminación para Tartracina que para Azul Patentado V, probablemente debido a la destrucción inicial del grupo azo. En general, la principal vía de oxidación es la vía radicalaria.
- ✓ Los procesos más rápidos, con mayor porcentaje de eliminación de colorante y mayores porcentajes de mineralización (mayores porcentajes de COT y DQO eliminado) son aquellos sistemas binarios (o superiores) en los que interviene radiación UV y/o reactivo Fenton.
- ✓ Los procesos mediados por reactivo Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) suelen ser los más lentos y menos eficientes. La adición de oxalato a los procesos fotocatalizados con luz visible y Fe^{3+} mejora considerablemente la velocidad y la eliminación de colorante alcanzada, lo que implica un posible aprovechamiento de la luz solar para este tipo de procesos.
- ✓ El reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) logra alcanzar los mayores valores de mineralización, medida como porcentaje de eliminación de DQO y TOC, y logra también el mayor valor de estado de oxidación medio del carbono orgánico residual (+1,25).

- ✓ Para la oxidación con reactivo Fenton de Tartracina se ha realizado un diseño estadístico de experimentos con objeto de optimizar el porcentaje de eliminación de colorante, porcentaje de eliminación de COT, y porcentaje de eliminación de DQO. Las variables operativas estudiadas fueron; pH de la disolución y concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, ion férrico e ion ferroso. Dicha optimización se llevó a cabo mediante la metodología de superficie de respuesta, y se realizó tanto en fase oscura como en fase luminosa.
- ✓ Cuando la variable objetivo es la eliminación de colorante:
 - La ausencia o presencia de luz no es una variable influyente en el proceso.
 - El factor que mayor influencia ejerce sobre la variable de respuesta es la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, siendo esta influencia positiva sobre la variable objetivo. El resto de variables no ejercen un efecto estadísticamente significativo.
 - Existe una interacción entre las variables operativas pH-Fe²⁺ y pH-Fe³⁺ dentro de la región de estudio para la fase oscura.
 - Existe una interacción entre las variables operativas Fe³⁺-Fe²⁺ y pH-Fe³⁺ dentro de la región de estudio para la fase luminosa.
 - Se ha determinado un valor óptimo de las variables operativas para llevar a cabo la degradación del colorante. En estas condiciones se constata experimentalmente una eliminación de Tartracina del 98,13%.

- ✓ Cuando la variable objetivo es el porcentaje de eliminación de COT:
 - Las variables que ejercen un efecto estadísticamente significativo fueron: concentración inicial de H_2O_2 , pH, los cuadrados de dichas variables, y las interacciones de pH- H_2O_2 y Fe^{2+} - Fe^{3+} ; siendo el factor más influyente y de forma positiva la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.
 - No se han encontrado condiciones óptimas de operación dentro de la región de estudio y sólo se puede hablar de tendencias. Un aumento de las concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} posee un efecto positivo sobre la mineralización, mientras que un aumento del pH o de la concentración de Fe^{3+} afecta negativamente.

- ✓ Cuando la variable objetivo es el porcentaje de eliminación de DQO:
 - Las variables que ejercen un efecto estadísticamente significativo fueron: concentración inicial de H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , el cuadrado de las variables pH, Fe^{2+} y Fe^{3+} y las interacciones de pH- Fe^{3+} , H_2O_2 - Fe^{2+} y Fe^{2+} - Fe^{3+} .
 - Solamente se ha encontrado condiciones óptimas de operación dentro de la región de estudio para la variable pH.

Eliminación de colorantes mediante procesos químicos heterogéneos de oxidación.

- ✓ Siempre se alcanzan mayores porcentajes de eliminación y mayor velocidad de oxidación para Tartracina que para Azul Patentado V. Probablemente, y como ya se ha dicho, por la destrucción inicial del grupo azo. En general, la principal vía de oxidación es la vía radicalaria.

- ✓ La adición de TiO_2 mejora considerablemente la eficiencia de la radiación UV. Sin embargo, los procesos en los que se utiliza radiación visible junto al TiO_2 obtienen los resultados más pobres y a su vez son los procesos más lentos.
- ✓ Se obtiene una mayor eficiencia (mayor porcentaje de eliminación de colorante) y una mayor mineralización (porcentajes de eliminación de DQO y COT) para los procesos en los que se utiliza ozono. En todos los casos los niveles de eliminación de colorante superan el 80 %.
- ✓ Parra Azul Patentado V se ha detectado la existencia de un efecto claramente sinérgico del ozono para los procesos $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, siendo la constante cinética global de éstos mucho mayor de la que cabría esperar de la suma de los procesos $\text{O}_3+\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3+\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, respectivamente.
- ✓ Para Tartracina el proceso que presenta una mayor capacidad de mineralización y oxidación de la materia orgánica es el proceso $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$, alcanzándose un valor promedio del estado de oxidación del carbono orgánico residual de +2,9 (cerca del estado de oxidación del carbono en el ácido fórmico, el intermedio de oxidación anterior al CO_2).
- ✓ Para Azul Patentado V el proceso que presenta una mayor capacidad de mineralización y oxidación de la materia orgánica es el proceso $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, alcanzándose un valor promedio del estado de oxidación del carbono orgánico residual de +1,5.

Eliminación de colorantes mediante procesos sono-químicos de oxidación.

- ✓ Con respecto a la influencia de las variables operativas sobre el proceso, se ha encontrado que la potencia/amplitud óptima del

campo de ultrasonidos para la eliminación de ambos colorantes corresponde a un valor del 50%. En estas condiciones se obtienen porcentajes de eliminación de Tartracina y de Azul Patentado V de 28,28 % y 44,94 %, respectivamente.

- ✓ Además, la frecuencia óptima de entre las testadas para la eliminación de ambos colorantes corresponde a un valor 578 kHz. En estas condiciones se obtienen porcentajes de eliminación de Tartracina y de Azul Patentado V de 38,08 % y 35,80 %, respectivamente.
- ✓ El valor óptimo de la relación pulso-parada para la eliminación de colorante corresponde a un valor 100-50 ms (relación 2:1). En estas condiciones se obtienen porcentajes de eliminación de Tartracina y de Azul Patentado V de 22,59 % y 45,53 %, respectivamente.
- ✓ En este tipo de procesos la eliminación de Azul Patentado V es ligeramente superior que para Tartracina para un mismo tiempo de experimentación.

Eliminación de colorantes mediante procesos electro-químicos de oxidación (oxidación anódica directa).

- ✓ Al igual que en los casos anteriores, la eliminación de Tartracina es más rápida que la de Azul Patentado V, probablemente debido a los motivos ya expuestos.
- ✓ Se ha realizado un diseño estadístico de experimentos con objeto de optimizar el porcentaje de eliminación de compuesto, la velocidad de reacción y el porcentaje de eliminación de COT. Las variables de operación estudiadas fueron la concentración inicial de colorante y la densidad de corriente suministrada.

- ✓ Cuando la variable objetivo es el porcentaje de eliminación de colorante:
 - El factor más influyente para la eliminación de ambos colorantes es la densidad de corriente, siendo esta influencia positiva sobre la variable objetivo.
 - Existe una tendencia a la interacción entre las diferentes variables operativas para Azul Patentado V. Dicha interacción es muy clara para Tartracina.
 - Se ha determinado un valor óptimo teórico de las variables operativas para la degradación de cada uno de los dos colorantes.
 - En las condiciones teóricas óptimas de operación, se constatan experimentalmente unos porcentajes de eliminación de 99,7 % y 97,3 % para Tartracina y Azul Patentado V, respectivamente.

- ✓ Cuando la variable objetivo es el porcentaje de eliminación de COT:
 - El factor más influyente es la densidad de corriente y en menor medida la concentración de colorante, siendo ambas influencias positivas sobre la variable de respuesta.
 - Existe una interacción evidente entre las diferentes variables operativas dentro de la región de estudio para Azul Patentado V. Para Tartracina esta interacción no existe.
 - Para Tartracina no existen condiciones óptimas de operación dentro de la región de estudio para la variable operativa concentración de colorante.

- Para Azul Patentado V se ha determinado un valor óptimo de las variables operativas para el porcentaje de COT eliminado.
 - En general, un aumento de la densidad de corriente y un aumento de la concentración poseen un efecto positivo sobre la variable respuesta COT eliminado.
- ✓ Cuando la variable objetivo es la velocidad de la reacción:
- Los factores más influyentes sobre la variable objetivo son la densidad de corriente y la concentración de colorante, siendo esta influencia positiva y negativa, respectivamente.
 - Existe una interacción evidente entre las diferentes variables operativas dentro de la región de estudio para ambos colorantes.
 - No existen condiciones óptimas de operación dentro de la región de estudio para Azul Patentado V, sólo se puede hablar de tendencias. Un aumento de la densidad de corriente y una disminución de la concentración poseen un efecto positivo sobre la constante cinética de pseudo-primer orden.
 - Para Tartracina solamente se ha encontrado condiciones óptimas para la variable operativa concentración de colorante.
 - En general, un aumento de la densidad de corriente y una disminución de la concentración poseen un efecto positivo sobre la variable de respuesta.

- ✓ Optimización simultánea de varias variables objetivo. Eliminación de colorante y velocidad de reacción. Deseabilidad.
 - En las condiciones de optimización simultánea, deseabilidad=1, para las variables porcentaje de eliminación de colorante y velocidad de reacción, los valores experimentalmente obtenidos para Azul Patentado V fueron 97,2% y $k=0,023 \text{ min}^{-1}$ y para Tartracina, 98,8 % y $k=0,082 \text{ min}^{-1}$. Este hecho pone de manifiesto que es posible alcanzar un grado de eliminación de ambos colorantes muy alto, y que, además, el proceso se lleva a cabo eficientemente también en términos cinéticos.

Capítulo VI. Anexo

6. ANEXO

6.1. PROCESOS QUÍMICOS HOMOGÉNEOS DE OXIDACIÓN

6.1.1. TARTRACINA

Tabla 6.1. Resultados medidos de COT y DQO para Tartracina para los procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	24,5	52,7
UV/H ₂ O ₂	12	29,6
UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	12	26,2
UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	14,3	26,7
UV/S ₂ O ₈ ⁻²	14,6	40,7
VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	14,6	36,2
UV	15,2	44,3
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	15	39,6
VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ⁻²	15	36,4

Tabla 6.2. Resultados medidos para Tartracina para los procesos UV y Fe^{3+}/H_2O_2 .

