

# FT-TER-003

FICHAS TÉCNICAS  
DE ETAPAS DE PROCESO DE  
PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES  
DE LA INDUSTRIA TEXTIL

## REACCIONES FENTON

***SERIE: TRATAMIENTOS TERCARIOS***

TÍTULO	REACCIONES FENTON (FT-TER-003)
Fecha de elaboración	Septiembre de 2015
Revisión vigente	

**REACCIONES FENTON (FT-TER-003)**

<b>Fecha</b>	Septiembre 2015		
<b>Autores</b>	Concepción Sánchez Ruiz		
<b>Revisado</b>			
<b>Modificaciones</b>	Fecha	Modificado por:	Objeto de la modificación:

# ÍNDICE

---

## 1.- INTRODUCCIÓN

## 2.- PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FENTON

- 2.1.- Los procesos Fenton
- 2.2.- Fundamentos: la reacción de Fenton
- 2.3.- Ventajas asociadas al proceso Fenton clásico
- 2.4.- Inconvenientes del proceso Fenton clásico

## 3.- CRITERIOS DE DISEÑO DEL PROCESO FENTON CONVENCIONAL

- 3.1.- Descripción de las etapas
- 3.2.- Ajuste del pH del afluente
- 3.3.- Oxidación Fenton
- 3.4.- Neutralización
- 3.5.- Coagulación y floculación
- 3.6.- Línea de fangos
- 3.7.- Valores de los parámetros de dimensionamiento de sistemas Fenton

## 4.- FACTORES CONDICIONANTES DE LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS FENTON

- 4.1.- Influencia del pH
- 4.2.- Influencia de la temperatura
- 4.3.- Dosis de peróxido de hidrógeno
- 4.4.- Influencia de la concentración del catalizador Fe<sup>2+</sup>
- 4.5.- Relación estequiométrica de los reactivos
- 4.6.- Composición del agua residual y naturaleza de los contaminantes
- 4.7.- Tiempo de contacto

## 5.- MODIFICACIONES DEL PROCESO FENTON CLÁSICO

- 5.1.- Modificaciones de interés para el tratamiento de ARIs de la industria textil
- 5.2.- Métodos Fenton electroquímicos: proceso Fered-Fenton
- 5.3.- Procesos foto-Fenton UV
- 5.4.- Procesos foto-Fenton solares
- 5.5.- Procesos Fenton en reactor de lecho fluidizado (FBR Fenton)
- 5.6.- Criterios de selección del tipo de proceso Fenton

## 6.- APLICACIÓN DE LOS PROCESOS FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES: ESTUDIO DE CASOS

- 6.1.- Proceso Fenton con intensificación térmica en Schoeller Textiles AG, de Sevelen (Suiza)
- 6.2.- Proceso Fenton en la planta de tratamiento de efluentes de tinción de Bamwol Dyeing Industrial Complex en Ansan, Corea del Sur

## 7.- ANÁLISIS DE COSTES DEL PROCESO FENTON APLICADO AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

- 7.1.- Factores condicionantes
- 7.2.- Revisión de casos
  - 7.2.1.- Proceso Fenton con intensificación térmica en Suiza
  - 7.2.2.- Proceso Fenton convencional en Turquía
  - 7.2.3.- Costes de explotación de diversos procesos AOP aplicados a efluentes textiles en Turquía
  - 7.2.4.- Estimación de costes de explotación para el tratamiento Fenton y foto-Fenton de efluentes de procesos de tinción en Portugal

## BIBLIOGRAFÍA

## INFORMACIÓN TÉCNICO-COMERCIAL

---



## 1.- INTRODUCCIÓN

La baja o nula biodegradabilidad de muchas de las sustancias presentes en los efluentes industriales, y la toxicidad que pueden representar, tanto para los sistemas biológicos de tratamiento como para el medio receptor del vertido, han propiciado un interés creciente hacia sistemas de tratamiento innovadores, capaces de degradar los compuestos más recalcitrantes contenidos en las aguas residuales. Entre estos tratamientos se encuentran los procesos avanzados de oxidación, o AOPs, por sus siglas en inglés.

En términos generales, se trata de un conjunto de técnicas diversas que comparten la capacidad de generar radicales muy energéticos, preferiblemente radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ). El elevado potencial de oxidación ( $E^\circ = 2,81$  voltios) de los radicales  $\text{HO}\cdot$  facilita la oxidación de numerosos compuestos orgánicos altamente refractarios a los tratamientos convencionales de depuración mediante métodos biológicos y físico-químicos.

La generación de radicales  $\text{HO}\cdot$ , altamente reactivos y muy inestables, debe efectuarse *in situ* en el momento de su aplicación. En función del proceso AOP de que se trate, se recurre a diferentes especies precursoras, como oxígeno, ozono ( $\text{O}_3$ ) o peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a las que se somete a reacciones químicas, fotoquímicas, electroquímicas, sonoquímicas..., en presencia o no de catalizadores, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Las diferentes combinaciones de precursores, tipo de reacción y catalizador dan como resultado múltiples esquemas de tratamiento de aguas basados en AOPs, con distintos niveles de desarrollo en la actualidad. Los procesos avanzados de oxidación se describen detalladamente en la **Ficha FT-AVAN-001**.

Idealmente, el objetivo último de los AOPs sería la conversión total de la materia orgánica en  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos. En la práctica, los procesos avanzados de oxidación proporcionan productos más biodegradables que sus predecesores, reduciendo la toxicidad, el color, la DQO y, en ocasiones, el olor de las aguas sometidas a tratamiento. Estas características hacen de los AOPs un conjunto de procesos especialmente interesantes para el tratamiento de los efluentes procedentes de la industria textil.

## 2.- PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FENTON

### 2.1.- Los procesos Fenton

Entre los AOPs que utilizan  $\text{H}_2\text{O}_2$  como especie precursora de radicales  $\text{HO}\cdot$  se encuentra la familia de procesos Fenton. Una primera clasificación de estos procesos permite diferenciarlos en:

- Procesos Fenton clásicos (homogéneos) a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- Procesos Fenton heterogéneos, con una amplia variedad de catalizadores, tanto sólidos como soportados.
- Procesos Fenton modificados, en los que se aporta energía al proceso mediante el aumento de la temperatura del proceso (Fenton con intensificación térmica), radiación visible o ultravioleta (procesos foto-Fenton), corriente eléctrica (procesos electro-Fenton) o ultrasonidos (procesos sono-Fenton).

Cada una de estas categorías admite múltiples subdivisiones en función de la configuración de los reactores, del catalizador y/o soporte empleado, de los esquemas de tratamiento adoptados, de la temperatura de trabajo, de las combinaciones con otros AOPs, etcétera. El grado de desarrollo alcanzado en la actualidad difiere notablemente entre los distintos tipos de proceso Fenton descritos. Los más novedosos, como los que suministran energía mediante ultrasonidos, se encuentran aún en fase de desarrollo experimental.

Los procesos Fenton de los que se tienen referencias de explotación a escala real para el tratamiento de aguas residuales industriales son:

- los procesos Fenton homogéneos clásicos, bien a presión atmosférica o bien a presiones más elevadas y temperaturas por encima de  $100^\circ\text{C}$
- los procesos Fenton heterogéneos, llevados a cabo a escala industrial en reactores de lecho fluidizado (procesos FBR Fenton)
- los procesos electro-Fenton, con aporte externo del catalizador, o bien con generación *in situ* de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de ánodos de sacrificio
- los procesos foto-Fenton, tanto con radiación UV como visible (solar).

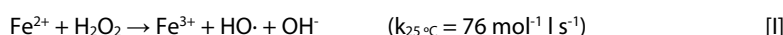


Los procesos de oxidación Fenton han sido aplicados con éxito al tratamiento de aguas naturales y de efluentes industriales, lixiviados de vertedero, aguas de operaciones mineras, aguas subterráneas y suelos contaminados, a la degradación de compuestos orgánicos volátiles, de residuos de la industria del petróleo, explosivos, pesticidas y herbicidas, así como a una extensa relación de sustancias y compuestos químicos individuales, entre los que se encuentran numerosos aditivos y colorantes de uso habitual en la industria textil. Pueden consultarse algunas relaciones detalladas de compuestos susceptibles a la degradación Fenton en US EPA (1998, 2001); Gernjak (2006); Rodríguez *et al.* (2010) u Oller *et al.* (2011), entre otros.

Además de su elevada capacidad para mineralizar compuestos orgánicos refractarios a la biodegradación y reducir la toxicidad de los efluentes, los procesos Fenton son especialmente eficaces en la eliminación del color, gracias a la gran afinidad de los radicales HO· por los grupos cromóforos. Esta característica hace a los procesos Fenton especialmente interesantes para el tratamiento avanzado de las aguas residuales de la industria textil, y es la razón que ha impulsado su creciente desarrollo y aplicación a escala industrial durante las dos últimas décadas.

## 2.2.- Fundamentos: la reacción de Fenton

La posibilidad de generar radicales HO· a presión atmosférica y temperatura ambiente a partir de la denominada reacción de Fenton, descrita a finales del siglo XIX, se conoce desde los años 30 del siglo pasado. La reacción de Fenton clásica se produce cuando se ponen en contacto peróxido de hidrógeno e iones Fe<sup>2+</sup> en solución acuosa a pH ácido. El ion ferroso inicia la reacción de descomposición del peróxido, que da como resultados la generación de los altamente reactivos radicales HO· y de agua, así como de una cierta cantidad de calor, dado que la reacción global es exotérmica:



Las sucesivas etapas de la reacción (iniciación, propagación, terminación), el acoplamiento de sucesivas reacciones de oxidación y reducción, la formación simultánea de otras especies radicálicas con menor poder oxidante, además de las múltiples interacciones entre éstas y las restantes especies químicas que puedan estar presentes en la matriz acuosa, hacen de la comúnmente conocida como 'reacción de Fenton' un sistema químico altamente complejo, cuya descripción precisa se halla aún sometida a controversia (Bautista *et al.*, 2008; Barbusinski, 2009).

Por otra parte, la participación del ion ferroso Fe<sup>2+</sup> en la reacción de Fenton debería ser de naturaleza catalítica ya que, teóricamente, la especie oxidada Fe<sup>3+</sup> reaccionaría nuevamente con el peróxido de hidrógeno, generando a su vez radicales hidroperóxido (HO<sub>2</sub>·), de menor poder oxidante (E° = 1,76 V). En el proceso regresaría a su forma reducida, para dar comienzo de nuevo a la reacción [I]:



Sin embargo, en la práctica los iones férricos Fe<sup>3+</sup> formados en la reacción [I], mucho más rápida que la reacción [II], se acumulan progresivamente en solución acuosa hasta alcanzar su producto de solubilidad, dando lugar a la aparición de precipitados de hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub> de un característico tono pardo-rojizo y aspecto coloidal.

Este aspecto particular de la reacción de Fenton debe ser especialmente considerado a la hora de la selección y diseño del proceso, dado que:

- Para minimizar la aparición de precipitados de hierro es preciso mantener el pH de la mezcla en torno a 3, rango en el que el hierro permanece en disolución como Fe<sup>2+</sup>
- La acidificación de los efluentes exige una posterior etapa de neutralización.
- La no regeneración de Fe<sup>2+</sup> obliga a su adición en continuo para el mantenimiento de la reacción.
- La aparición de precipitados férricos exige una etapa de separación y de acondicionamiento y gestión final de los lodos tras la reacción de oxidación. En función del caudal de agua residual sometido a tratamiento, la gestión de los lodos puede hacer antieconómico el proceso.