UV			Fe^{3+}/H_2O_2		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,819	0,00	0	1,842	0,00
2	1,822	0,10	0,33	1,849	0,00
8	1,815	0,22	0,66	1,842	0,00
15	1,805	0,77	1	1,841	0,05
20	1,802	0,93	1,33	1,839	0,16
25	1,795	1,32	1,66	1,841	0,05
30	1,790	1,59	2	1,840	0,11
40	1,778	2,25	3	1,838	0,22
50	1,766	2,91	4	1,840	0,11
60	1,754	3,57	5	1,838	0,22
80	1,726	5,11	6	1,839	0,16
100	1,699	6,60	7	1,840	0,11
120	1,662	8,63	8	1,837	0,27
			9	1,837	0,27
			10,16	1,837	0,27
			15	1,837	0,27
			20	1,836	0,33
			25	1,834	0,43
			30	1,833	0,49
			40	1,830	0,65
			50	1,826	0,87
			60	1,825	0,92

Tabla 6.3. Resultados medidos para Tartracina para los procesos UV/H₂O₂ y UV/S₂O₈⁻².

UV/H ₂ O ₂			UV/S ₂ O ₈ ⁻²		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,822	0,00	0	1,822	0,00
2	1,799	1,26	2	1,78	2,31
4	1,782	2,20	4	1,771	2,80
6	1,759	3,46	6	1,741	4,45
8	1,734	4,83	8	1,732	4,94
10	1,713	5,98	10	1,690	7,24
15	1,648	9,55	15	1,629	10,59
20	1,578	13,39	20	1,581	13,23
25	1,502	17,56	25	1,519	16,63
30	1,419	22,12	30	1,467	19,48
40	1,243	31,78	40	1,371	24,75
50	1,078	40,83	50	1,278	29,86
60	0,903	50,44	60	1,201	34,08
80	0,613	66,36	80	1,045	42,65
100	0,329	81,94	100	0,888	51,26
120	0,148	91,88	120	0,741	59,33

Tabla 6.4. Resultados medidos para Tartracina para los procesos UV/Fe³⁺/H₂O₂ y VIS/Fe³⁺/H₂O₂.

UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂			VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,822	0,00	0	1,84	0,00
2	1,803	1,04	2	1,855	0,82
4	1,792	1,65	4	1,846	0,33
6	1,762	3,29	6	1,845	0,27
8	1,731	4,99	8	1,842	0,11
10	1,682	7,68	10	1,839	0,05
15	1,568	13,94	15	1,837	0,16
20	1,440	20,97	20	1,832	0,43
25	1,208	33,70	25	1,809	1,68
30	1,034	43,25	30	1,804	1,96
35	0,770	57,74	40	1,779	3,32
40	0,542	70,25	50	1,767	3,97
45	0,400	78,05	60	1,767	3,97
50	0,377	83,00	80	1,706	7,28
55	0,198	89,13	100	1,679	8,75
60	0,14	92,32	120	1,622	11,85

Tabla 6.5. Resultados medidos para Tartracina para los procesos UV/Fe²⁺/H₂O₂ y UV/Fe²⁺.

UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂			UV/Fe ²⁺		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,761	0,00	0	1,761	0,00
0,5	1,529	13,17	0,33	1,484	15,73
1	1,441	18,17	0,66	1,422	19,25
1,33	1,430	18,80	1	1,384	21,41
1,66	1,412	19,82	1,33	1,379	21,69
2	1,387	21,24	1,66	1,395	20,78
3	1,322	24,93	2	1,356	23,00
4	1,217	30,89	3	1,321	24,99
5	1,143	35,09	4	1,279	27,37
6	1,068	39,35	5	1,237	29,76
7	1,013	42,48	6	1,209	31,35
8	0,956	45,71	7	1,196	32,08
9	0,897	49,06	8	1,189	32,48
10	0,849	51,79	9	1,150	34,70
15	0,667	62,12	10	1,156	34,36
20	0,548	68,88	15	1,054	40,15
25	0,455	74,16	20	0,968	45,03
31	0,386	78,08	25	0,869	50,65
40	0,319	81,89	30	0,854	51,50
50	0,266	84,89	40	0,715	59,40
60	0,226	87,17	50	0,624	64,57
			60	0,556	68,43

Tabla 6.6. Resultados medidos para Tartracina para el proceso VIS/Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄⁻².

VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ⁻²		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,804	0,00
2	1,803	0,06
4	1,797	0,39
6	1,792	0,67
8	1,787	0,94
10	1,784	1,11
15	1,772	1,77
20	1,760	2,44
25	1,745	3,27
30	1,729	4,16
40	1,69	6,32
50	1,645	8,81
60	1,589	11,92
80	1,462	18,96
100	1,302	27,83
120	1,130	37,36

6.1.1.1. Procesos químicos homogéneos de oxidación basados en la utilización del reactivo Fenton

Tabla 6.7. Resultados medidos de absorbancia Tartracina mediante proceso químico homogéneo de oxidación utilizando reactivo Fenton y Fenton-like.

Exp.	Valores codificados				Fase oscura	Fase luminosa
	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	A ₄₂₇	A ₄₂₇
1	1	1	-1	-1	0,026	0,022
2	1	-1	-1	1	0,685	0,679
3	-1	-1	-1	-1	0,709	0,726
4	1	-1	1	-1	0,746	0,698
5	-1	1	-1	1	0,040	0,022
6	0	0	0	-2	0,183	0,179
7	0	-2	0	0	1,763	1,794
8	1	-1	1	1	0,751	0,716
9	0	0	-2	0	0,317	0,234
10	-1	-1	1	1	0,674	0,674
11	-1	1	1	-1	0,054	0,012
12	0	0	0	0	0,239	0,199
13	1	1	1	-1	0,057	0,020
14	0	0	0	0	0,237	0,191
15	-1	1	-1	-1	0,028	0,014
16	0	0	0	0	0,234	0,240
17	0	0	0	0	0,247	0,210
18	0	0	0	2	0,235	0,200
19	2	0	0	0	0,225	0,167
20	0	0	0	0	0,244	0,259
21	1	-1	-1	-1	0,738	0,769
22	1	1	-1	1	0,054	0,034
23	0	0	0	0	0,234	0,239
24	-1	-1	-1	1	0,706	0,728
25	0	0	0	0	0,221	0,221
26	0	0	0	0	0,220	0,239
27	-1	-1	1	-1	0,738	0,662
28	0	2	0	0	0,017	0,024
29	0	0	2	0	0,241	0,219
30	0	0	0	0	0,245	0,190
31	-1	1	1	1	0,051	0,013
32	0	0	0	0	0,248	0,196
33	0	0	0	0	0,242	0,214
34	0	0	0	0	0,238	0,217
35	-2	0	0	0	0,172	0,133
36	1	1	1	1	0,093	0,032

Tabla 6.8. Resultados medidos de DQO Y COT. Proceso químico homogéneo de oxidación utilizando reactivo Fenton y Fenton-like. Tartracina.

Exp	Valores codificados				DQO (mg/L)	COT (mg/L)
	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]		
1	1	1	-1	-1	34,86	11,20
2	1	-1	-1	1	32,43	14,88
3	-1	-1	-1	-1	34,05	15,19
4	1	-1	1	-1	43,87	14,73
5	-1	1	-1	1	32,95	7,48
6	0	0	0	-2	18,65	15,23
7	0	-2	0	0	44,45	15,14
8	1	-1	1	1	43,72	15,12
9	0	0	-2	0	41,45	14,96
10	-1	-1	1	1	42,81	14,65
11	-1	1	1	-1	18,36	6,48
12	0	0	0	0	32,79	14,79
13	1	1	1	-1	22,70	8,06
14	0	0	0	0	29,76	14,90
15	-1	1	-1	-1	32,43	9,84
16	0	0	0	0	31,11	14,92
17	0	0	0	0	30,74	14,77
18	0	0	0	2	29,26	13,62
19	2	0	0	0	29,95	12,41
20	0	0	0	0	31,01	14,67
21	1	-1	-1	-1	43,82	15,28
22	1	1	-1	1	25,66	10,93
23	0	0	0	0	30,78	14,53
24	-1	-1	-1	1	44,32	15,26
25	0	0	0	0	29,98	14,44
26	0	0	0	0	31,69	14,74
27	-1	-1	1	-1	34,70	15,08
28	0	2	0	0	16,38	5,16
29	0	0	2	0	32,84	14,37
30	0	0	0	0	29,95	14,40
31	-1	1	1	1	29,19	8,07
32	0	0	0	0	29,95	14,62
33	0	0	0	0	31,20	14,66
34	0	0	0	0	31,99	14,44
35	-2	0	0	0	40,45	11,05
36	1	1	1	1	23,69	11,89

6.1.2. AZUL PATENTADO V

Tabla 6.9. Resultados medidos de COT y DQO para Azul Patentado V para los procesos químicos homogéneos de oxidación.

PROCESO	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
UV	25,2	59,2
UV/H ₂ O ₂	19,9	41,3
UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	21,6	38,6
UV/S ₂ O ₈ ⁻²	24,2	53,9
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	26,5	65,5
VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	26,4	64,9

Tabla 6.10. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos UV y Fe^{3+}/H_2O_2 .

UV			Fe^{3+}/H_2O_2		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,244	0,00	0	0,983	0,00
2,66	1,265	0,10	1	1,001	0,10
4	1,253	0,10	2	1,008	2,00
6	1,251	0,10	3	1,008	2,20
8	1,254	0,10	5	1,014	0,10
10	1,253	0,10	7	1,012	2,00
15	1,247	0,10	9	1,014	2,20
20	1,242	0,16	12	1,014	0,10
25	1,236	0,64	15	1,015	0,10
30	1,232	0,96	20	1,016	2,00
40	1,216	2,25	30	1,019	2,20
50	1,244	0,00	40	1,017	0,10
60	1,194	4,02	50	1,015	2,00
80	1,146	7,88	60	1,008	2,20
102	1,134	8,84			
120	1,120	9,97			

Tabla 6.11. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos UV/H₂O₂ y UV/S₂O₈⁻².

UV/H ₂ O ₂			UV/S ₂ O ₈ ⁻²		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,203	0,00	0	1,192	0,00
2	1,183	1,66	2	1,202	0,00
4	1,137	5,49	4	1,268	0,00
6	1,092	9,23	6	1,261	0,00
8	1,045	13,13	8	1,236	0,00
10,5	0,998	17,04	10	1,205	0,00
15	0,914	24,02	15	1,142	4,19
20	0,852	29,18	20	1,106	7,21
25	0,791	34,25	25	1,062	10,91
30	0,744	38,15	30	1,025	14,01
40	0,662	44,97	40	0,966	18,96
50	0,597	50,37	50	0,913	23,41
60	0,548	54,45	60	0,861	27,77
80	0,478	60,27	80	0,786	34,06
100	0,420	65,09	100	0,722	39,43
120	0,368	69,41	120	0,665	44,21

Tabla 6.12. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos UV/Fe³⁺/H₂O₂ y VIS/Fe³⁺/H₂O₂.

UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂			VIS/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,014	0,00	0	0,99	0,00
1	0,969	4,44	2	1,027	1,30
2	0,971	4,24	5	1,026	1,30
3	0,947	6,61	7	1,025	1,20
5	0,903	10,95	9	1,020	2,00
7	0,86	15,19	12	1,017	3,00
9,5	0,805	20,61	15	1,015	2,20
12,33	0,744	26,63	20	1,012	1,00
15,33	0,681	32,84	25	1,008	1,30
20	0,598	41,03	30	1,007	1,20
25	0,537	47,04	36	1,002	2,00
30	0,497	50,99	40	1,003	0,00
35,5	0,465	54,14	60	0,986	0,40
40	0,444	56,21	80	0,978	1,21
52	0,406	59,96	100	0,919	7,17
60	0,388	61,74	120	0,933	5,76

6.2. PROCESOS QUÍMICOS HETEROGÉNEOS DE OXIDACIÓN

6.2.1. TARTRACINA

Tabla 6.13. Resultados medidos de COT y DQO para Tartracina para los procesos químicos heterogéneos de oxidación.

PROCESO	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
O ₃	13,9	29,8
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ / Fe ³⁺ /TiO ₂	3,29	2,35
O ₃ /UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	3,32	5,16
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻²	3,64	7,64
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻² /H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	4,58	3,73
O ₃ /UV/Fe ³⁺	4,88	6,82
O ₃ /UV/TiO ₂	6,18	11,5
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	7,06	15,8
O ₃ /VIS/TiO ₂	10,9	19
O ₃ /TiO ₂	11,8	26
O ₃ /VIS	12,3	35,5
O ₃ /UV	13	20,3
O ₃ /S ₂ O ₈ ⁻²	13,4	32,7
O ₃ /Fe ³⁺	13,4	31
O ₃ /H ₂ O ₂	14,4	13,4
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	5,87	12,2
UV/TiO ₂	8,43	19,8
UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²	8,99	19,5
VIS/TiO ₂	15	39,1
VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	15	38,8

Tabla 6.14. Resultados medidos para Tartracina para los procesos O₃ y O₃/UV.

O ₃			O ₃ /UV		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,823	0,00	0	1,823	0,00
1	1,738	4,66	1	1,738	4,66
2	1,681	7,79	2	1,744	4,33
3	1,616	11,35	3	1,708	6,31
5	1,500	17,72	5	1,612	11,57
7	1,378	24,41	7	1,507	17,33
9	1,255	31,16	9	1,393	23,59
15	0,896	50,85	15	1,061	41,80
20	0,656	64,02	20	0,832	54,36
25	0,460	74,77	25	0,639	64,95
30	0,300	83,54	30	0,471	74,16
35	0,184	89,91	35	0,338	81,46
40	0,100	94,51	40	0,230	87,38
45	0,043	97,64	50	0,080	95,61
60	0,011	99,40	60	0,016	99,12

Tabla 6.15. Resultados medidos para Tartracina para los procesos O_3/H_2O_2 y O_3/Fe^{3+} .

O_3/H_2O_2			O_3/Fe^{3+}		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,822	0,00	0	1,822	0,00
1,5	1,751	3,90	1	1,78	2,31
2,17	1,745	4,23	2	1,723	5,43
3,33	1,702	6,59	3	1,653	9,28
5	1,627	10,70	5	1,534	15,81
7	1,521	16,52	7	1,402	23,05
9	1,430	21,51	9	1,263	30,68
15	1,114	38,86	15,33	0,888	51,26
20	0,875	51,98	20	0,683	62,51
25	0,662	63,67	25	0,466	74,42
30	0,482	73,55	30	0,329	81,94
35	0,338	81,45	40	0,146	91,99
40	0,222	87,82	50	0,056	96,93
50	0,068	96,27	60	0,029	98,41
60	0,015	99,18			

Tabla 6.16. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/S_2O_8^{-2}$ y O_3/TiO_2 .

$O_3/S_2O_8^{-2}$			O_3/TiO_2		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,813	0,00	0	1,741	0,00
1	1,732	4,47	1	1,657	4,82
2	1,677	7,50	2	1,662	4,54
3	1,610	11,20	3	1,635	6,09
4	1,571	13,35	4	1,581	9,19
5	1,483	18,20	5	1,547	11,14
7	1,361	24,93	7	1,458	16,26
9	1,202	33,70	9	1,413	18,84
15	0,85	53,12	12	1,347	22,63
20	0,589	67,51	15	1,045	39,98
25	0,396	78,16	20	0,808	53,59
30	0,244	86,54	25	0,643	63,07
40	0,066	96,36	30	0,497	71,45
50	0,017	99,06	40	0,252	85,53
60	0,010	99,45	50	0,133	92,36
			60	0,043	97,53

Tabla 6.17. Resultados medidos para Tartracina para los procesos VIS/TiO₂ y O₃/VIS.

VIS/TiO ₂			O ₃ /VIS		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,737	0,00	0	1,820	0,00
2	1,719	1,04	1	1,825	0,27
4	1,717	1,15	2	1,786	1,87
6	1,713	1,38	3	1,735	4,67
8	1,715	1,27	4	1,683	7,53
10	1,715	1,27	5	1,645	9,62
15,5	1,707	1,73	7,75	1,501	17,53
20	1,703	1,96	10	1,337	26,54
25	1,690	2,71	15,66	1,051	42,25
30	1,684	3,05	20	0,851	53,24
40	1,672	3,74	25	0,644	64,62
51	1,663	4,26	30	0,483	73,46
60	1,652	4,89	40	0,251	86,21
80	1,635	5,87	50	0,139	92,36
100	1,614	7,08	60	0,115	93,68
120	1,591	8,41			

Tabla 6.18. Resultados medidos para Tartracina para los procesos UV/TiO₂ y UV/TiO₂/S₂O₈⁻².

UV/TiO ₂			UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,811	0,00	0	1,809	0,00
2	1,773	2,10	2	1,794	0,83
6	1,767	2,43	4	1,785	1,33
8	1,747	3,53	6	1,755	2,99
10	1,724	4,80	8	1,720	4,92
15	1,657	8,50	10	1,685	6,85
20	1,598	11,76	15	1,573	13,05
25	1,537	15,13	20	1,434	20,73
30	1,492	17,61	25	1,341	25,87
41	1,301	28,16	30	1,190	34,22
50,5	1,178	34,95	40	0,979	45,88
60	0,989	45,39	50	0,789	56,38
80	0,722	60,13	60	0,561	68,99
100	0,408	77,47	80	0,372	79,44
120	0,142	92,16	100	0,222	87,73
			120	0,115	93,64

Tabla 6.19. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/UV/H_2O_2$ y $O_3/UV/TiO_2$.

$O_3/UV/H_2O_2$			$O_3/UV/TiO_2$		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,821	0,00	0	1,811	0,00
1	1,740	4,45	1	1,776	1,93
2	1,714	5,88	2	1,749	3,42
3	1,674	8,07	3	1,712	5,47
5	1,578	13,34	5	1,612	10,99
7,5	1,448	20,48	7,5	1,512	16,51
9	1,366	24,99	9	1,416	21,81
15	1,032	43,33	15,25	1,095	39,54
20	0,780	57,17	20	0,867	52,13
25	0,556	69,47	25	0,682	62,34
30	0,366	79,90	30	0,484	73,27
35,33	0,212	88,36	40	0,207	88,57
40	0,11	93,96	50	0,094	94,81
50	0,013	99,29	60	0,019	98,95
60	0,005	99,73			

Tabla 6.20. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/UV/S_2O_8^{-2}$ y $UV/TiO_2/H_2O_2$.

$O_3/UV/S_2O_8^{-2}$			$UV/TiO_2/H_2O_2$		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,813	0,00	0	1,819	0,00
1	1,745	3,75	2	1,813	0,33
2	1,665	8,16	4	1,791	1,54
3	1,604	11,53	6	1,763	3,08
4	1,529	15,66	8	1,712	5,88
5	1,460	19,47	10	1,670	8,19
7	1,307	27,91	15	1,591	12,53
9	1,172	35,36	20	1,455	20,01
12	0,947	47,77	25	1,343	26,17
15	0,755	58,36	30	1,239	31,89
20	0,485	73,25	40	1,022	43,82
25	0,273	84,94	50	0,81	55,47
30	0,113	93,77	60	0,557	69,38
40	0,014	99,23	80	0,332	81,75
50	0,010	99,45	100	0,135	92,58
60	0,010	99,45	120	0,048	97,36

Tabla 6.21. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/UV/Fe^{3+}$ y $VIS/TiO_2/H_2O_2$.

$O_3/UV/Fe^{3+}$			$VIS/TiO_2/H_2O_2$		
t(min)	A_{427}	% eliminación	t(min)	A_{427}	% eliminación
0	1,847	0,00	0	1,726	0,00
1	1,788	3,19	2	1,704	1,27
2	1,739	5,85	4	1,697	1,68
3	1,693	8,34	6	1,684	2,43
4	1,646	10,88	8	1,675	2,95
5	1,598	13,48	10	1,667	3,42
7,5	1,460	20,95	15	1,650	4,40
10	1,321	28,48	20	1,631	5,50
15	1,044	43,48	26	1,617	6,32
20	0,786	57,44	30	1,605	7,01
25	0,558	69,79	40	1,582	8,34
30	0,392	78,78	50	1,561	9,56
40	0,174	90,58	60	1,533	11,18
50	0,056	96,97	80	1,502	12,98
60	0,045	97,56	100	1,460	15,41
			120	1,419	17,79

Tabla 6.22. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/VIS/TiO_2$ y $O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$.

$O_3/VIS/TiO_2$			$O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,726	0,00	0	1,805	0,00
1	1,651	4,35	0,33	1,773	1,77
2	1,622	6,03	0,66	1,749	3,10
3	1,58	8,46	1	1,724	4,49
4	1,545	10,49	1,33	1,697	5,98
5	1,476	14,48	1,66	1,669	7,53
7,5	1,358	21,32	2	1,640	9,14
10	1,233	28,56	3	1,554	13,91
15	0,994	42,41	4	1,468	18,67
20	0,758	56,08	5	1,36	24,65
25	0,596	65,47	6	1,261	30,14
30	0,432	74,97	7	1,170	35,18
40	0,187	89,17	8	1,070	40,72
50	0,082	95,25	9	0,975	45,98
60	0,024	98,61	10	0,888	50,80
			15	0,510	71,75
			20	0,217	87,98
			25	0,069	96,18
			31	0,032	98,23
			40	0,019	98,95
			50	0,016	99,11
			60	0,016	99,11

Tabla 6.23. Resultados medidos para Tartracina para los procesos $O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+}$ y $O_3/UV/TiO_2/H_2O_2/Fe^{3+}$.