## 2.3.- Ventajas asociadas al proceso Fenton clásico

Las principales ventajas que presenta el proceso Fenton clásico como alternativa viable para el tratamiento de efluentes industriales son las siguientes:

- Amplio rango de aplicación a diversos tipos de efluentes, contaminantes y cargas orgánicas
- Elevada afinidad por los compuestos cromóforos, dando como resultado una rápida eliminación del color con tiempos de contacto relativamente bajos
- Facilita la biodegradación de compuestos orgánicos refractarios
- Simplicidad de diseño de equipos e instalaciones
- Sencillez operativa
- Escalabilidad del proceso
- Menores costes de inversión y explotación con respecto a otros AOPs
- Reactivos de fácil adquisición y manipulación
- No da lugar a la aparición de subproductos tóxicos (AOX)
- Reduce la toxicidad de efluentes y vertidos finales
- Baja superficie de ocupación
- Validado a escala industrial
- Aporta un tratamiento de coagulación asociado a la coprecipitación de algunos contaminantes junto con el hierro (III)

#### 2.4.- Inconvenientes del proceso Fenton clásico

Con respecto a sus inconvenientes, el proceso Fenton clásico presenta fundamentalmente tres, que condicionan directamente su explotación:

- **Producción de lodos:** es el principal inconveniente del método desde un punto de vista operacional. Se trata de un precipitado coloidal de color pardo rojizo, que debe ser separado de la mezcla líquida en una etapa posterior a la oxidación, y gestionado adecuadamente como residuo sólido.
- **Control del pH:** el pH óptimo para la reacción, vecino a 3, limita su aplicación salvo que se efectúe una acidificación previa de los efluentes, así como su neutralización posterior a la etapa de oxidación. Esta característica implica la necesidad de introducir etapas complementarias al proceso efectivo de oxidación Fenton.
- **Consumo de reactivos:** la ausencia de regeneración de  $Fe^{2+}$  obliga al suministro en continuo del catalizador durante la reacción. El consumo de peróxido de hidrógeno puede elevar excesivamente los costes de explotación en el caso de grandes caudales de aguas residuales, o para elevadas cargas orgánicas, hasta hacerlo económicamente desventajoso. En tales casos, puede ser preciso establecer una adecuada estrategia de segregación de los caudales sometidos a tratamiento Fenton, con el fin de optimizar su aplicación a los flujos de mayor rendimiento en los procesos AOPs.

En la práctica operacional real, la aparición de lodos constituye el mayor inconveniente del proceso Fenton clásico, y es la razón fundamental que ha impulsado la introducción de modificaciones en el proceso. En general, las mejoras que se han diseñado se enfocan hacia dos objetivos intrínsecamente vinculados entre sí:

- La reducción en la producción de lodos de hierro (III)
- La regeneración continua del catalizador  $Fe^{2+}$  en el transcurso del proceso

En la Tabla 1 se exponen resumidamente las principales características de los procesos Fenton clásicos en comparación con otros procesos avanzados de oxidación que también son frecuentemente empleados para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Tabla 1. Comparativa de los procesos Fenton frente a otros AOPs.

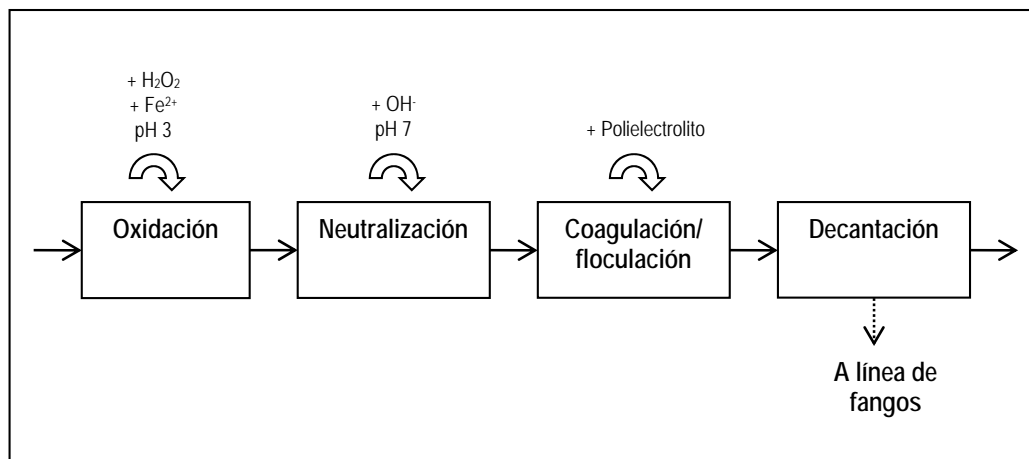
	Procesos Fenton no fotoquímicos	Oxidación electroquímica	AOPs basados en ozono	Procesos de fotooxidación UV
<b>Tratabilidad de los efluentes</b>	Amplio rango de DQO. No se ve afectado por la presencia de color o turbidez. El ajuste del pH es crítico.	Optimizada para valores de DQO elevada. Adecuada para el tratamiento específico de efluentes segregados.	Idóneos para la decoloración de efluentes. La transferencia de ozono se ve dificultada en presencia de materia orgánica.	Limitados a efluentes con una baja turbidez. No son aplicables a efluentes muy coloreados o con elevadas cargas orgánicas.
<b>Instalación</b>	Convencional. Permite reutilizar instalaciones existentes. Puede incorporarse en cualquier etapa del tratamiento. Permite tratar cualquier caudal.	La selección y el diseño de los electrodos son críticos para el éxito del proceso.	Relativamente sencilla con la adaptación de equipos de ozonización comerciales.	A partir de la adaptación de equipos UV comerciales.
<b>Producción de lodos</b>	Sí	No	No	No
<b>Disponibilidad de tecnologías comerciales</b>	Sí. Esquemas de tratamiento sencillos, tanto homogéneos como heterogéneos.	Sí. La selección de electrodos es determinante de la eficiencia del proceso.	Sí.	Sí. Experiencia limitada con efluentes textiles a escala real.
<b>Costes de inversión</b>	Bajos	Altos	Altos	Altos
<b>Costes de explotación</b>	Moderados	Altos	Altos	Altos
<b>Operación y mantenimiento</b>	Reactores, equipos y productos químicos de fácil adquisición. Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y de reactivos para el ajuste del pH.	La generación de cloro en los efluentes tratados puede representar un problema. Consumo de electricidad.	Se requiere el suministro de oxígeno y de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . La operación del equipo de ozonización requiere personal especializado.	Las lámparas UV poseen una vida útil limitada. Se precisa la adición de un producto catalizador comercial. El bioensuciamiento reduce la eficiencia del proceso.
<b>Experiencia con efluentes textiles</b>	Sí, amplia a escala industrial.	Sí.	Sí, moderada.	Sí, moderada.



### 3.- CRITERIOS DE DISEÑO DEL PROCESO FENTON CONVENCIONAL

#### 3.1.- Descripción de las etapas

El esquema de un tratamiento Fenton clásico o convencional, en fase homogénea, se representa en la Figura 1. Consiste en una secuencia de tres etapas, a las que se añaden las operaciones de separación y tratamiento de los lodos férricos que se generan durante el proceso.



**Figura 1. Esquema general de un proceso avanzado de oxidación Fenton de aguas residuales.**

Las etapas sucesivas consisten en la reacción de oxidación propiamente dicha, que transcurre a un pH en torno a 3, seguida por una etapa de neutralización del efluente, y de una coagulación/floculación de la materia suspendida. Cada una de estas etapas tiene lugar en un reactor independiente operando en modo secuencial.

Las características generales de los reactores y los criterios de diseño de cada una de estas operaciones son similares a los de cualquier otro proceso de mezcla y agitación, y se describen en las **Fichas FT-PRIM-001 "Coagulación-floculación"** y **FT-PRET-004 "Neutralización"**.

Las etapas de mezcla finalizan en la operación de decantación, en la que el efluente oxidado se separa de los lodos férricos que se generan en el transcurso del proceso Fenton. Las operaciones de decantación son consideradas en las **Fichas FT-PRIM-002 "Decantación primaria"** y **FT-PRIM-004 "Decantación lamelar"**.

Los lodos decantados requieren una línea posterior de tratamiento. El empleo de hierro como coagulante permite emplear el espesamiento por gravedad, pasando del 1% hasta una concentración en torno al 10% en peso. Posteriormente son sometidos a operaciones de secado (filtros prensa) para reducir su humedad hasta valores compatibles con el destino final que se les vaya a proporcionar.

Las instalaciones para el proceso Fenton se completan con los depósitos necesarios para el almacenamiento, preparación y dosificación de los reactivos, así como de los correspondientes sensores y equipos de control automatizado de todo el proceso.

#### 3.2.- Ajuste del pH del afluente

Antes de proceder a su oxidación, el agua residual debe ser acidificada hasta un valor de pH en torno a 3, óptimo para el desarrollo de la reacción de Fenton. Normalmente, la acidificación se lleva a cabo mediante la adición de ácido sulfúrico de grado técnico en una dilución adecuada.

Dependiendo del caudal de agua residual a tratar y de la configuración de la planta de tratamiento, la acidificación puede efectuarse:

- en un tanque de acidificación específico
- en un depósito de homogeneización de efluentes
- directamente en el tanque de oxidación



### 3.3.- Oxidación Fenton

Los reactivos empleados para la producción de radicales HO· se dosifican directamente al tanque de oxidación del agua residual. Se emplean habitualmente peróxido de hidrógeno al 35% y sulfato ferroso en alguna variedad comercial adecuada. La producción de radicales HO· comienza de forma inmediata tras la adición del catalizador ferroso a la mezcla, dando lugar al complejo sistema de reacciones conocidas en conjunto como 'reacción de Fenton'.

Los radicales hidroxilo generados mediante la reacción de Fenton reaccionan de forma no selectiva con la práctica totalidad de los compuestos orgánicos, tanto alifáticos como aromáticos, llevando a cabo la degradación parcial o total de estos contaminantes a través de diversos mecanismos de reacción. Únicamente resisten al ataque algunos compuestos muy estables de bajo peso molecular, tales como acetona, ácido acético y ácido oxálico, además de algunas parafinas y compuestos organohalogenados.

Dependiendo de la naturaleza y estructura química de los contaminantes, y de su susceptibilidad al ataque de los radicales HO·, en condiciones reales de operación se requieren tiempos de contacto en el tanque de oxidación que oscilan entre treinta minutos y más de dos horas. El grado de mineralización que se logra también es variable, siendo específico para cada sustancia y matriz acuosa en las condiciones de trabajo. Por lo tanto, las dosis óptimas de cada reactivo y la cinética del proceso solo pueden ser determinadas a partir de estudios a escala piloto para cada efluente en particular.

Es muy importante asegurar unas buenas condiciones de mezcla en el tanque de oxidación. Dada la reducida vida media de los radicales HO· en solución acuosa, el mantenimiento de la reacción de Fenton en el tanque de oxidación durante largos tiempos de contacto implica la necesidad de establecer un régimen adecuado de aportación de los reactivos al agua residual. El control de las condiciones de la mezcla y de la dosificación se efectúa habitualmente de modo automático.