$O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/Fe^{3+}$			$O_3/UV/TiO_2/H_2O_2/Fe^{3+}$		
t(min)	A ₄₂₇	% eliminación	t(min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,702	0,00	0	1,524	0,00
0,33	1,535	9,81	0,33	1,475	3,22
0,66	1,486	12,69	0,66	1,455	4,53
1	1,497	12,04	1	1,421	6,76
1,33	1,472	13,51	1,33	1,392	8,66
1,66	1,429	16,04	1,66	1,362	10,63
2	1,402	17,63	2	1,32	13,39
3	1,345	20,98	3	1,258	17,45
4	1,302	23,50	4	1,128	25,98
5	1,192	29,96	5	1,028	32,55
6	1,11	34,78	6	0,967	36,55
7	1,048	38,43	7	0,878	42,39
8	0,978	42,54	8	0,81	46,85
9	0,882	48,18	9	0,883	49,00
10	0,808	52,53	10	0,699	54,13
15	0,47	72,39	15	0,397	73,95
20	0,246	85,55	20	0,278	81,76
25	0,084	95,06	25	0,114	92,52
30	0,041	97,59	30	0,067	95,60
40	0,032	98,12	40	0,043	97,18
50	0,03	98,24	50	0,02	98,69
60	0,03	98,24	60	0,019	98,75

6.2.2. AZUL PATENTADO V

Tabla 6.24. Resultados medidos de COT y DQO para Azul Patentado V para los procesos químicos heterogéneos de oxidación.

PROCESO	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
O ₃	23,1	39,1
O ₃ /UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	5,74	9,62
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻² /H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	8,52	6,33
O ₃ /UV/Fe ³⁺	13,4	20,2
O ₃ /UV	16,8	26,4
O ₃ /UV/S ₂ O ₈ ⁻²	18,4	30,6
O ₃ /H ₂ O ₂	19,0	31,1
O ₃ /Fe ³⁺	20,8	32,3
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	20,0	31,0
O ₃ /VIS	22	35,6
O ₃ /S ₂ O ₈ ⁻²	22,1	42,6
UV/TiO ₂	12	18
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	26,13	64,7
UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²	16,13	17,2
VIS/TiO ₂ /H ₂ O ₂	12,3	21,7
VIS/TiO ₂	26,93	64

Tabla 6.25. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos O₃ y O₃/UV

O ₃			O ₃ /UV		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,211	0,00	0	1,211	0,00
1	1,113	8,09	1	1,017	16,02
2	1,019	15,85	2	0,928	23,37
3,33	0,920	24,03	3	0,841	30,55
5	0,809	33,20	5	0,691	42,94
7	0,707	41,62	7	0,596	50,78
9	0,636	47,48	9	0,54	55,41
12	0,567	53,18	12	0,483	60,12
15	0,527	56,48	15	0,432	64,33
20	0,469	61,27	20	0,366	69,78
25	0,413	65,90	25	0,307	74,65
30,5	0,359	70,36	30	0,254	79,03
35	0,307	74,65	35	0,202	83,32
40	0,272	77,54	40	0,166	86,29
45	0,214	82,33	51	0,109	91,00
60	0,176	85,47	60	0,076	93,72

Tabla 6.26. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos O_3/H_2O_2 y O_3/Fe^{3+}

O_3/H_2O_2			O_3/Fe^{3+}		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,217	0,00	0	1,061	0,00
1	1,031	15,28	1	0,917	13,57
2	1,001	17,75	2	0,823	22,43
3	0,928	23,75	3	0,783	26,20
5	0,799	34,35	5	0,710	33,08
7	0,691	43,22	7	0,665	37,32
9	0,619	49,14	9	0,635	40,15
15	0,504	58,59	12	0,599	43,54
20	0,435	64,26	15	0,566	46,65
25	0,369	69,68	20	0,522	50,80
30	0,305	74,94	25	0,474	55,33
35	0,264	78,31	30	0,430	59,47
40	0,227	81,35	35	0,39	63,24
50	0,179	85,29	40	0,353	66,73
60	0,149	87,76	50	0,293	72,38
			60	0,255	75,97

Tabla 6.27. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos $O_3/S_2O_8^{2-}$ y $O_3/UV/H_2O_2$

$O_3/S_2O_8^{2-}$			$O_3/UV/H_2O_2$		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,191	0,00	0	1,148	0,00
1	1,064	10,66	1	1,036	9,76
2	0,962	19,23	2	0,934	18,64
3	0,880	26,11	3	0,857	25,35
5	0,727	38,96	5	0,727	36,67
7	0,632	46,94	7	0,624	45,64
9	0,571	52,06	9	0,565	50,78
12	0,511	57,09	12	0,492	57,14
15	0,462	61,21	15	0,436	62,02
20	0,397	66,67	20	0,356	68,99
25,5	0,338	71,62	25	0,290	74,74
30	0,292	75,48	30	0,225	80,40
40	0,256	78,51	35	0,176	84,67
50,5	0,194	83,71	40	0,139	87,89
60	0,171	85,64	50	0,085	92,60
			60	0,052	95,47

Tabla 6.28. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos VIS/TiO₂ y O₃/VIS

VIS/TiO ₂			O ₃ /VIS		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,276	0,00	0	1,232	0,00
2	1,189	6,82	1	1,119	9,17
4	1,257	1,49	2	1,055	14,37
6	1,213	4,94	4	0,893	27,52
8	1,190	6,74	5,53	0,828	32,79
10	1,190	6,74	7	0,740	39,94
15	1,206	5,49	9	0,670	45,62
20	1,209	5,25	12	0,598	51,46
25	1,184	7,21	15	0,553	55,11
30	1,192	6,58	20	0,494	59,90
40	1,202	5,80	25	0,447	63,72
51	1,178	7,68	30	0,398	67,69
60	1,178	7,68	35	0,355	71,19
80	1,182	7,37	41	0,304	75,32
100	1,184	7,21	50	0,243	80,28
120	1,193	6,50	60	0,200	83,77

Tabla 6.29. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos UV/TiO₂ y UV/TiO₂/S₂O₈⁻²

UV/TiO ₂			UV/TiO ₂ /S ₂ O ₈ ⁻²		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,230	0,00	0	1,203	0,00
2	1,163	5,45	2	1,183	10,00
5	1,064	13,50	4	1,137	11,72
6	1,043	15,20	6	1,092	18,56
8	1,078	12,36	8	1,045	23,27
10	0,969	21,22	10,5	0,998	26,47
15	0,881	28,37	15	0,914	31,71
20	0,802	34,80	20	0,852	34,46
25	0,718	41,63	25	0,791	36,50
30	0,671	45,45	30	0,744	43,07
41	0,563	54,23	40	0,662	45,20
50	0,504	59,02	50	0,597	49,38
60	0,376	69,43	60	0,548	55,15
80	0,292	76,26	80	0,478	68,83
101	0,222	81,95	100	0,420	69,89
120	0,166	86,50			

Tabla 6.30. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos $O_3/UV/S_2O_8^{2-}$ y $UV/TiO_2/H_2O_2$

$O_3/UV/S_2O_8^{2-}$			$UV/TiO_2/H_2O_2$		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,194	0,00	0	1,220	0,00
1	1,060	11,22	2,5	1,410	1,00
2	0,999	16,33	4,33	1,111	8,93
3	0,929	22,19	6	1,055	13,52
5	0,805	32,58	8	1,098	10,00
7	0,708	40,70	10	0,985	19,26
9	0,635	46,82	15	0,951	22,05
12	0,571	52,18	20	0,819	32,87
15	0,523	56,20	25	0,79	35,25
20	0,459	61,56	30	0,717	41,23
25	0,396	66,83	40	0,636	47,87
30	0,340	71,52	50	0,601	50,74
40	0,227	80,99	60	0,436	64,26
50	0,14	88,27	80	0,375	69,26
60	0,083	93,05	100	0,307	74,84
			120	0,232	80,98

Tabla 6.31. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos $O_3/UV/Fe^{3+}$ y $VIS/TiO_2/H_2O_2$

$O_3/UV/Fe^{3+}$			$VIS/TiO_2/H_2O_2$		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	1,055	0,00	0	1,365	0,00
1	0,892	15,45	2	1,223	10,40
2	0,814	22,84	4	1,380	10,00
3	0,757	28,25	6,83	1,470	10,00
5	0,676	35,92	8,5	1,326	2,86
7	0,619	41,33	10	1,274	6,67
9	0,582	44,83	16,66	1,300	4,76
12	0,532	49,57	21,5	1,238	9,30
15	0,495	53,08	26	1,221	10,55
20	0,430	59,24	30	1,242	9,01
25	0,373	64,64	40	1,228	10,04
30	0,324	69,29	50	1,263	7,47
35	0,270	74,41	60	1,203	11,87
40	0,238	77,44	80	1,223	10,40
50	0,173	83,60	100	1,240	9,16
60	0,128	87,87	120	1,227	10,11

Tabla 6.32. Resultados medidos para Azul Patentado V para los procesos $O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ y $O_3/UV/TiO_2/H_2O_2/ Fe^{3+}$

$O_3/UV/Fe^{3+}/H_2O_2$			$O_3/UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2/ Fe^{3+}$		
t(min)	A ₃₀₈	% eliminación	t(min)	A ₃₀₈	% eliminación
0	0,985	0,00	0	0,909	0,00
1	0,873	11,37	1	0,835	8,14
2	0,798	18,98	2	0,800	11,99
3	0,749	23,96	3	0,751	17,38
5	0,661	32,89	5	0,684	24,75
7	0,599	39,19	7	0,637	29,92
9,33	0,538	45,38	9	0,588	35,31
12	0,474	51,88	12	0,517	43,12
15	0,414	57,97	15	0,455	49,94
20	0,333	66,19	20	0,362	60,18
25	0,268	72,79	25	0,29	68,10
30	0,212	78,48	30	0,231	74,59
35	0,166	83,15	35	0,188	79,32
40	0,133	86,50	40	0,153	83,17
50	0,095	90,36	50	0,117	87,13
60	0,081	91,78	60	0,100	89,00

6.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN SONO-QUÍMICA

6.3.1. TARTRACINA

Tabla 6.33. Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Tartracina mediante tratamiento sono-químico y para los diferentes valores de frecuencia (f), potencia (p) y relación pulso-parada (p-p).

f= 578 kHz; p=75%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,071	0
2	1,041	2,80
5	0,965	9,90
10	0,889	16,99
15	0,817	23,72
30	0,735	31,37

f= 578 kHz; p=50%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,068	0
2	1,072	0,20
5	1,021	4,40
10	0,949	11,14
15	0,891	16,57
30	0,767	28,18

f= 578 kHz; p=25%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,096	0
2	1,095	0,09
5	1,092	0,36
10	1,079	1,55
15	1,068	2,55
30	1,030	6,02

f= 578 kHz; p=50%; p-p=250-250 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,091	0
2	1,082	0,82
5	1,056	3,21
10	1,014	7,06
15	0,978	10,36
30	0,891	18,33

Tabla 6.33. (continuación). Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Tartracina mediante tratamiento sono-químico y para los diferentes valores de frecuencia (f), potencia (p) y relación pulso-parada (p-p).

f= 860 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,083	0
2	1,076	0,65
5	1,050	3,05
10	1,003	7,39
15	0,951	12,19
30	0,873	19,39
45	0,794	26,69

f=1140 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,083	0
2	1,084	0,01
5	1,061	2,03
10	1,021	5,72
15	0,974	10,06
30	0,888	18,01

f= 578 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,095	0
2	1,073	2,01
5	1,048	4,29
10	1,008	7,95
15	0,969	11,51
30	0,894	18,36
45	0,828	24,38
60	0,773	29,41
75	0,722	34,06
90	0,678	38,08

f= 578 kHz; p=50%; p-p=100-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,049	0
2	1,047	0,19
5	1,005	4,19
10	0,938	10,58
15	0,884	15,73
24	0,812	22,59

6.3.2. AZUL PATENTADO V

Tabla 6.34. Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Azul Patentado V mediante tratamiento sono-químico y para los diferentes valores de frecuencia (f), potencia (p) y relación pulso-parada (p-p).

f= 578 kHz; p=75%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,020	9,04
5	0,865	22,87
10	0,799	28,72
15	0,771	31,21
28	0,729	34,93

f= 578 kHz; p=50%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,087	3,02
5	0,994	11,37
10	0,836	25,40
15	0,717	36,06
23	0,617	44,94

f= 578 kHz; p=25%; p-p=250-50 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,119	0,17
5	1,107	1,22
10	1,088	2,95
15	1,068	4,69
23	1,000	10,76

f= 578 kHz; p=50%; p-p=250-250 ms		
t (min)	A ₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,109	1,05
5	1,046	6,65
10	0,960	14,36
15	0,868	22,59
30	0,687	38,70

Tabla 6.34. (continuación). Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Azul Patentado V mediante tratamiento sono-químico y para los diferentes valores de frecuencia (f), potencia (p) y relación pulso-parada (p-p).

f= 860 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,106	1,36
5	1,060	5,44
10	0,988	11,90
15	0,928	17,18
30	0,776	30,78

f=1140 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,113	0,69
5	1,075	4,12
10	1,000	10,82
15	0,934	16,67
30	0,767	31,62

f= 578 kHz; p=50%; p-p=100-100 ms		
t (min)	A₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,080	3,70
5	1,013	9,65
10	0,956	14,74
15	0,900	19,67
30	0,720	35,80

f= 578 kHz; p=50%; p-p=100-50 ms		
t (min)	A₄₂₇	% eliminación
0	1,121	0
2	1,113	0,69
5	1,005	10,31
10	0,859	23,37
15	0,770	31,27
24	0,611	45,53

6.4. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN

Tabla 6.35. Resultados medidos de COT y DQO para el experimento central nº 13. Tratamiento de electro-oxidación.

t (min)	Azul Patentado V		Tartracina	
	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	14,50	31,01	12,83	36,11
30	8,98	23,21	7,85	16,03
60	6,94	14,34	4,86	10,41
90	5,05	13,20	3,95	5,12
120	4,03	12,05	3,48	2,21

6.4.1. TARTRACINA

Tabla 6.36. Resultados medidos de COT. Tratamiento de electro-oxidación. Tartracina.

Experiencia	j (mA/cm ²)	C (ppm)	COT (mg/L)
1	55,30	10,32	2,71
2	34,00	28,00	3,48
3	34,00	53,00	4,71
4	34,00	28,00	3,45
5	3,88	28,00	8,26
6	34,00	28,00	3,48
7	12,70	10,32	4,03
8	12,70	45,68	5,03
9	64,12	28,00	2,48
10	34,00	3,00	2,84
11	34,00	28,00	3,49
12	34,00	28,00	3,48
13	34,00	28,00	3,50
14	34,00	28,00	3,46
15	34,00	28,00	3,49
16	55,30	45,68	1,84

Tabla 6.37. Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Tartracina para las diferentes experiencias (Exp.) mediante tratamiento de electro-oxidación y para los diferentes valores de densidad de corriente (j) y concentración de colorante (C).

Exp.	j (mA/cm ²)	C (ppm)	A ₄₂₇				
			0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
1	55,30	10,32	0,4580	0,0048	0,0009	0,0009	0,0017
2	34,00	28,00	1,1670	0,1921	0,0140	0,0051	0,0035
3	34,00	53,00	1,8090	0,5181	0,1210	0,0220	0,0120
4	34,00	28,00	1,1690	0,1081	0,0128	0,0047	0,0025
5	3,88	28,00	1,1720	0,9321	0,7551	0,6211	0,4940
6	34,00	28,00	1,1740	0,1526	0,0141	0,0046	0,0031
7	12,70	10,32	0,4570	0,0911	0,0181	0,0091	0,0049
8	12,70	45,68	1,7120	0,8786	0,5605	0,3431	0,1617
9	64,12	28,00	1,1670	0,0219	0,0032	0,0006	0,0003
10	34,00	3,00	1,2430	0,1589	0,022	0,0058	0,0029
11	34,00	28,00	1,1120	0,1421	0,0154	0,0058	0,0041
12	34,00	28,00	1,1540	0,1487	0,0140	0,0050	0,0032
13	34,00	28,00	1,1480	0,1501	0,0139	0,0049	0,0033
14	34,00	28,00	1,1470	0,1432	0,0129	0,0048	0,0029
15	34,00	28,00	1,1501	0,1467	0,0137	0,0051	0,0034
16	55,30	45,68	1,6880	0,1672	0,0141	0,0040	0,0011

6.4.2. AZUL PATENTADO V

Tabla 6.38. Resultados medidos de absorbancia a distintos tiempos para Azul Patentado V para las diferentes experiencias (Exp.) mediante tratamiento de electro-oxidación y para los diferentes valores de densidad de corriente (j) y concentración de colorante (C).

Exp.	j (mA/cm ²)	C (ppm)	A_{308}				
			0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
1	55,30	10,32	0,2185	0,0543	0,0139	0,0089	0,0051
2	34,00	28,00	0,5996	0,2981	0,1492	0,0560	0,0300
3	34,00	53,00	1,1461	0,6428	0,3349	0,1895	0,0986
4	34,00	28,00	0,5789	0,2538	0,1223	0,0529	0,0301
5	3,88	28,00	0,5810	0,4556	0,3789	0,3113	0,2552
6	34,00	28,00	0,6031	0,3446	0,1401	0,0611	0,0360
7	12,70	10,32	0,2248	0,1738	0,1326	0,0999	0,0718
8	12,70	45,68	0,9905	0,7876	0,6373	0,5223	0,4147
9	64,12	28,00	0,5548	0,2038	0,0777	0,0338	0,0181
10	34,00	3,00	0,1294	0,0595	0,0355	0,0159	0,0129
11	34,00	28,00	0,5823	0,2901	0,1301	0,0551	0,0310
12	34,00	28,00	0,5843	0,2809	0,1430	0,0567	0,0332
13	34,00	28,00	0,5805	0,312	0,1345	0,0534	0,0345
14	34,00	28,00	0,5808	0,2781	0,1250	0,0550	0,0342
15	34,00	28,00	0,5810	0,2851	0,1320	0,0554	0,0312
16	55,30	45,68	1,9608	0,9708	0,4951	0,1678	0,1435

Tabla 6.39. Resultados medidos de COT Tratamiento de electro-oxidación. Azul Patentado V.

Experiencia	j (mA/cm ²)	C (ppm)	COT (mg/L)
1	55,30	10,32	2,91
2	34,00	28,00	4,03
3	34,00	53,00	8,93
4	34,00	28,00	4,05
5	3,88	28,00	11,3
6	34,00	28,00	4,02
7	12,70	10,32	5,38
8	12,70	45,68	19,8
9	64,12	28,00	4,23
10	34,00	3,00	4,2
11	34,00	28,00	4,04
12	34,00	28,00	4,02
13	34,00	28,00	4,02
14	34,00	28,00	4,03
15	34,00	28,00	3,91
16	55,30	45,68	13,20

Capítulo VII. Bibliografía

7. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K. y Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128, pp. 253-260.
- Ahmad, A. y Alam, M. (2003). Physico-chemical and toxicological studies of industrial effluents in and around Delhi and ground water quality of some areas in Delhi city. *Chem. Environ. Res.*, 12, pp. 5-13.
- Akbari, A., Remigy, J. y Aptel, P. (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chem. Eng. Process*, 41, pp. 601-609.
- Alatorre, F. y Moeller, G. (2006). Influencia de las características hidráulicas y geometrías de biofiltros empacados sobre la eliminación de un colorante azo. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*, pp. 24-26.
- Al-Dawery, S. (2013). Photo-catalyst degradation of Tartrazine compound in wastewater using TiO₂ and UV light. *J. Eng. Sci. Technol.*, 8, pp. 683-691.
- Allegre, C., Maisseu, M., Charbir, F. y Moulin, P. (2004). Coagulation-flocculation decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater. B*, 116, pp. 57-64.
- Amin, N. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223, pp. 152-161.

- Andreozzi, R., Vicenzo, C., Insola, A. y Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53, pp. 51-59.
- Ayoub, K., Hullebusch, E., Cassir, M. y Bermond, A. (2010). Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *J. Hazard. Mater.*, 178, pp, 10-28.
- BAFR. (2007). *Allergies caused by consumer products and foods*. Alemania: Expert Opinion N. 001/2007. Recuperado el 10 de enero de 2016, de http://www.bfr.bund.de/cm/349/allergies_caused_by_consumer_products_and_foods.pdf
- Balzani, V. y Carassiti, V. (1970). *Photochemistry of Inorganic Compounds*. New York: Academic.
- Banat, I., Nigam, P., Singh, D. y Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technol.*, 58, pp. 217-227.
- Barceló, L. y López de Alda, M. (2011). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas*. Barcelona: Fundación nueva cultura del agua. pp. 1-26.
- Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A. y Ait-Ichou, Y. (2011). Photocatalytic degradation of patent blue V by supported TiO₂: Kinetics, mineralization, and reaction pathway. *Chem. Eng. Commun.*, 198, pp- 1233-1243.
- Barthelmes, L., Goyal, A., Newcombe, R., McNeill, F. y Mansel, R. (2010). Adverse reactions to Patent Blue V dye – the new start and Almanac experience. *Eur. J. Surg. Oncol.*, 36, pp.399-403.