### 3.4.- Neutralización

Una vez completada la oxidación mediante radicales HO·, la mezcla de agua residual y reactivos residuales se envía a una etapa de neutralización convencional, mediante la adición de cal o sosa, en la que también se elimina el posible exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La etapa de neutralización se efectúa en un reactor específico, y precisa de un tiempo de contacto típico de unos 90 minutos.

La elevación del pH hasta valores neutros tiene como consecuencia inmediata la aparición masiva de precipitados rojizos de hierro (III), de aspecto coloidal y difícil manejo en este estado.

### 3.5.- Coagulación y floculación

La aparición de los precipitados de hierro (III), característica de la reacción de Fenton, exige que el proceso de tratamiento avanzado se complete con una tercera etapa en la que se acelera la floculación de los lodos férricos coagulados mediante la adición de un polielectrolito adecuado. La etapa se efectúa en un reactor de mezcla durante un tiempo de contacto mínimo de 15 minutos.

La coagulación y floculación con hierro (III) puede contribuir también a la eliminación de la posible materia particulada presente en el agua residual.

### 3.6.- Línea de fangos

A la salida de la etapa de floculación, el agua tratada se envía a decantación. Los lodos que se obtienen presentan un contenido típico en sólidos comprendido entre el 1 y el 2% en peso, lo que hace preciso someterlos a sucesivas operaciones de espesamiento y secado, hasta alcanzar las condiciones adecuadas para su disposición final.

Puesto que el hierro no se consume en el transcurso de la reacción, la cantidad de lodos de hierro (III) producidos puede estimarse teóricamente a partir de la cantidad de Fe<sup>2+</sup> dosificada en el tanque de oxidación. Üstün *et al.* (2007) estimaron una producción en 0,014 m<sup>3</sup> de lodo férrico producido por m<sup>3</sup> de agua tratada con una dosis de 20 mg/L de FeSO<sub>4</sub> añadida a efluentes textiles de operaciones de tinción.



### 3.7.- Valores de los parámetros de dimensionamiento de sistemas Fenton

Los rendimientos de un proceso Fenton varían enormemente entre distintos efluentes, tanto cualitativa como cuantitativamente. Por esta razón, es necesario considerarlos de forma individual, efectuando estudios piloto previos para determinar los valores de los parámetros de diseño óptimos para cada agua residual en función de:

- La composición del agua residual y las características de los contaminantes
- La susceptibilidad de los contaminantes de interés a la oxidación con HO $\cdot$
- Los objetivos de calidad que se persigan con el tratamiento: eliminación de la toxicidad, mineralización parcial o total de la materia orgánica; evitar la sobrecarga de un proceso biológico; eliminación de color en el vertido; permitir el vertido directo a alcantarillado o medio receptor...

**Tabla 2. Algunos valores típicos de los parámetros operacionales de los procesos avanzados de oxidación Fenton.**

Etapa	pH de trabajo	Tiempo de contacto, minutos	Eliminación de DQO, %
Oxidación Fenton	3 (2 – 4)	30 – 120	30 – 80
Neutralización	7 (6,5 – 7,5)	60 – 100	-
Coagulación/floculación	7 (6,5 – 7,5)	15 – 20	10 – 50

La estequiometría de las reacciones de degradación mediante procesos Fenton es compleja y, además del par Fe $^{2+}$ /Fe $^{3+}$  y del peróxido de hidrógeno, que originan los radicales HO $\cdot$ , puede incluir también a otras especies radicales, tales como el radical hidroperoxilo (HOO $\cdot$ ), el radical ferrilo FeO $^{2+}$ , el oxígeno molecular disuelto en la mezcla acuosa, hidroperóxidos orgánicos y otras especies intermediarias formadas durante el transcurso de las reacciones de oxidación. A pesar de estas potenciales limitaciones para el desarrollo de un modelo cinético de diseño de los procesos Fenton, en la práctica la reacción global puede ser adecuadamente descrita mediante una cinética de pseudoprimer orden con respecto al contaminante de interés (color, TOC, DQO...) para unas condiciones estacionarias de los reactivos.

Los parámetros cinéticos de la reacción de pseudoprimer orden deben establecerse de forma experimental para cada efluente, en laboratorio o a escala piloto.



**Figura 2. Instalación de tratamiento de aguas residuales industriales mediante un proceso avanzado de oxidación Fenton. Los reactivos requeridos en cada etapa son suministrados a los sucesivos reactores desde los depósitos en los que se almacenan en un proceso de tratamiento totalmente automatizado. La compacidad del sistema se favorece mediante el empleo de decantación lamelar. (Fuente: TECNA, s.l.r., Italia, [www.tecna-italy.com](http://www.tecna-italy.com))**

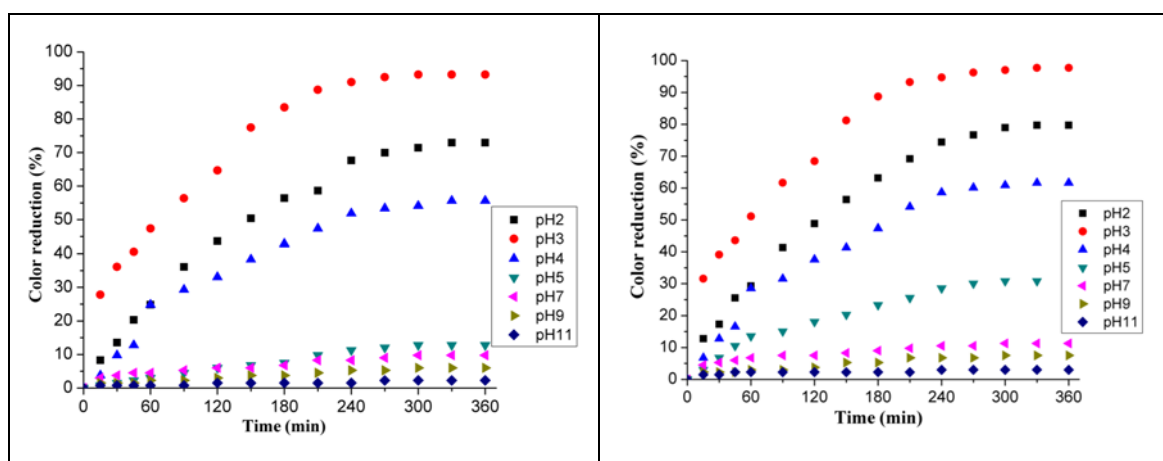
## 4.- FACTORES CONDICIONANTES DE LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS FENTON

### 4.1.- Influencia del pH

Como se ha mencionado anteriormente, los AOPs basados en la reacción de Fenton están condicionados de forma crítica por el pH debido a que este parámetro modifica la prevalencia de las distintas especies de hierro que coexisten en solución acuosa. El valor óptimo para el proceso de degradación de contaminantes orgánicos mediante el proceso Fenton clásico se sitúa en un estrecho rango de pH en torno a 3 (2 - 4).

Por debajo de pH 2 se produce la formación de complejos de hierro, reduciéndose la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  libre que queda disponible en la mezcla acuosa. Por encima de pH 4 comienzan a aparecer precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , muy estables y de naturaleza coloidal, que retiran al catalizador de la solución.

En consecuencia, la baja eficiencia del proceso Fenton por encima de pH 4 se atribuye a la baja tasa de producción de radicales  $\text{HO}\cdot$  a causa de la desaparición de  $\text{Fe}^{2+}$  del medio de reacción. Valores de pH aún más elevados darían lugar a la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, reduciéndose drásticamente la formación de  $\text{HO}\cdot$  y, con ella, el rendimiento global del proceso.



**Figura 3. Efecto del pH sobre la eliminación del color en una solución acuosa de Reactive Blue 19 ( $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ) mediante proceso Fenton (izquierda) y foto-Fenton UV (derecha).  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/l}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ mg/l}$ . (Tomado de Bharadwaj y Saroha, 2015)**

### 4.2.- Influencia de la temperatura

Tratándose de un mecanismo radicalico, la iniciación de la reacción de Fenton no requiere de una elevada energía de activación, lo que hace posible que pueda llevarse a efecto en un amplio rango de temperaturas ambiente, si bien con mayor eficiencia a partir de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Un aumento de la temperatura favorecería, en principio, la velocidad de la reacción. Sin embargo, las temperaturas elevadas favorecen también la dismutación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. También la solubilidad del oxígeno disuelto, que participa en numerosas etapas de la mineralización de los compuestos orgánicos, disminuye rápidamente con la temperatura.

Varios autores han establecido como temperaturas óptimas las situadas en el intervalo comprendido entre los  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y los  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  para los procesos Fenton ejecutados a presión atmosférica. En la Tabla 3 se aportan algunas referencias más específicas que evalúan la influencia de la temperatura sobre la eficiencia del proceso Fenton convencional con distintos tipos de efluentes textiles.

**Tabla 3. Temperaturas óptimas para el proceso Fenton convencional a presión atmosférica, establecidas para distintos tipos de efluentes de procesos textiles.**

Referencia	Temperatura de rendimiento óptimo	Tipo de efluente textil	Tipo de ensayo
Gulkaya <i>et al.</i> , 2006	40 – 70 °C	Efluente real del proceso de teñido de alfombras	Batch (t: 30 minutos)
Bouafia, 2010	40 °C	Sintético, tintes básicos	Foto-Fenton a escala piloto
Rodrigues <i>et al.</i> , 2014	30 - 50 °C	Sintético, réplica de efluente real de tinción de poliéster	Jar test (t: 60 minutos)
Wu y Wang, 2012	35 °C	Efluente real de procesos de tinción y estampado	Batch (t: 4 horas)
Pérez <i>et al.</i> , 2002	70 °C	Efluente real de un proceso de blanqueo de algodón con hipoclorito	Batch. Fenton y Foto-Fenton con lámpara de xenón a pH 3. (t: 30 - 120 minutos)

La dependencia de la temperatura puede restringir el empleo de las reacciones Fenton a las condiciones ambientales de las latitudes frías. Una modificación para obviar este posible factor limitante pasa por hacer uso de la naturaleza exotérmica del proceso, llevándolo a cabo en una vasija cerrada, a una presión de 3 a 5 atmósferas. En estas condiciones, una vez iniciada la reacción por parte del ion ferroso y del peróxido de hidrógeno, la mezcla alcanza fácilmente temperaturas por encima de los 100 °C sin que se produzca la descomposición violenta del agua oxigenada, que sí tendría lugar a presión atmosférica. El proceso continúa de forma autotérmica, sin necesidad de efectuar aportes externos de energía, y consigue unas elevadas eficiencias de eliminación de color y de mineralización de compuestos orgánicos con tiempos de contacto moderados (Schömberger y Schäfer, 2003).

#### 4.3.- Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Los radicales HO· reaccionan con la mayor parte de las sustancias orgánicas e inorgánicas, con una baja selectividad hacia las especies presentes. Por ello, la dosis óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que requiere la oxidación de un efluente determinado mediante proceso Fenton solo puede establecerse de forma empírica, mediante estudios específicos tanto en laboratorio como a escala piloto, y será función de la naturaleza y concentración de los contaminantes presentes en el agua a tratar, y de las relaciones estequiométricas que se establezcan entre estos y los reactivos.

La dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requerida también estará condicionada por la finalidad que se persiga con el proceso de oxidación Fenton (degradación de materia refractaria con carácter previo a un tratamiento biológico, afino terciario del efluente con posterioridad al biológico, eliminación de color perceptible, mineralización total de la materia orgánica...), así como por los criterios de calidad establecidos para el vertido.

En cualquier caso, la concentración de peróxido de hidrógeno es un factor determinante de la eficiencia global del proceso de degradación de la materia orgánica. Normalmente, y como regla general, ésta se verá aumentada con el aumento de la aportación de peróxido. No obstante, a la hora de determinar la dosis óptima para el proceso debe tenerse en consideración que la fracción residual de peróxido de hidrógeno no reaccionado contribuye a elevar la DQO de la mezcla. El peróxido no consumido actúa también como sumidero de radicales OH·, reduciendo así la eficiencia del proceso global, por lo que debe evitarse trabajar en exceso del reactivo, además de tener en cuenta las lógicas consideraciones económicas.

La dosis de peróxido de hidrógeno debe ajustarse de forma que la totalidad de la cantidad suministrada reaccione eficientemente durante el proceso de oxidación Fenton. La determinación de la dosis óptima solo puede efectuarse a partir de los resultados de los ensayos con cada efluente específico. Como regla orientativa, puede recurrirse inicialmente al cálculo de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondiente a la relación estequiométrica teórica entre la DQO del efluente y el peróxido de hidrógeno.

En la Tabla 4 se listan, con carácter ilustrativo, algunas dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleadas en condiciones reales con distintos tipos de efluentes coloreados procedentes de procesos de teñido.

**Tabla 4. Algunas dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleadas en condiciones de explotación real de un proceso Fenton para la eliminación de color y DQO.**

Tipo de efluente	DQO, mg O <sub>2</sub> /l	Dosificación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dosificación de Fe <sup>2+</sup>	Referencia
Schoeller Textiles AG (Suiza). Efluente segregado de alta carga orgánica	8500	13 l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%) por m <sup>3</sup>	120 g Fe <sup>2+</sup> por m <sup>3</sup>	Schömberger y Schäfer, 2003
Fábrica de cerillas teñidas con colorantes ácidos (Polonia)	1000 – 3000	0,4 – 0,6 a 1,0 – 1,5 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro	[Fe <sup>2+</sup> ] : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1:3	Barbusinski, 2009
Efluente de una industria textil en Zanjan (Irán)	1800	1 – 2,5 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro	0,05 – 0,35 g Fe <sup>2+</sup> por l	Eslami <i>et al.</i> , 2013
Efluente de tinción de poliéster y acetato (Turquía)	930	0,3 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro	0,3 g FeSO <sub>4</sub> por l	Azbar <i>et al.</i> , 2004

Teóricamente, la relación estequiométrica entre el oxidante y la materia orgánica soluble debería oscilar entre 2 y 10. Sin embargo, en la práctica real esta relación puede llegar a ser uno o dos órdenes de magnitud mayor, a causa de la competición entre las múltiples reacciones que se establecen con los radicales HO· en la matriz acuosa.

#### 4.4.- Influencia de la concentración del catalizador Fe<sup>2+</sup>

Una excesiva concentración de Fe<sup>2+</sup> en la mezcla no incrementará la tasa de oxidación de materia orgánica mediante el proceso Fenton. Este comportamiento se justifica por la aparición de reacciones parásitas entre Fe<sup>2+</sup> y los radicales HO· disponibles. La concentración óptima de catalizador, que es la que determina la velocidad del proceso, viene fijada por la dosis de peróxido de hidrógeno, con la que se relaciona a través de la relación estequiométrica óptima de ambos reactivos para cada agua tratada.

En la Tabla 4 se incluyen también las dosificaciones de catalizador empleadas en las condiciones óptimas de tratamiento de los efluentes de procesos de teñido, con el fin de ilustrar lo específico de las mismas.

#### 4.5.- Relación estequiométrica de los reactivos [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]

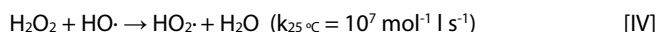
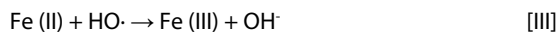
La relación estequiométrica óptima de las concentraciones de los reactivos [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>] es uno de los factores determinantes de la eficacia de la reacción Fenton, así como uno de los principales parámetros de control de este proceso.

A pesar de los numerosos estudios experimentales y de las variadas aplicaciones industriales de la reacción de Fenton, no existe acuerdo en un valor óptimo universal para la relación molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]. La variabilidad de aguas y contaminantes, así como de las condiciones de reacción, hacen que la relación [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>] óptima deba determinarse de forma empírica para cada efluente.

En general, el incremento de la concentración de ion ferroso Fe<sup>2+</sup> acelera la velocidad de la reacción, pero no afecta a su rendimiento. Por el contrario, el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el medio de reacción produce un aumento de la eficiencia de la oxidación, aunque sin influir en la velocidad de la reacción. La determinación de la relación óptima entre las concentraciones de ambos reactivos proporcionará la máxima eficiencia de la reacción, junto con la cinética optimizada para el proceso global.

Como valores de referencia se suelen emplear relaciones molares  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  comprendidas entre 1,2 y 2,5, si bien estos valores son solo orientativos. La relación  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  para cada efluente puede fijarse al inicio de la reacción de oxidación, o bien mantenerse durante el transcurso de la misma mediante la adición, continua o intermitente, del oxidante.

Por otra parte, debe cuidarse el exceso de concentración de cualquiera de los reactivos, ya que tiene una naturaleza inhibitoria de la reacción a causa de la captura de radicales  $HO\cdot$  por parte de los excesos de ambos reactivos, según las reacciones [III] y [IV], quedando limitada de este modo la extensión de la mineralización que puede conseguirse en la mezcla acuosa.



#### 4.6.- Composición del agua residual y naturaleza de los contaminantes

El efecto de la matriz acuosa sobre el desarrollo general de los procesos Fenton también condiciona su rendimiento. Los elevados valores de salinidad comúnmente encontrados en las aguas residuales industriales, en general, y en los efluentes de las industrias textiles, en particular, pueden provocar efectos negativos sobre la formación de las especies reactivas de interés (radicales hidroxilo y otros), al establecerse reacciones competitivas con las de oxidación de la materia orgánica.

El anión carbonato es un importante sumidero de radicales  $HO\cdot$ . Otros aniones, como los fosfatos, reaccionan con el hierro para formar complejos, tanto en su estado ferroso como férrico. También los iones cloruro forman complejos con el hierro, además de actuar como sumideros de radicales hidroxilo.

Los resultados obtenidos por De Laat *et al.* (2004) sugieren que una presencia significativa de aniones inorgánicos en los efluentes reduce las velocidades de descomposición del peróxido de hidrógeno en  $HO\cdot$  y de oxidación de los compuestos orgánicos, al establecerse reacciones competitivas que reducen la tasa de generación de  $HO\cdot$ , incluso a las condiciones óptimas de pH 3 y en exceso de catalizador.

En concreto, se determinó que la abundancia de iones cloruro produce sensibles reducciones en la velocidad de oxidación de compuestos orgánicos tan dispares como atrazina, nitrofenol y ácido acético, siendo algo menor el efecto de los iones nitrato  $NO_3^-$ , perclorato  $ClO_4^-$  y sulfato  $SO_4^{2-}$ .

Aunque se insiste en que la extrapolación de estos resultados a unas condiciones reales de operación solo puede efectuarse mediante ensayos piloto con cada efluente real específico, las conclusiones del estudio pueden sugerir la conveniencia de establecer estrategias de segregación de caudales, o bien de efectuar un acondicionamiento previo al tratamiento Fenton en el caso de aquellos efluentes que presenten una elevada concentración en sales inorgánicas, especialmente en el caso de carbonatos y cloruros.

Con respecto a los contaminantes orgánicos de mayor interés desde el punto de vista de las ARIs textiles, la práctica totalidad de los colorantes comerciales han mostrado susceptibilidad, en grados variables, a la oxidación mediante el proceso Fenton para tiempos de contacto razonables. Como breve muestra, se presentan en la Tabla 5, adaptada de Gupta *et al.* (2015), algunos porcentajes de decoloración obtenidos para distintos colorantes comerciales de uso habitual en la industria textil.

Los rendimientos en términos de mineralización de la materia orgánica, expresados como % de eliminación de DQO o COT, varían enormemente en función de las características de cada efluente y de las condiciones específicas del proceso, pero se sitúan habitualmente por encima del 60 % de la DQO eliminada en aguas muy cargadas, tratadas con carácter previo al tratamiento biológico, pudiendo llegar a más del 90% en las operaciones de afino de efluentes secundarios con los sistemas Fenton más modernos.



**Tabla 5. Susceptibilidad a la oxidación mediante reacción de Fenton de distintas mezclas de colorantes comerciales en solución acuosa (Gupta et al., 2015)**

Colorantes/mezclas	Decoloración (%)
C. I. Reactive Red 195, C. I. Reactive Yellow 84 y C. I. Reactive Blue 69	Alta
Remazol Red RR, Remazol Blue RR	100
Catiónicos: Basic Blue 41, Basic Yellow 28, Basic Red 46	100
C.I. Acid Yellow 36 (AY36), C.I. Acid Red 14 (AR14) y C.I. Basic Yellow 28 (BY28)	60
Methyl Orange, Reactive Black 5 y Fuchsin Acid Lissamine Green	43
Verde Malaquite y Orange II	Alta
Yellow Drimaren, Rojo Congo y Azul de metileno	90
Remazol Black 5, Remazol Red RB, Remazol Yellow 84, Remazol Brilliant Blue	99

#### 4.7.- Tiempo de contacto

El tiempo de contacto óptimo también debe ser establecido de forma individual para cada efluente específico. Como rango general, se sitúa en la mayoría de los casos en torno a los 60 – 120 minutos para la etapa de oxidación.

Los tiempos de reacción están también condicionados por el objetivo buscado con la introducción de un proceso de tipo Fenton en el esquema general de tratamiento de un agua residual industrial. La oxidación de la materia orgánica no biodegradable, con el fin de elevar la relación  $DBO_5/DQO$  antes de un tratamiento biológico, puede requerir de tiempos de contacto muy diferentes de los que precisa un tratamiento terciario tras el biológico, especialmente con compuestos químicos muy refractarios a los tratamientos, con límites de vertido muy restrictivos, o cuando pretenda reutilizarse el agua tratada como agua de proceso.

Puede prolongarse el tiempo de contacto mediante una dosificación intermitente del peróxido de hidrógeno, efectuando aportes sucesivos a la mezcla. La literatura indica que una inyección intermitente del oxidante mejora el rendimiento del proceso frente al que se obtendría con una dosis única inicial.

## 5.- MODIFICACIONES DEL PROCESO FENTON CLÁSICO

### 5.1.- Modificaciones de interés para el tratamiento de AA.RR. de la industria textil

Aunque sumamente eficientes en la eliminación de contaminantes orgánicos, los inconvenientes asociados al proceso Fenton clásico, ya descritos, han impulsado la introducción de modificaciones y diseños alternativos al proceso convencional durante las dos últimas décadas. El objetivo básico es el de aumentar la eficiencia del proceso, tratando de reducir simultáneamente la formación de precipitados de hierro que obligan a introducir una línea de tratamiento de lodos en el esquema de tratamiento.

De entre las numerosas modificaciones y métodos alternativos, compuestos e híbridos que se describen en la literatura, el tratamiento de efluentes textiles a escala real hace uso de los procesos Fenton convencionales, tanto homogéneos como heterogéneos, los procesos Fenton electroquímicos y los procesos foto-Fenton.

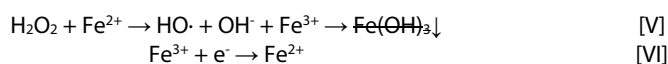
**Tabla 6. Descripción de los procesos Fenton de interés industrial para el trat. de aguas residuales textiles.**

Denominación del proceso Fenton	Rango de DQO, mg O <sub>2</sub> /l	Reacción global	Características del proceso
Fenton clásico (homogéneo)	50 - 1000	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$	Aparición de lodos de hidróxido férrico y coprecipitados. Interferencias por reacciones parásitas. La eficiencia aumenta a altas P y T.
Electro-Fenton (Fenton II)	50 - 300	a) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ b) $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ c) $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$	Producción catódico de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a partir de oxígeno o aire. El catalizador puede generarse por oxidación del ánodo (ánodo de sacrificio).
Reducción electrolítica Fenton (Fered-Fenton, Fenton III)	1000 - 50000	a) $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ b) $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$	La reducción electrolítica del Fe (III) en el cátodo permite la recuperación del catalizador y reduce la producción de lodos hasta en un 80%.
Fenton en lecho fluidizado (FBR-Fenton, Fenton IV)	50 - 1000	a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + Fe(OH)^{2+} \rightarrow \dots \rightarrow FeOOH$ b) $H_2O_2 + FeOOH \rightarrow \dots$	La catálisis heterogénea favorece el crecimiento de cristales sobre la fase sólida. La eficiencia global aumenta, y la formación de lodos de hierro se reduce en hasta un 70%. La separación y recuperación de hierro se simplifica.
Procesos foto-Fenton (visible, UV)	Amplio. Limitado a aguas con baja turbidez	a) $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO\cdot$ b) $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$ c) $FeOH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot$	La reducción fotocatalítica del hierro (III) permite la recuperación del catalizador y evita la formación de lodos. Método condicionado por la transmitancia de los efluentes.

## 5.2.- Métodos Fenton electroquímicos: proceso Fered-Fenton

A escala práctica, la oxidación de la especie catalizadora Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> durante el proceso Fenton da lugar a los inconvenientes ya señalados: producción de lodos coloidales, consumo del catalizador y necesidad de acidificar y neutralizar secuencialmente los efluentes para separar los precipitados. Por este motivo, cualquier modificación del proceso Fenton que facilite la reconversión de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> acelerará el proceso y favorecerá la reducción en la cantidad de lodos producidos. Asimismo, contribuirá a mantener una concentración de hierro en el efluente en valores admisibles para vertido o reutilización, no suponiendo un nuevo aporte contaminante a los efluentes tratados.

En los procesos Fenton electroquímicos de última generación, denominados Fered-Fenton, este objetivo se consigue mediante la aplicación de una corriente eléctrica a la mezcla acuosa para producir la reducción catódica del Fe<sup>3+</sup>. Aunque existen otras configuraciones de sistemas de tratamiento Fenton electroquímicos como, por ejemplo, los basados en la producción catódica de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno, o en el empleo de ánodos de sacrificio para aportar Fe<sup>2+</sup>, el más extendido en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales a escala industrial es el proceso Fered-Fenton, por lo que frecuentemente se le adjudica también la denominación genérica de proceso electro-Fenton.

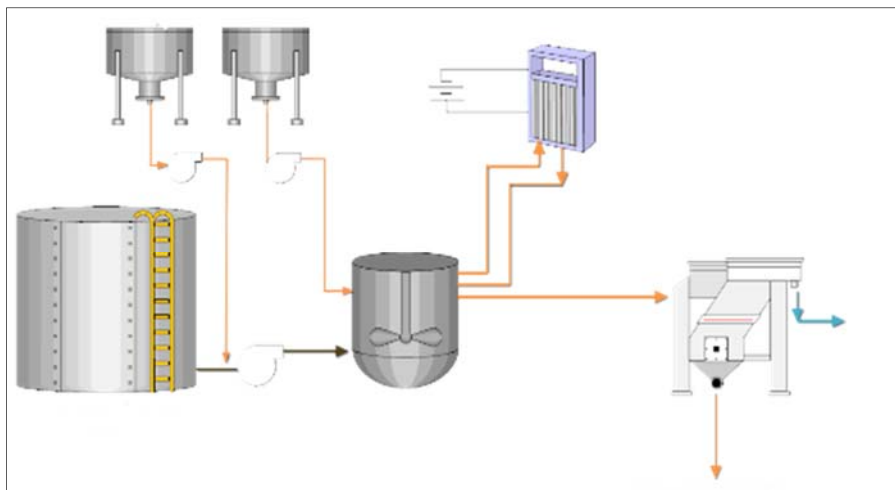


La regeneración electrolítica de Fe<sup>2+</sup> impide su precipitación como hidróxido y, en consecuencia, permite una sensible reducción en la producción de lodos férricos que, de acuerdo con las informaciones comerciales, puede alcanzar hasta un 80% con respecto al proceso Fenton convencional (ITRI, Taiwan, www.itri.org.tw).



El esquema general de un sistema Fered-Fenton puede verse en la Figura 4. Incluye un tanque de oxidación, un reactor electrolítico, una fuente para el suministro de la corriente eléctrica y los correspondientes sistemas de dosificación y control. Los reactores electrolíticos comerciales están constituidos por varias celdas, con ánodos de barras de titanio recubiertos con óxido de iridio-rutenio, y cátodos cilíndricos de acero inoxidable SUS 304 rodeando a dichos ánodos (Century Environtech Co., Ltd. Taiwan, [www.centurytech.com.tw](http://www.centurytech.com.tw)).

Los reactores Fered-Fenton operan normalmente en modo *batch*. El proceso comienza con la introducción del agua residual en el tanque de oxidación, y su acidificación hasta un pH comprendido entre 1,5 y 2. A continuación se dosifican las sales de  $\text{Fe}^{2+}$  en una concentración inferior a la que requeriría el proceso convencional, y se comienza a bombear la mezcla hacia el reactor electroquímico en paralelo. Es entonces cuando comienza a dosificarse peróxido de hidrógeno en modo continuo al tanque de oxidación, dando inicio en el mismo la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$ .



**Figura 4. Esquema de un proceso electroquímico Fered Fenton (XH2O Solutions, [www.xh2osolutions.com](http://www.xh2osolutions.com))**

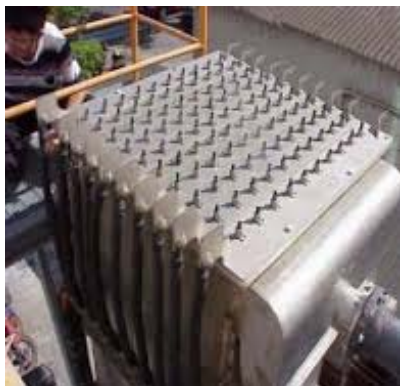
La mezcla de reacción se recircula continuamente entre el tanque de oxidación y el reactor electroquímico, en el que tiene lugar la regeneración del catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  por la reducción catódica del  $\text{Fe}^{3+}$ , siendo retornado como catalizador al tanque de oxidación. Este ciclo se repite durante el tiempo necesario para completar la reacción en el tanque de oxidación.

Los sistemas Fered-Fenton están fundamentalmente orientados al tratamiento de aguas con una carga orgánica media-alta, por encima de los 1000 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ , pudiendo llegar a tratar efluentes que superen los 50000 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  de DQO. Estos elevados rendimientos se ven favorecidos por el mejor control de la relación molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  que proporciona la reducción del catalizador por vía electroquímica. Por esta razón, los procesos Fered-Fenton se sitúan habitualmente como etapa previa de oxidación química antes de un tratamiento biológico, con el fin de reducir la DQO e incrementar la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de los efluentes, mejorando su biodegradabilidad y evitando una posible inhibición por sobrecarga del tratamiento biológico.

Al igual que sucede con el proceso Fenton convencional, se trata de sistemas de tratamiento sumamente versátiles y aplicables a aguas residuales de características muy diversas. Esto los hace especialmente aptos para el tratamiento de los efluentes de los procesos de tintura de las industrias textiles. Las consideraciones económicas hacen que los procesos Fered-Fenton se reserven habitualmente para el tratamiento específico de caudales segregados de alta o muy alta DQO y/o con presencia de contaminantes muy refractarios o sujetos a criterios de calidad muy estrictos.

Las modificaciones del esquema de tratamiento Fered-Fenton en relación a un proceso Fenton convencional son mínimas. El tamaño de los reactores Fered-Fenton suele ser bastante reducido, por lo que puede adaptarse a cualquier instalación existente, como puede apreciarse en la Figura 5. En la Tabla 7 se incluyen algunas referencias, dimensiones del reactor y rendimientos en reducción de DQO para sistemas Fered-Fenton aplicados a efluentes de diversos sectores industriales, a partir de la información proporcionada por el centro tecnológico *Industrial Technology Research Institute* de Taiwan ([www.itri.org.tw](http://www.itri.org.tw)).

A escala real, los rendimientos que se obtienen con estos procesos están en torno al 90% de reducción de la DQO afluente. En cuanto a sus costes de explotación, las referencias para India (en 2011) los establecían en el rango de 120 a 170 rupias (aproximadamente 1,7 a 2,4 euros, al cambio vigente en la actualidad) por kg de DQO eliminada (XH2O Solutions, [www.xh2osolutions.com](http://www.xh2osolutions.com)).



**Figura 5. Reactor Fered-Fenton destinado a la oxidación de la DQO no biodegradable del efluente de una fábrica de circuitos impresos en Taiwan. (Fuente: ITRI, [www.itri.org.tw](http://www.itri.org.tw))**

**Tabla 7. Características y rendimientos de algunas instalaciones Fered-Fenton en funcionamiento en Taiwan. (Fuente: ITRI, [www.itri.org.tw](http://www.itri.org.tw))**

Tipo de industria	Dimensiones del reactor Fered-Fenton (m)	Año de entrada en servicio	Caudal tratado (m <sup>3</sup> /d)	DQO afluente (mg/l)	Eliminación de DQO (%)
Fabricación de circuitos impresos	1 x 1 x 2	1998	30	2000	80
Laboratorio químico	0,7 x 0,7 x 2	1999	0,5	20000	85
Tratamiento de superficies	0,7 x 0,7 x 2	2000	10	10000	80
Fabricación de fibras sintéticas	1 x 1 x 2 (x 2 uds.)	2001	100	1000	90
Industria electrónica	0,7 x 0,7 x 2	2002	1	18000	90
Fabricación de circuitos impresos	0,32 x 0,32 x 1,80	2006	50	500	80
Generación de energía	0,47 x 0,27 x 1,80	2007	15	20000	70
Fabricación de maquinaria de precisión	0,24 x 0,7 x 2	2009	2 (semanal)	47000	90
Industria fotovoltaica	0,7 x 0,7 x 2	2010	5	30000	90

### 5.3.- Procesos foto-Fenton UV

Otra modificación del proceso Fenton que ha sido llevada a la práctica real de tratamiento de ARIs se basa en el empleo de radiación ultravioleta para lograr la fotorreducción del Fe<sup>3+</sup> generado como resultado de la producción de radicales HO·. Ello lleva aparejada una mejora en la eficiencia del proceso y, sobre todo, una notable reducción en la cantidad de lodos de Fe<sup>3+</sup> producidos.