- Barthelmes, L., Goyal, A., Sudheer, P. y Mansel, R. (2010). Investigation of anaphylactic reaction after Patent Blue V dye injection. *Breast*, 19, pp. 516-520.
- Bauer, R. y Fallmann, H. (1997). The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23, pp. 341-354.
- Baxendale, J. H. y Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday. Soc.*, 53, pp. 344-356.
- Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J. y Peres, J. (2002). Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada. Estimación de costes. *Ingeniería Química*, 386, pp. 142-146.
- Bergmann, M., Rollin, J. y Lourtchouk, T. (2009). The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. *Electrochim. Acta*, 54, pp. 2102-2107.
- Bielski, B. H., Cabello, D. E., Arudi, R. L. y Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, pp. 1041-1100.
- Blánquez, P., Casas, N., Font, X., Gabarrell, X., Sarrá, M., Caminal, G. y Vicent, T. (2004). Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*. *Water Res.*, 38, pp. 2166-2172.
- Bokare, A. y Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidations processes. *J. Hazard. Mater.*, 275, pp. 121-135.
- Bossmann, S., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E., Payawan, L., Straub, J.M., Wörner, M. y Braun, A.M. (1998). New evidence against

- hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem.*, *102*, pp. 5542-5550.
- Box, G. y Hunter, J. (1957). Multifactor experimental designs for exploring response surfaces. *Ann. Math. Stat.*, *28*, pp. 195-241.
- Boye, B., Brillas, E., Marselli, B., Michaud, P., Comninellis, C., Farnia, G. y Sandonà, G. (2006). Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, *51*, pp. 2872-2880.
- Brillas, E., Baños, M., Skoumal, M., Cabot, P., Garrido, J. y Rodríguez, R. (2007). Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, *68*, pp. 199-209.
- Brillas, E., Sirés, I. y Oturan, M. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, *109*, pp. 6570-6631.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W. y Ross, A. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electron, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot/\text{O}\cdot$) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, *17*, pp. 513-886.
- Cabelli, D. E.; Bielski, B. H. (1984). Pulse radiolysis study of the kinetics and mechanism of the reactions between manganese (II) complexes and perhydroxyl/hydroperoxide radicals. The phosphate complex and an overview. *J. Phys. Chem.*, 1984, *88*, pp 6291-6294.

- Cañizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M. y Sáez, C. (2006). Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 3468-3473.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C. y Rodrigo, M. (2007). Electrochemical oxidation of wastewaters polluted with aromatics and heterocyclic compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 154, 165-171.
- Cañizares, P., Sáez, C., Sánchez-Carretero, A. y Rodrigo, M. (2008). Influence of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of peroxodiphosphate electrosynthesis process. *Electrochem. Commun.*, 10, pp. 602-606
- Cañizares, P., Sáez, C., Sánchez-Carretero, A. y Rodrigo, M. (2009). Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. *J. Appl. Electrochem.*, 39, pp. 2143-2144
- Cavalcanti, E., Garcia-Segura, S., Centellas, F. y Brillas, E. (2013). Electrochemical incineration of omeprazol in neutral aqueous medium using a platinum or boron doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. *Water Res.*, 47, pp. 1803-1815.
- Cheremisinof, N. (1993). *Water treatment and waste recovery: advanced technology and applications*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Christensen, H., Sehested, H. y Corfitzan, H. (1982). Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, 86, pp. 1588–1590.
- Cleuvers, M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.*, 142, pp. 185-194.

- Comminellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, 39, pp. 1857-1862.
- CPAC. (1985). *Central Pharmaceutical Affairs Council, The Japanese Standards of Cosmetic Ingredients* (Segunda ed.). Tokyo: Yakuji Nippo.
- Crimi, M. y Ko, S. (2009). Control of manganese dioxide particles resulting from in situ chemical oxidation using permanganate. *Chemosphere*, 74, pp. 847-853.
- Dalbhanjan, R., Pande, N., Banerjee, B., Hinge, S., Mohod, A. y Gogate, P. (2016). Degradation of patent blue V dye using modified photocatalytic reactor based on solar and UV irradiations. *Desalin. Water Treat.*, 57, pp. 18217-18228.
- Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V. y Rasoulifard, M. (2008). Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J. Electroanal.Chem.*, 615, pp. 165-174.
- Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. y Tizpar, A. (2003). Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.*, 31, pp. 153-162.
- Despehande, S. (2001). Ecofriendly dyeing of synthetic fibres. *Ind. J. Fibre Text. Res.*, 26, pp. 136-142.
- Di Bella, G., Giustra, M. y Freni, G. (2014). Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: Performance analysis with different coagulant doses. *Chem. Eng. J.*, 254, pp. 283-292.

- Domínguez, J., Beltrán, J. y Rodríguez, O. (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catal. Today*, 101, pp. 389-395.
- Domínguez, J., González, T., Palo, P. y Sánchez-Martín, J. (2010). Electrochemical advanced oxidation of carbamazepine on Boron-Doped Diamond anodes. Influence of operating variables. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, pp. 8353-8359.
- Domínguez, J., Muñoz, M., Palo, P., González, T., Peres, J. y Cuerda-Correa, E. (2014). Fenton advanced oxidation of emerging pollutants: parabens. *Int. J. Ener. Environ. Eng.*, 5, pp. 89-98.
- Dökkanci, M., Vinatoru, M. y Manson, T. (2012). Sonochemical treatment of orange II using ultrasound at a range of frequencies and powers. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 15, pp. 277-283.
- Dutta, K., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B. y Mukhopadhyay, S. (2002). Chemical oxidation of CI Reactive Red 2 using Fenton-like reactions. *J. Environ. Monitor.*, 4, pp. 754-760.
- EFSA. (2008). Scientific opinion of the panel on food additives, flavourings, processing aids and food contact materials (AFC): Assessment of the results of the study by McCann et al. (2007) on the effect of some colours and sodium benzoate on children's behavior. *EFSA*, 660, pp. 1-54.
- EFSA. (2009). Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food, Scientific Opinion on the re-evaluation of Tartrazine (E 102) as a food additive. *EFSA J.*, 7.

- EFSA. (2013). EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food, Scientific Opinion on the re-evaluation of Patent Blue V (E 131) as a food additive. *EFSA J.*, 11.
- El Bekkali, C., Bouyarmene, H., Saoiabi, S., El Karbane, M., Rami, A., Saoiabi, A., Boujtita, A. y Laghzizil, A. (2016). Low-cost composites based on porous titania–apatite surfaces for the removal of patent blue V from water: Effect of chemical structure of dye. *Journal of Advanced Research*, pp. 1009-1017.
- El Qada, E., Allem, S. y Walker, G. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.*, 135, pp. 174-184.
- El-Desoky, H., Ghoneim, M. y Zidan, N. (2010). Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*, 264,p. 143-150.
- El-Ghenymy, A., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F., Garrido, J., Rodríguez, R. y Brillas, E. (2012). Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 87, pp. 1126-1133.
- Elmorsi, T., Riyad, Y., Mohamed, Z. y Abd El Bary, H. (2010). Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 174, pp. 352-358.
- Falcao, R. (2007). Ozonation of emergent contaminants. *Tesis Doctoral*. Barcelona, España: Universidad de Barcelona.
- FAO/OMS. (1970). *Normas de identidad y pureza para los aditivos alimentarios y evaluación de su toxicidad: algunos colores alimentarios, emulsificantes, estabilizadores, antiaglutinantes y otras sustancias*. Ginebra: OMS Tech. Rep. Ser.

- Farhataziz, T. y Ross, A. B. (1977). Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. III. Hydroxyl radical and Perhidroxyl radical and their radicals ions. *Natl. Stand. Ref. Data Ser.*, 59.
- Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L. y Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Tren. Anal. Chem.*, 27, pp. 991-1007.
- FDA. (2009). *U.S. Food and Drug Administration. Color additive status list*. Recuperado el 12 de diciembre de 2015, de <http://www.fda.gov/forindustry/coloradditives/coloradditiveinventories/ucm106626.htm>
- Feng, L. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.*, 228, pp. 944-964.
- Feng, L., van Hullebusch, E., Rodrigo, M., Esposito, G. y Oturan, M. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.*, 228, pp. 944-964.
- Fernandes, A., Marao, A., Margrinho, M., Lopes, A. y Gonçalves, I. (2004). Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes Pigments*, 61, pp. 287-296.
- Fernandes, A., Spranger, P., Fonseca, A., Pacheco, M., Ciríaco, L. y Lopes, A. (2014). Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Appl. Catal. B: Environ.*, 144, pp. 514-520.

- Fewson, C. (1998). Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The causes of recalcitrance. *Trends Biotechnol.*, 6, pp. 148-153.
- Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. y Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl. Catal. B: Environ.*, 67, pp. 93-104.
- Flox, C., Cabot, P., Centellas, F., Garrido, J., Rodríguez, R., Arias, C. y Brillas, E. (2006). Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 64, pp. 892-902.
- Forgacs, E., Cserhati, T. y Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.*, 30, pp. 953-971.
- Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A. y Haenni, W. (1999). Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid-State Lett*, 2, pp. 228-230.
- Gallard, H. y De Laat, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.*, 34, pp. 3107-3116.
- García-Segura, S., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J., Rodríguez, R., Cabot, P. y Brillas, E. (2001). Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. *Electrochim. Acta*, 58, pp. 303-311.
- García-Segura, S., El-Ghenymy, A., Centellas, F., Rodríguez, R., Arias, C., Garrido, J., Cabot, P.L., Brillas, E. (2012). Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-

- Fenton and photo-assisted electro-Fenton. *J. Electroanal. Chem.*, 681, pp, 36-43.
- Garné, F., Blaise, C. y André, C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluente and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotox. Environ. Safe.*, 64, pp. 329-336.
- Gaur, S., Sorg, T. y Shukla, V. (2003). Systemic absorption of FD&C Blue dye associated with patient mortality. *Postgrad. Med.*, 79, pp. 602-603.
- Ghaedi, M., Sadeghian, B., Pebdani, A., Sahraei, R., Daneshfar, A. y Duran, C. (2012). Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of Direct Yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 187, pp. 133-141.
- Ghoneim, M., El-Desoky, H. y Zidan, N. (2011). Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*, 274, pp. 22-30.
- Glaze, W. H., Beltrán, F. J., Tuhkanen, T. y Kang, J. W. (1992). Chemical models of advanced oxidation processes. *Water Poll. Res. J. Canada*, 27, pp. 23-42.
- Glaze, W., Kang, J. y Chapin, D. (1987). Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Sci. Eng.*, 9, pp. 335-352.
- Gogate, P. y Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, pp. 501-551.