La radiación UV es capaz de acelerar sensiblemente la reacción de reducción del Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, aumentando simultáneamente la tasa de formación de radicales OH·, y la consiguiente tasa de degradación de la materia orgánica presente. Además, también contribuye, aunque en menor medida, a la producción de radicales HO· a través de la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno, así como a la posible fotólisis de los contaminantes susceptibles de ser fotodegradados.

Al igual que sucede en el proceso Fenton convencional, el pH óptimo del proceso foto-Fenton se sitúa en el rango comprendido entre 2 y 4. En este rango de pH la especie de hierro (III) predominante en solución acuosa es el catión  $\text{FeOH}^{2+}$ , que presenta una banda de absorción entre los 200 y los 410 nm (entre el UV medio y el visible). En presencia de radiación UV, el catión  $\text{FeOH}^{2+}$  da lugar a la generación de radicales hidroxilo según la siguiente reacción fotoquímica:



El rendimiento cuántico máximo de la reacción [VII] se obtiene en torno a los 313 nm (US EPA, 1998), en la región UV-C, lo que condiciona la selección de las lámparas UV empleadas en los procesos foto-Fenton.

La reacción fotocatalítica se lleva a cabo en reactores UV análogos a los empleados en otras aplicaciones de la radiación UV al tratamiento de aguas residuales. La etapa foto-Fenton se acopla a un esquema de tratamiento Fenton convencional, como puede verse en la imagen de la Figura 6.

Los elevados costes de inversión (adquisición de equipos UV) y de explotación (consumo eléctrico, sustitución de lámparas, limpieza de reactores UV) asociados a este tipo de sistemas, en adición a los costes de explotación de un esquema Fenton convencional, limitan su aplicación al tratamiento de caudales reducidos.

Por otra parte, la turbidez y la coloración excesivas de los efluentes son factores técnicos discriminantes para la selección de un proceso foto-Fenton, como sucede con cualquier otro tratamiento UV. Por ello, los sistemas foto-Fenton UV se reservan habitualmente para el tratamiento terciario de efluentes sometidos a altas exigencias de vertido, con el fin de asegurar la eliminación de contaminantes refractarios en bajas concentraciones, que escapan al tratamiento biológico, y con la garantía de no dar lugar a la formación de subproductos tóxicos de oxidación.



**Figura 6. Sistema de tratamiento Foto-Fenton UV para el tratamiento terciario de un efluente industrial (Fuente: Enviolet GmbH, Karlsruhe).**

Como sucede con cualquier otro proceso fotoquímico UV, la eficiencia del sistema depende del diseño del reactor, que a su vez estará condicionado por factores tales como:

- el tipo de lámparas UV empleadas
- el número de lámparas
- la geometría del reactor
- los condicionantes hidrodinámicos

Los sistemas foto-Fenton comerciales se adquieren como proyectos llave en mano, por lo que es difícil establecer de un modo general unos costes de inversión asociados a una eficiencia de tratamiento.

En cuanto a los costes de explotación de los sistemas foto-Fenton UV, la estimación efectuada por Rodrigues *et al.* (2014) para el tratamiento directo del efluente textil de una factoría de teñido de algodón y fibras sintéticas los sitúa en un rango comprendido entre los 10 y 20 euros por metro cúbico de efluente tratado, empleando la intensidad de radiación, obviamente muy elevada, que garantiza el objetivo de calidad (color inapreciable; DQO  $\leq$  250 mg/L) para el vertido directo a río de dicho efluente. Por su parte, Taner (2011) sitúa los costes de explotación del tratamiento terciario de efluentes textiles de un sistema foto-Fenton UV en el rango comprendido entre los 1,2 y 4,6 dólares por metro cúbico, para las condiciones locales de Turquía.

#### 5.4.- Procesos foto-Fenton solares

Dado que el inconveniente principal de los procesos foto-Fenton UV aplicados a escala industrial radica en los elevados costes de inversión, mantenimiento y consumo eléctrico de las lámparas ultravioleta, una alternativa que suscita gran interés en el ámbito del tratamiento de aguas residuales industriales es el empleo de procesos de oxidación foto-Fenton en los que la radiación solar sustituya a la radiación UV.

El hierro (III) formado durante la reacción de Fenton también forma complejos que presentan bandas de absorción en el rango UV-visible, hasta los 600 nm, y que son capaces de generar radicales hidroxilo bajo mecanismos similares a los de la reacción [VII] con unos rendimientos cuánticos aceptables, si bien inferiores, a los de la radiación UV-C. El proceso foto-Fenton solar presenta un gran interés, especialmente en aquellas latitudes sometidas a una insolación total superior a 1700 kWh·m<sup>-2</sup> anuales (Nascimento *et al.*, 2007).

En la actualidad se están llevando a la práctica prometedores estudios en este sentido, a muy diversas escalas. A escala piloto son reseñables los resultados obtenidos en la Plataforma Solar de Almería ([www.psa.es](http://www.psa.es)) mediante el empleo del proceso foto-Fenton solar, bajo diversas configuraciones de fotorreactor solar (Gernjack, 2006; Bautista *et al.*, 2008; Bouafia, 2010).

A escala de demostración, durante el año 2014 entró en funcionamiento la instalación de fotocatalisis solar de la empresa de tratamiento de residuos agrícolas Albaida S. L. (La Mojonera, Almería), en la que se aplica un proceso foto-Fenton solar a la degradación de los residuos de pesticidas contenidos en las aguas de lavado de los recipientes que los contienen. La planta de Albaida S. L. cuenta con 150 m<sup>2</sup> de superficie solar de colectores cilindro-parabólicos, acoplados a un proceso Fenton convencional con el objetivo de minimizar la producción de precipitados férricos. El consumo de energía eléctrica que requiere la planta es mínimo, encontrándose su funcionamiento totalmente automatizado.

Como en cualquier otro proceso fotoquímico, la aplicabilidad y el rendimiento del proceso foto-Fenton solar se encuentran supeditados a las propiedades de transmitividad del agua a tratar, sumadas en este caso a la variación en las condiciones atmosféricas y a los periodos nocturnos.



**Figura 7. Instalaciones del tratamiento foto-Fenton solar de Albaida, S. L. en La Mojonera (Almería), destinadas al tratamiento de aguas de lavado con residuos de pesticidas. Obsérvese el tono rojizo causado por los precipitados de Fe(III) ([www.psa.es](http://www.psa.es)).**





### 5.5.- Procesos Fenton en reactor de lecho fluidizado (FBR Fenton)

Los reactores Fenton de lecho fluidizado constituyen una modificación del método Fenton convencional (homogéneo) para la degradación de contaminantes en solución acuosa. Los resultados operacionales han confirmado las ventajas de este método, entre las que se encuentran (Tisa *et al.*, 2014):

- Una mayor tasa de degradación de contaminantes
- Menores tiempos de reacción para el mismo rendimiento
- Mejor recirculación del catalizador  $Fe^{2+}$

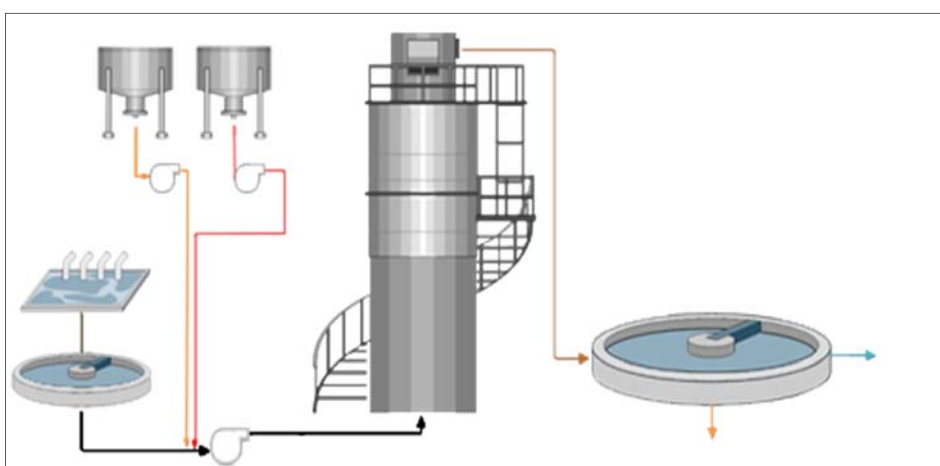
De este modo, los inconvenientes derivados de la aparición de precipitados férricos en los procesos Fenton homogéneos pueden reducirse mediante la introducción de una fase sólida en el sistema. A escala comercial, los sistemas de tratamiento Fenton que incorporan un reactor de lecho fluidizado (FBR por sus siglas en inglés) para el desarrollo de la reacción reciben la denominación de sistemas FBR Fenton, o también Fenton IV.

Las características específicas de los reactores de lecho fluidizado, aplicados al tratamiento biológico de efluentes, se describen en la **Ficha FT-BIO-007**. Entre las operaciones unitarias que se llevan a cabo de modo ventajoso con este tipo de reactor se encuentra la recuperación de metales pesados disueltos mediante su cristalización en torno a las partículas del lecho, facilitando la separación entre fases.

Así pues, los sistemas FRB Fenton presentan como ventaja fundamental la mejora en la separación entre fases de los compuestos coloidales de hierro (III) generados en el transcurso de la reacción de Fenton. Las partículas del lecho sirven como soporte y núcleo para la cristalización de los compuestos de hierro (III), que se retiran así de la fase líquida.

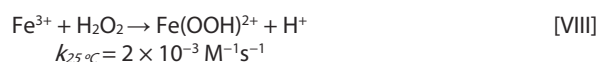
El lecho de los reactores FBR Fenton está constituido habitualmente por materiales de fácil adquisición, como arena de sílice calibrada o partículas cerámicas de ladrillos de construcción. También se conocen experiencias a escala piloto con cuentas de vidrio de mayor diámetro, con distintos tipos de arcillas y con carbón activado, entre otros materiales (Tisa *et al.*, 2014). Las partículas del lecho actúan como núcleos de cristalización para el hierro (III), que se deposita en forma de  $FeO(OH)$ , un oxi-hidróxido de hierro. El crecimiento de los cristales se ve favorecido bajo unas condiciones adecuadas de sobresaturación de los reactivos, lo que implica un buen control sobre las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos en el seno de la mezcla.

En la Figura 8 se esquematiza un proceso de tratamiento de efluentes industriales basado en FBR Fenton. El efluente primario, junto con los reactivos del proceso Fenton, se bombea en flujo ascendente hacia el interior del reactor de lecho fluidizado. Una vez completada la reacción, el efluente oxidado mediante Fenton se extrae por la parte superior del reactor y se envía a decantación para eliminar los sólidos suspendidos que pueda arrastrar.