- Gogate, P. y Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, 8, pp. 553-597.
- Gogate, P., Mujumdar, S. y Pandit, A. (2003). Sonochemical reactors for wastewater treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. *Adv Environ Res*, 7, pp. 283-299.
- Gómez, L., Urkiaga, A., Guitiérrez, M. y de las Fuentes, L. (2000). Fotooxidación de vertidos químicos. *Ing. Química*, 371, pp. 211-216.
- González-García, J., Sáez, V., Tudela, I., Díez-García, M., Esclapez, M. y Louisnard, O. (2010). Sonochemical treatment of water polluted by chlorinated organocompounds. A Review. *Water*, 2, pp. 28-74.
- Granados Jarque, R. y Meléndez Andreu, E. (1992). Química orgánica simplificada. pp. 449-451. Barcelona: Reverté.
- Guimaraes, J., Guedes Maniero, M. y Nogueira de Araújo, R. (2012). A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.*, 110, pp. 33-39.
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P., Garrido, J., Rodríguez, R., Centellas, F. y Brillas, E. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.*, 42, pp. 499-511.
- Gupta, V. y Suhas. (2009). Applications of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.*, 90, pp. 2313-2342.

- Haag, W. y Yao, D. C. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 1005–1013.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P., Ingerslec, F., Holten Lützhof, y Jorgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36, pp. 357-393.
- Hao, H., Chen, Y., Wu, M., Wang, H. yin, Y. y Lü, Z. (2004). Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound. *Ultrason. Sonochem.*, 11, pp. 43-46.
- Harris, D. C. (2001). *Análisis químico cuantitativo* (2º ed.). México: Reverté.
- Herrera, F., Kiwi, J., Lopez, A. y Nadtochenko, V. (1999). Photochemical Decoloration of Remazol Brilliant Blue and Uniblue A in the Presence of Fe³⁺ and H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 3145-3151.
- Homem, V. y Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *J. Environ. Manag.*, 92, pp. 2304-2347.
- Huber, M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mc Ardell, C., Ried, A., Hansruedi, S., Ternes, T. A., von Gunten, U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 4290-4299.
- Hung, H. y Hoffmann, M. (1999). Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of chlorinated hydrocarbons: frequency effects. *J. Phys. Chem. A*, 103, pp. 2734–2739.

- Hupert, M., Muck, A., Wang, J., Stotter, J., Cvackova, Z., Haymond, S., Show, Y., Swain, G. (2003). Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond Relat. Mater.*, 12, pp. 1940-1949.
- Ince, N. y Apilyan, I. (2000). Combination of activated carbon adsorption with lightenhanced chemical oxidation with H₂O₂. *Water Res.*, 34, pp. 4169–4176.
- Ince, N. y Tezcanli, G. (1999). Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: Preparation for reuse. *Water Sci. Technol.*, 40, pp. 183-190.
- Iniesta, J., Michaud, P., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A. y Comninellis, C. (2001). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, 46, pp. 3573-3578.
- Jeudy, G., Louvier, N., Rapennes, T., Goujon, E., Fraise, J., Dalac-Rat, S. y Collet, E. (2008). Immediate Patent Blue-induced hypersensitivity during sentinel node detection: the value of cutaneous tests. *Ann. Dermatol. Venereol.*, 135, pp. 461-465.
- Jilao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L. y Chen, L. (2008). Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photocatalytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, 73, pp. 377-382.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A., Gobel, A., McArdell, C., Ternes, T. y Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.*, 39, pp. 3139-3152.
- Joss, A., Zabaczynski, S., Gobel, A., Joffmann, B., Loffler, D., McArdell, C., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.*, 40, pp. 1686-1696.

- Katsoyiannis, I. A., Canonica, S. y von Gunten, U. (2011). Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.*, 45, pp. 3811-3822.
- Khasawneh, M., Bowling, S., Kaewkuekool, S. y Cho, B. (2002). A cost effective strengthstress reliability modeling and optimization in engineering design. *Proceedings of the Industrial Engineering Research Conference*. Orlando.
- Kidak, R. y Dogan, S. (2012). Degradation of atrazine by advanced oxidation processes. *16th International Water Technology Conference*. Estambul: IWTC.
- Kim, S. y Vogelpohl, A. (1998). Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process. *Chem. Eng. Technol.*, 21, pp. 187-191.
- Kim, S., An, J. y Kim, B. (2008). The effects of reductant and carbon source on the microbial decolorization of azo dyes in an anaerobic sludge process. *Dyes And Pigments*, 76, pp. 256-263.
- Kim, T., Park, C., Yang, J. y Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 112, pp. 95-103.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. y Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35, pp. 402-417.
- Ksibi, M. (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 119, pp. 161-165.
- Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressinina, Y. y Munter, R. (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70, pp. 1525-1531.

- Kumar, S. y Joseph, K. (2006). Waste minimization in hosiery textile dyeing- A case study. *J. Ind. Pollut. Control*, 22, pp. 345-352.
- Kuo, W. (1992). Decolorizing dye waste-water with Fenton reagent. *Water Res.*, 26, pp. 881-886.
- Lau, Y., Won, Y., Teng, T., Morad, N., Rafatullah, M. y Ong, S. (2014). Coagulation flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. *Chem. Eng. J.*, 246, pp. 283-390.
- Lee, Y. y Von, G. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Res.*, 44, pp. 555-566.
- Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, pp. 671-698.
- Levin, L., Papinutti, L. y Forchiassin, F. (2004). Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin modifying enzymes and decolorize industrial dyes. *Bioresource Technol.*, 94, pp. 169-176.
- Lima, A., Faria, E., Montes, R., Cunha, R., Richter, E. y Munoz, R. (2013). Electrochemical oxidation of ibuprofen and its voltammetric determination at a boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 25, pp. 1585-1588.
- Lin, S. H. y Peng, C. F. (1995). Treatment of textile waste-water by Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Heal. A*, 30, pp. 89-98.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. y Mansilla, H. (2002). Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal. Today*, 76, pp. 235-246.

- Lucová, M., Hojerová, J., Pazoureková, S. y Klimová, Z. (2013). Absorption of triphenylmethane dyes Brilliant Blue and Patent Blue through intact skin, shaven skin and lingual mucosa from daily life products. *Food Chem. Toxicol.*, 52, pp. 19-27.
- Lunak, S. y Veprek-Siska, J. (1983). Hydrogen peroxide photolysis. Mechanism of photocatalytic effect of transition metals. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 48, pp. 3033-3040.
- Maga, J. y Tu, A. (1994). *Food additive toxicology* (Primera ed.). CRC Press. Colorado.
- Mala, R. y Babu, S. (2005). Comparative seed germination tests using three plant species for toxicity assessment of textile dyeing effluent. *J. Ind. Pollut. Control*, 21, pp. 315-320.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J. y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, pp. 1-59.
- Malik, P. y Saha, S. K. (2003). Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, 31, pp. 241-250.
- Malika, P. K. y Sahab, S. K. (2003). Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, 31, pp. 241-250.
- Marselli, B., García-Gómez, J., Michaud, P., Rodrigo, M. y Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 150, pp. 79-83.

- Martínez-Huitle, C. y Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 87, pp. 105-145.
- Martínez-Huitle, C. y Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, pp. 1324-1340.
- Martins, M., Lima, N., Silvestre, A. y Queiroz, M. (2003). Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere*, 52, pp. 967-973.
- McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D., Dalen, L., Grimshaw, K., Stevenson, J. (2007). Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, 370, pp. 1560-1567.
- Meric, S., Kaptan, D. y Tunay, C. (2003). Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using Fenton oxidation process. *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 38, pp. 2241-2250.
- Merz, E. y Gaia, F. (1989). Comparison of economics of various ozone generation systems. *Ninth Ozone World Congress. 2.* New York: J. Bollyjky.
- Migliorini, F., Braga, N., Alves, S., Lanza, M., Baldan, M. y Ferreira, N. (2011). Anodic oxidation of wastewater containing the reactive orange 16 dye using heavily boron doped diamond electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 192, pp. 1683-1689.
- Minero, C., Lucchiari, M., Vione, D. y Maurino, V. (2005). Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of methylene blue in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 8936-8942.

- Mitsika, E., Christophoridis, C. y Fytianos, K. (2013). Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. *Chemosphere*, 93, pp. 1818-1825.
- Mo, J., Lee, Y., Kim, J., Jeong, J. y Jegal, J. (2008). Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composition membranes for dye wastewater reuse. *Dyes Pigments*, 76, pp. 429-434.
- Moeller, G. y Garzón, M. (2003). Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. *Anuario IMTA*, pp. 77-85. Morelos.
- Montero, G., Smith, C., Hendrix, W. y Butcher, D. (2000). Supercritical fluid technology in textile processing: An overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, pp. 4806-4812.
- Morkovnik, A. F. y Okhlobystin, O. (1979). Inorganic Radical-ions and Their Organic Reactions. *Russ. Chem. Rev.*, 48, pp. 1055-1075.
- Navalon, S., Álvaro, M. y García, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolitas. *Appl. Catal. B. Environ.*, 99, pp.1-26.
- Neyens, E. y Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98, pp. 33-50.
- Nurnberg, W. y Reimann, H. (2008). Benefit-risk analysis for prescribing triphenylmethane dyes. *Hautarzt*, 59, pp. 833-837.
- Oancea, P. y Meltzer, V. (2014). Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. *Chem. Pap.*, 68, pp. 105-11.

- Oliveira, D., Batista, P., Muller, J., Velani, V., França, M., de Souza, D. y Machado, A. (2011). Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes Pigments*, 92, pp. 563-572.
- OMS, y UNICEF. (2012). *Progresos en materia de agua potable y saneamiento, Informe de actualización*.
- ONU. (2003). *Primer informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo*.
- ONU. (2006). *Segundo informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo "El agua responsabilidad compartida"*.
- ONU. (2009). *Tercer informe sobre el Desarrollo de Recursos Hídricos del Mundo. "El agua en un mundo en cambio"*.
- Oplatowska, M., Donnelly, R., Majithiva, R., Glenn, Kennedy, D. y Elliott, C. (2011). The potential for human exposure, direct and indirect, to the suspected carcinogenic triphenylmethane dye Brilliant Green from green paper towels. *Food Chem. Toxicol.*, 49, pp. 1870-1976.
- Oppenlander, T. (2003). *Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Oros, G., Cserhati, T. y Forgacs, E. (2001). Strength and selectivity of the fungicidal effect of diazobenzene dyes. *Fresen. Environ. Bull.*, 10, pp. 319-322.
- Osugi, M., Rajeshwar, K., Ferraz, E., de Olivera, D., Araújo, Â. y Zanoni, M. (2009). Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity. *Electrochim. Acta*, 54, pp. 2089-2093.