**Figura 8. Esquema de tratamiento de aguas residuales mediante proceso FBR Fenton en reactor de lecho fluidizado (XH2O Solutions, [www.xh2osolutions.com](http://www.xh2osolutions.com)).**

Los cristales de óxidos e hidróxidos de hierro (III) que crecen sobre las partículas del lecho se extraen del reactor cuando alcanzan un diámetro comprendido entre 1 y 2 milímetros. Según las referencias comerciales, además de facilitar su separación de la fase líquida, los sistemas FBR Fenton consiguen reducir en hasta un 70 - 80% la producción de lodos con respecto al proceso Fenton convencional. Además, el hierro (III) también ejerce una cierta actividad catalítica, facilitando la generación de más radicales HO· a través de la reacción [VIII], que daría inicio a las conocidas como reacciones pseudo-Fenton (con especies distintas de Fe<sup>2+</sup>):



Los procesos FBR Fenton se aplican habitualmente al tratamiento de efluentes que contengan cargas contaminantes altas, compuestos no biodegradables y/o color intenso, permitiendo además manejar grandes caudales de tratamiento. Las principales ventajas asociadas al proceso FBR Fenton son:

- Reducción de hasta un 70% en la producción de lodos
- Superficie necesaria menor que la de un proceso Fenton convencional
- Capacidad para tratar cargas orgánicas elevadas
- Capacidad para tratar caudales elevados con un coste razonable
- Menores costes operacionales que los Fered-Fenton y foto-Fenton UV.
- Proceso escalable

En la Tabla 8 se listan las referencias, dimensiones y características de algunos procesos de tratamiento FBR Fenton de varias plantas de tratamiento de aguas residuales en industrias de diversos sectores de Taiwan (ITRI, [www.itri.org](http://www.itri.org)). Si bien las cargas orgánicas no son tan elevadas como las sometidas a los procesos Fered-Fenton, se trata de aguas con contaminantes especialmente recalcitrantes a la oxidación por vía biológica. En general, el rendimiento en eliminación de DQO con este tipo de procesos es superior al del proceso Fenton convencional, si bien inferior al del proceso Fered-Fenton.

Tabla 8. Referencias, dimensiones y rendimientos de algunos reactores FBR Fenton en servicio en Taiwan. (Fuente: ITRI, [www.itri.org.tw](http://www.itri.org.tw))

Tipo de efluente	Dimensiones del reactor FBR Fenton (m)	Año de entrada en servicio	Caudal tratado (m <sup>3</sup> /d)	DQO afluente (mg/l)	Eliminación de DQO (%)
Tejido y teñido de poliuretano	Φ 1 x h 7	2000	150	3500	70
Resinas ABS	Φ 2,5 x h 9 (x2 uds.)	2001	4000	130	70
Resinas ABS	Φ 2 x h 9 (x2 uds.)	2001	2000	120	60
TFT - LCD	Φ 1,2 x h 8,5	2001	400	500	30
Industria electrónica	Φ 2,5 x h 9 (x2 uds.)	2002	4000	130	70
Industria del cuero	Φ 1,9 x h 9	2003	1200	300	67
Fabricación de calzado	Φ 2,8 x h 13	2004	4800	250	68
Papelera	Φ 3,1 x h 13 (x2 uds.)	2006	12500	180	61
Resinas ABS	Φ 2,6 x h 9 (x2 uds.)	2007	5000	140	29
Resinas ABS	Φ 2 x h 9	2007	1050	120	50
Papelera	Φ 3,35 x h 13 (x4 uds.)	2008	30000	350	71
Papelera	Φ 3,6 x h 13 (x12 uds.)	2008	86000	800	88
Papelera	Φ 2,85 x h 13	2008	5700	180	67
Industria electrónica	Φ 2,6 x h 9	2008	3000	210	62



**Figura 9. Reactor FBR Fenton. (Century Envirotech Co., Taiwan)**

Con respecto a su diseño, los reactores FBR Fenton se ejecutan como proyectos llave en mano adaptados a las características específicas del efluente a tratar. Las características hidrodinámicas del reactor pueden establecerse a partir de los modelos establecidos para los reactores de lecho fluidizado. La degradación de contaminantes en un reactor Fenton de lecho fluidizado incluye múltiples reacciones químicas que implican sistemas de intercambio líquido-sólido-gas. A partir de consideraciones teóricas sobre las características físicas de cada una de las fases, Tisa *et al.* (2014) proponen un método de cálculo de las características del lecho y del flujo en el reactor para llevar a efecto la reacción. Como resultado, se establecen las velocidades de cada fase que aseguran las condiciones de mezcla óptima en el reactor FBR Fenton. Las dimensiones del reactor y del lecho pueden determinarse a partir de formulas generales para el diseño de reactores de lecho fluidizado.

Como sucede con el resto de procesos Fenton, las condiciones óptimas de reacción (concentración de reactivos, temperatura, pH...) en el reactor FBR Fenton deberán establecerse de forma experimental mediante estudios a escala piloto.

### 5.6.- Criterios de selección del tipo de proceso Fenton

Se incluye a continuación una tabla resumen en la que se valoran comparativamente cada uno de los criterios de selección entre los diversos procesos Fenton comerciales de los que se conoce su aplicación al tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil.

**Tabla 9. Criterios de selección entre los diversos procesos Fenton comerciales.**

Criterio	Fenton clásico	Fenton a alta T <sup>a</sup>	FBR Fenton	Fered-Fenton	Foto-Fenton UV
----------	----------------	------------------------------	------------	--------------	----------------

Caudal de tratamiento elevado	++	+	+++	-	-
Cargas orgánicas elevadas	++	+++	++	+++	++
Implantación antes de biológico	+	+++	++	+++	-
Implantación como tratamiento terciario	++	++	++	-	+++
Mineralización de compuestos refractarios	+	++	++	+++	+++
Color intenso, opacidad de los efluentes	++	+++	+++	+++	+++
Turbidez, presencia de sólidos suspendidos	+++	+++	+++	++	-
Control de la producción de lodos	-	-	+++	+++	++
Costes de inversión moderados	+++	++	++	+	-
Costes de operación y mantenimiento moderados	++	++	++	+	-
Automatización del proceso	+++	+++	+++	+++	++
Consumo eléctrico moderado	++	+++	++	+	-

## 6.- APLICACIONES DE LOS PROCESOS FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES: ESTUDIO DE CASOS

### 6.1.- Proceso Fenton con intensificación térmica en *Schoeller Textiles AG, de Sevelen (Suiza)* (Schömberger y Schäfer, 2003)

La empresa Schoeller Textiles AG, de Sevelen (Suiza), cuenta con un reactor Fenton térmicamente intensificado (opera a 130 °C) para el tratamiento oxidativo de una fracción segregada de los efluentes de las distintas operaciones que se llevan a cabo en la factoría. Las aguas residuales de los diversos procesos se someten a esquemas de tratamiento diferenciados en función de su procedencia, caudal y composición, con la finalidad de optimizar los costes de depuración. En consecuencia, únicamente los aportes procedentes de las operaciones de desaprestado con agentes no biodegradables y de tinción son sometidos a oxidación avanzada mediante proceso Fenton.

El reactor Fenton opera en modo continuo, tratando un caudal medio de 4 a 5 m<sup>3</sup>/hora con una carga orgánica promedio de 8500 mg O<sub>2</sub>/l. El reactor, un recipiente a presión construido en acero inoxidable (Figura 7), opera a presiones comprendidas entre 3 y 5 bar y temperaturas por encima de los 100 °C. Todas las operaciones de control y dosificación se realizan de modo automatizado. Las cantidades de reactivos empleadas, por metro cúbico de agua residual tratada, son:

- 13 l de solución de peróxido de hidrógeno al 35% (equivalentes a 1,53 l de peróxido de hidrógeno, que aportan un incremento de DQO de 1000 mg O<sub>2</sub>/l)
- 35 ml de ácido sulfúrico al 30%
- 120 gramos de Fe<sup>2+</sup>

Dependiendo del tiempo de contacto, de las condiciones de presión y temperatura empleadas y de las características particulares del agua residual, el rendimiento en eliminación de DQO oscila entre el 70 y el 85%. Con respecto al color, la decoloración que se obtiene supera el 90%, con los efluentes vertidos prácticamente incoloros a la red de saneamiento municipal. Se asume que durante el proceso Fenton se incrementa la biodegradabilidad del efluente, por lo que su subsecuente tratamiento biológico en la planta municipal puede elevar la eliminación total de la DQO del circuito segregado a más del 95%.





**Figura 10. Reactor y esquema de tratamiento de caudales segregados de alta carga orgánica mediante oxidación catalítica Fenton en Schoeller Textiles AG (Suiza), operativo desde 1996 (Schömberger y Schäfer, 2003).**

## **6.2.- Proceso Fenton en la planta de tratamiento de efluentes de tinción de Bamwol Dyeing Industrial Complex en Ansan, Corea del Sur (Bae et al., 2015)**

La planta de tratamiento centralizado de las aguas residuales del distrito industrial Bamwol Dyeing Industrial Complex, ubicado en la ciudad de Ansan (Corea del Sur), es la mayor del mundo de sus características. Se trata de una instalación específica para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de un total de 61 factorías dedicadas al teñido y acabado textiles, antes del vertido final a la red de alcantarillado municipal. La planta de tratamiento de Bamwol recibe un caudal diario en torno a los 100.000 m<sup>3</sup>. Entre los contaminantes que transporta están presentes restos de baños de colorantes ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinónicos y complejos metálicos, además de numerosos aditivos textiles.

El esquema de la planta de tratamiento de Bamwol consiste en un tratamiento primario con tamizado, decantación primaria y neutralización. A continuación, los efluentes primarios son derivados a un tanque de homogeneización desde el que se alimenta un reactor secundario de fangos activos con oxígeno puro, seguido por un tratamiento terciario, consistente en un proceso Fenton convencional, con coagulación, floculación y decantación secundaria. El efluente decantado es finalmente vertido a la red de alcantarillado urbano, que a su vez desemboca en una planta municipal de tratamiento de aguas residuales urbanas.

Las características de las aguas residuales que llegan a la planta de Bamwol son muy fluctuantes, habida cuenta de las múltiples procedencias de los caudales que las integran y de la variabilidad de los procesos de fabricación textil. Como valores promedio se mencionan un pH comprendido entre 10 y 12, una temperatura media de 40 °C, una DQO media de 1150 mg O<sub>2</sub>/l, de los que 1100 mg O<sub>2</sub>/l corresponden a DQO soluble, y una intensidad de color estimada en 1180 unidades ADMI. Se trata de un agua residual altamente refractaria a la biodegradación, con una relación DBO<sub>5</sub>/DQO comprendida entre 0,1 y 0,3.

La etapa de tratamiento terciario mediante oxidación Fenton se efectúa a presión atmosférica y temperatura ambiente, a pH 3,5 y con un tiempo de retención hidráulico de 30 minutos. El peróxido de hidrógeno, a una concentración 4.0 mM, se inyecta secuencialmente en el tanque de oxidación: el 30% de la dosis en el minuto 12, y el restante 70% en el minuto 16, con el fin de prolongar el tiempo de contacto. El sulfato ferroso 4,2 mM se añade en una dosis única, tras lo que se procede a una mezcla rápida hasta completar los 30 minutos de tiempo de contacto. La relación molar entre los reactivos es en este caso próxima a la unidad.

El efluente del reactor Fenton es posteriormente sometido a coagulación durante 15 minutos, a pH 5,8 - 6,0, haciendo uso del propio hierro (III) generado durante el proceso como coagulante. Tras la decantación final, el efluente se considera apto para ser vertido a la red de alcantarillado urbano. Este esquema de tratamiento obedece al objetivo de eliminar toda la materia orgánica biodegradable en el tratamiento biológico antes del proceso Fenton, con el fin de limitar la demanda de oxidante y de poder utilizar las sales férricas generadas como coagulante.