- Oturan, N., Hamza, M., Ammar, S., Abdelhédi, R. y Oturan, M. (2011). Oxidation/mineralization of 2-nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *J. Electroanal. Chem.*, 661, pp. 66-71.
- Panizza, M. y Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109, pp. 6541-6569.
- Panizza, M., Delucchi, M. y Cerisola, G. (2005). Electrochemical degradation of anionic surfactants. *J. Appl. Electrochem.*, 35, pp. 357-361.
- Parsons, S. (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA. Londres.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M., Giménez, J. y Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 47, pp. 219-256.
- Pereira, P., Marra, M., Lima, A., dos Santos, W., Muñoz, R. y Richter, E. M. (2013). Fast and simultaneous determination of nimesulide and paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection on bare boron-doped diamond electrode. *Diamond Relat. Mater.*, 39, pp. 41-46.
- Petrovic, M., González, S. y Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TRAC-Trends Anal. Chem.*, 22, pp. 685-696.
- Peyton, G. y Glaze, W. (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 22, pp. 761-767.

- Pirkanniemi, K. y Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis and environmental application: a review. *Chemosphere* 48, pp. 1047-1060.
- Platzek, C., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U. y Baltes, W. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human Exp. Toxicol.*, 18, pp. 552-559.
- Prousek, J. (1996). Advanced oxidation processes for water treatment. Photochemical processes. *Chem. Listv.*, 90, pp. 307-315.
- Pugnatello, J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 944-951.
- Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C. y Jáuregui-Haza, U. (2009). Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 16, pp. 610-616.
- Rabaaoui, N., Moussaoui, Y., Allagui, M., Bedoui, A. y Elaloui, E. (2013). Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variables effects and mechanisms of degradation. *Sep. Purif. Technol.*, 107, pp. 318-323.
- Rabaaoui, N., Saad, M., Moussaoui, Y., Allagui, M., Bedoui, A. y Elaloui, E. (2013). Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *J. Hazard. Mater.*, 250-251, pp. 447-453.
- Relyea, R. (2012). New effects of Roundup on amphibians: Predators reduce herbicide mortality; herbicides induce antipredator morphology. *Ecol. Appl.*, 22, pp. 634-647.

- Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirrassouyan, F. y Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.*, 150, pp. 468-493.
- Reyes, F., Valim, M. y Vercesi, A. (1996). Effect of organic synthetic food colours on mitochondrial respiration. *Food. Addit. Contam.*, 13, pp. 5-11.
- Riviera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M., Prados-Joya, G. y Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. *Chemosphere*, 93, pp. 1268-1287.
- Robinson, T., McMullan, R., Marchant, P. y Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, pp. 247-255.
- Rodrigo, M., Cañizares, P., Sánchez-Carretero, A. y Sáez, C. (2010). Use of conductive diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. *Catal. Today*, 151, pp. 173-177.
- Rodríguez, S., Bermudez, R., Serrat, M. y Korouma, A. (2006). Selección de cepas de *Pleurotus ostreatus* para la decoloración de efluentes industriales. *Rev. Mex. Micol.*, 23, pp. 9-15.
- Ruppert, G., Bauer, R. y Heisler, G. (1994). UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction - comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Chemosphere*, 21, pp. 1447-1454.
- Ryan, C. C., Tan, D. T. y Arnold, W. A. (2011). Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Res.*, 45, pp. 1280-1286.

- Sabnis, R. (2008). "Patent Blue V". Handbook of Acid–Base Indicators. *CRC Press*, pp. 295-297. Londres.
- Saez, C., Panizza, M., Rodrigo, M. y Cerisola, G. (2007). Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *82*, pp. 575-581.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. y Cater, S. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.*, *31*, pp. 787-798.
- Saldaña, A., Guerra, R., Maldonado, M. y Peralta, L. (2014). Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. *Chem. Eng.*, *20*, pp. 848-857.
- Sales Solano, A., Costa de Araújo, C., Vieira de Melo, J., Peralta-Hernandez, J., Da Silva, D. y Martínez-Huitle, C. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Appl. Catal. B: Environ.*, *130-131*, pp. 112-120.
- Sánchez-Carretero, A., Sáez, C., Cañizares, P. y Rodrigo, M. (2011). Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chem. Eng. J.*, *166*, pp. 710-714.
- Santos, J., Araujo, A., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C. y Montenegro, M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.*, *175*, pp. 45-95.

- Saratale, R., Saratale, G., Chang, J. y Govindwar, S. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42, pp. 138-157.
- Sasaki, Y., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., Taniguchi, K., Tsuda, S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives. *Mutat. Res.*, 519, pp. 103-119.
- Sedlak, D. L. y Andren, A. W. (1991). Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 777-782.
- Serra, A., Doménech, X., Arias, C., Brillas, E. y Peral, J. (2009). Oxidation of α -methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light. *Appl. Catal. B: Environ.*, 89, pp.12-31.
- Seshadri, S., Bishop, P. y Agha, A. (1994). Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manage.*, 15, pp. 127-137.
- Sharma, K., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P., Kumar, S., Grover, R. y Sharma, P. (2007). A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. *Chemosphere*, 69, pp. 48-54.
- Sharma, V., McKone, H. y Markow, P. (2011). A global perspective on history, use and identification of synthetic food dyes. *J. Chem. Educ.*, 88, pp. 24-28.
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C. y Tang, H. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of performed polymeric aluminum species. *J. Hazard. Mater.*, 143, pp. 567-574.

- Shiklomanov's, I. (1993). World fresh water resource. En P. H. Gleick (Ed.), *Water in Crisis: A Guide to the Word's Fres Water Resources*.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo, M. y Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, pp. 8336-8367.
- Skoumal, M., Cabor, P., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R., Garrido, J. y Brillas, E. (2006). Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Appl. Catal. B: Environ.*, 66, pp. 228-240.
- Sobana, N. y Swaminathan, M. (2007). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Acid Red 18 by ZnO. *Sep. Purif. Technol.*, 56, pp. 101-107.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H., Manjarrez, N. y Flores, M. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.*, 47, pp. 1723-1448.
- Solozhenko, E., Soboleva, N. M. y Goncharuk, V. V. (1995). Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.*, 29, pp. 2206-2210.
- Sorlini, S. y Gialdini, F. (2010). Conventional oxidation treatment for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Res.*, 44, pp. 5653-5659.
- Srinivasan, A. y Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.*, 91, pp. 1915-1929.

- Sun, H., Dong, L., Yu, H. y Huo, M. (2013). Direct electrochemical oxidation and detection of hydrazine on a boron doped diamond (BDD) electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 49, pp. 883-887.
- Sun, J., Lu, H., Du, L., Lin, H. y Li, H. (2001). Anodic oxidation of anthraquinone dye Alizarin Red S at Ti/BDD electrodes. *Appl. Surf. Sci.*, 257, pp. 6667-6671.
- Szpyrkowicz, I., Juzzolino, C. y Kaul, S. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Res.*, 35, pp. 2129-2136.
- Thompson, L. H. y Doraiswamy, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, pp. 1215-1249.
- Tsuda, S., Murakami, M., Matsusaka, N., Kano, K., Taniguchi, K. y Sasaki, Y. (2001). DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. *Toxicol. Sci.*, 61, pp. 92-99.
- Ulson de Souza, S., Forgiarini, E. y Ulson de Souza, A. (2007). Toxicity of textile dyes and their degradation by enzyme peroxidase. *J. Hazard. Mater.*, 147, pp. 1073-1078.
- Umape, P., Patil, V., Padalkar, V., Phatangare, K., Gupta, V., Thate, A. y Sekar, N. (2013). Synthesis and characterization of novel yellow azo dyes from 2-morpholin-4-yl-1,3-thiazol-4(5H)-one and study of their azo-hydrazone tautomerism. *Dyes Pigments*, 99, pp. 291-298.
- Vahid, B. y Khataee, A. (2013). Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye. *Electrochim. Acta*, 88, pp. 614-620.

- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, pp. 125–131.
- Wang, S. (2008). A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dye Pigments*, 76, pp. 714-720.
- Waterston, K., Wang, J., Bejan, D. y Bunce, N. (2006). Electrochemical waste water treatment: electrooxidation of acetaminophen. *J. Appl. Electrochem.*, 36, pp. 227-232.
- WHO/UNICEF. (2015). *World Health Organization*. Recuperado el 17 de enero de 2016, de http://gamapserver.who.int/mapLibrary/Files/Maps/Global_water_2015.png
- Wikipedia. (2013). Recuperado el 12 de enero de 2016, de https://es.wikipedia.org/wiki/Azul_patentado_V
- Wikipedia. (2016). Recuperado el 12 de enero de 2016, de <https://es.wikipedia.org/wiki/Tartracina>
- Yasar, S., Cirik, K. y Çinar. (2012). The effect of cyclic anaerobic-aerobic conditions on biodegradation of azo dyes. *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 35, pp. 449-457.
- Yoe, J. y Boyd, G. (1939). Patent blue V as a pH and redox indicator. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, pp. 492-493.
- Yosypchuk, O., Barek, J. y Vyskocil, V. (2012). Voltammetric determination of carcinogenic derivatives of pyrene using a boron-doped diamond film electrode. *Anal. Lett.*, 45, pp. 449-459.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Chen, Y. y Qu, J. (2011). Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *J. Hazard. Mater.*, 185, pp. 1256–1263.

- Zepp, R. G., Faust, B. C. y Hoigne, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 313-319.
- Zhang, T., Xu, B., Hu, C., Li, M., Xia, S., Tian, F., & Gao, N. (2013). Degradation kinetics and chloropicrin formation during aqueous chlorination of dinoseb. *Chemosphere*, 93, pp. 2662-2668.
- Zou, Y., He, L., Zhang, Y., Shi, X., Li, Z., Zhou, Y., Zeng, H. (2013). The microstructure and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond film electrodes and their application in nonenzymatic glucose detection. *J. Appl. Electrochem.*, 43, pp. 911-917.

El agua es el elemento y principio de las cosas.

Tales de Mileto.