Los rendimientos promedio de eliminación de color y materia orgánica que se obtienen en ambas etapas de tratamiento se especifican en la Tabla 10.

**Tabla 10. Rendimientos obtenidos en la planta de tratamiento de efluentes de Bamwol Dyeing Industrial Complex en Ansan, Corea del Sur (Bae et al., 2015).**

Etapa	Reducción DQO soluble (%)	Reducción color (%)
Tratamiento biológico	53	13
Proceso Fenton	66 <sup>(*)</sup>	73 <sup>(*)</sup>

(\*) Sobre los valores resultantes del tratamiento biológico

Con respecto a la mineralización del efluente, aunque la conocida afinidad de los radicales HO· por los grupos cromóforos proporcionó una eliminación de color prácticamente total mediante el tratamiento Fenton, el análisis de los efluentes mediante HPLC/MS tras cada etapa de tratamiento reveló unas composiciones moleculares análogas a la entrada y salida de la planta, indicativas de una escasa mineralización de la materia orgánica en las condiciones de operación de la planta de Bamwol.

## 7.- ANÁLISIS DE COSTES DEL PROCESO FENTON APLICADO AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

### 7.1.- Factores condicionantes

En la selección de un proceso avanzado de oxidación a escala real, los costes estarán fuertemente condicionados por (Azbar *et al.*, 2004):

- El caudal de efluente a tratar
- La configuración del reactor: Fenton convencional o modificado
- La naturaleza del efluente
- Los objetivos del tratamiento

Los datos referentes a los costes de inversión y explotación de procesos Fenton aplicados al tratamiento de efluentes textiles son tan específicos de las instalaciones concretas como lo son las propias aguas residuales que tratan. Por otra parte, las diferencias entre países obligan a hacer un análisis de costes específico para cada proceso individual. Debe tenerse en cuenta que los costes de explotación, que incluyen salarios, electricidad, reactivos y gestión final de los fangos, son absolutamente específicos para cada país, además de encontrarse sujetos a factores de escala.

### 7.2.- Revisión de casos

#### 7.2.1.- Proceso Fenton con intensificación térmica en Suiza (Schömberger y Schäfer, 2003)

La presencia de materia orgánica no biodegradable y color en los efluentes de la empresa Schoeller Textiles AG de Sevelen (Suiza) los hacían inaceptables para el vertido directo a la red de saneamiento municipal. Los costes de inversión para el tratamiento Fenton a alta presión y temperatura descrito en el apartado 5.1, para un caudal de 4-5 m<sup>3</sup>/hora, se cifraron en el año 2003 en 230.000 euros, en las condiciones locales de Suiza. En esta cifra se incluyen el reactor, los sistemas de preparación y dosificación de los reactivos, el intercambiador de calor, las conducciones y la automatización de todo el proceso.

Los costes de explotación, incluyendo el consumo de reactivos, las operaciones de mantenimiento, el consumo eléctrico y la mano de obra, se cifraron (año 2003) en la cantidad de 3 euros/m<sup>3</sup> de agua tratada. Este valor corresponde únicamente al coste de tratamiento de los caudales segregados de alta carga.

#### 7.2.2.- Proceso Fenton convencional en Turquía (Yonar, 2011)

La estimación detallada de los costes (inversión, operación y mantenimiento) bajo las condiciones locales de Turquía para una planta de tratamiento del agua residual proveniente de un taller de estampación a mano, con un caudal de 200 m<sup>3</sup>/día, compara los costes de un sistema convencional, con procesos de tratamiento físico, químico y biológico, frente a la alternativa consistente en un tratamiento físico seguido de un proceso avanzado de

oxidación Fenton. La planta de tratamiento ocupa una superficie total de 200 m<sup>2</sup> en la que se incluyen un pequeño laboratorio, zonas de preparación y dosificación de reactivos, tanques, zona de acondicionamiento de los fangos y filtros prensa.

**Tabla 11. Comparación entre los costes de inversión correspondientes a dos esquemas de tratamiento en Turquía (2011).**

Concepto*	Sistema de tratamiento convencional (euros)	Sistema de tratamiento físico + Fenton (euros)
Obra civil	47.800	37.400
Equipos electromecánicos	64.600	55.800
Equipos eléctricos	12.600	10.700
Costes indirectos	26.000	22.800
<b>Total antes de impuestos</b>	<b>151.000</b>	<b>126.700</b>

(\* Todos los conceptos incluyen la mano de obra.

Con respecto a los costes de operación y mantenimiento para esta planta de tratamiento, Yonar estima que los asociados al proceso Fenton son un 3% mayores (1,485 euros/m<sup>3</sup> frente a 1,452 euros/m<sup>3</sup>), a causa del mayor consumo de productos químicos. No obstante, considera que esta ligera diferencia quedaría amortizada durante un período de explotación de quince años por el ahorro en costes de inversión.

### 7.2.3.- Costes de explotación de diversos procesos AOP aplicados a efluentes textiles en Turquía

Azbar *et al.* (2004) realizaron las estimaciones de los costes de explotación para el tratamiento del efluente del tanque de homogeneización (pH 9,2; DQO: 930 mg/l; DBO<sub>5</sub>: 375 mg/L; SS: 95) de una factoría de tinción de poliéster y acetato sita en Bursa (Turquía).

Se ensayaron diferentes alternativas de tratamiento AOP en experimentos de tipo *batch* a escala de laboratorio. Los costes, estimados para el año 2004 en dólares USA, corresponden a los costes de operación, excluidos los de sustitución de las lámparas UV cuando es aplicable, y los de mano de obra en todos los casos. Tomando en consideración exclusivamente los costes correspondientes al consumo de reactivos y al consumo eléctrico bajo las condiciones óptimas de rendimiento de cada proceso, se obtuvieron las estimaciones que se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12. Costes de operación estimados para diversos AOPs en Turquía (2004).**

Proceso	Coste de operación estimados 2004 (USD/m <sup>3</sup> )	Eliminación de DQO (%)	Eliminación De color (%)
Coagulación c/ FeSO <sub>4</sub>	0,07	60	40
<b>Fenton convencional</b>	<b>0,23</b>	<b>96</b>	<b>94</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	1,26	90	85
O <sub>3</sub>	5,28	92	90
O <sub>3</sub> /UV	6,38	94	93
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	6,54	99	96

A la vista de la Tabla 12, los autores concluyeron que el proceso Fenton convencional ofrece la mejor relación coste-eficiencia, ya que el discreto incremento de la eficiencia que puede obtenerse mediante AOPs más complejos no justifica el aumento de los costes operacionales. Cabe mencionar que en su estimación no incluyen el tratamiento de fangos producidos con el proceso Fenton.

Con los datos anteriores, además de estimaciones propias y de otros autores, Taner (2011) presenta la siguiente tabla comparativa de costes operacionales, que nuevamente sitúa a los procesos Fenton como los de mejor relación coste-eficiencia para el tratamiento de efluentes textiles en las condiciones locales de Turquía, especialmente cuando se emplean como etapa de tratamiento previo, buscando la reducción en un orden de magnitud de DQO o color. Nuevamente, los costes operacionales de la Tabla 13 no incluyen la gestión de lodos.

**Tabla 13. Estimación de los costes operacionales de diversas alternativas de tratamiento de efluentes textiles para Turquía (Taner, 2011).**

Proceso	Coste operacional en 2011 (USD/m <sup>3</sup> )
Coagulación c/ FeSO <sub>4</sub>	0,07 – 0,20
<b>Fenton clásico</b>	<b>0,23 – 0,59</b>
<b>Fenton con Fe (III)</b>	<b>0,48 – 0,57</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	1,26 – 4,56
O <sub>3</sub>	4,21 - 5,35
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,02 – 5,85
O <sub>3</sub> /UV	6,38 – 8,68
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	6,54 – 11,25

También en Turquía, Üstün *et al.* (2007) estimaron los costes de explotación del tratamiento de las aguas residuales de un distrito industrial textil en la ciudad de Bursa. El objetivo del tratamiento, consistente en un proceso Fenton convencional seguido de coagulación con carbón activado en polvo e intercambio iónico, era el de regenerar el efluente para reincorporarlo a las operaciones de fabricación. Las estimaciones efectuadas, incluyendo en este caso la gestión de los lodos producidos, se recogen en la Tabla 14.

**Tabla 14. Estimación de los costes operacionales de diversas alternativas de tratamiento de efluentes textiles para Turquía (Üstün et al., 2007).**

Proceso	Coste operacional en 2007 (USD/m <sup>3</sup> )
Proceso Fenton	0,124
Coagulación c/ PAC	0,006
Intercambio iónico	1,21
Gestión de lodos	1,20
Coste total	2,54

Los lodos se originan tanto en el proceso Fenton como en la coagulación con carbón activo en polvo (PAC). Las tasas de generación diarias fueron de 66,3 y 29,6 m<sup>3</sup>/día, respectivamente. Los costes de gestión de lodos incluyen la operación del filtro prensa, el consumo de cal y polielectrolito, el almacenamiento y el transporte a una planta de incineración externa.

#### **7.2.4. Estimación de costes de explotación para el tratamiento Fenton y foto-Fenton de efluentes de procesos de tinción en Portugal (Rodrigues et al., 2013, 2014)**

Rodrigues *et al.* (2014) compararon los costes asociados al empleo de una etapa de coagulación/floculación, de un proceso Fenton, y de ambos combinados, empleando el hierro residual de la etapa de coagulación/floculación como catalizador para la reacción de Fenton. El objetivo de los tratamientos fue el de comprobar la viabilidad de los esquemas para lograr las condiciones de vertido directo a río, sin tratamiento biológico previo.

Los tres tratamientos se aplicaron a un agua residual sintética con la composición media del efluente de una factoría de tinción de poliéster (pH: 8,3; DQO: 520 mg/l; DBO<sub>5</sub>: 130; alcalinidad: 775 mg CaCO<sub>3</sub>/l; sulfatos: 885 mg/l, ausencia de color visible). En las condiciones óptimas de rendimiento del proceso, el proceso Fenton por sí solo logró rebajar la carga contaminante hasta las condiciones admisibles para su vertido directo (ausencia de color;

DQO  $\leq$  250 mg/L) tras un tiempo de contacto de 60 minutos. Los costes de explotación estimados, teniendo en cuenta exclusivamente los reactivos consumidos, y excluida la disposición final de lodos, se recogen en la Tabla 15.

**Tabla 15. Costes de explotación estimados por Rodrigues et al. (2014) para el tratamiento Fenton y coagulación+Fenton de un efluente de tinción de poliéster.**

Esquema de tratamiento	Condiciones experimentales	Reducción DQO (%)	Reducción COD (%)	Reducción DBO <sub>5</sub> (%)	Coste estimado (euros/m <sup>3</sup> )
Fenton convencional	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 2500 mg/l; [Fe <sup>2+</sup> ]: 350 mg/L; pH: 3,5; 60 min	57	56	52	<b>2,7</b>
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 2500 mg/l; [Fe <sup>2+</sup> ]: 350 mg/L; pH: 3,5; 60 min	79	83	73	<b>3,1</b>
Coagulación/ floculación + Fenton convencional	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 1250 mg/l; [Fe <sup>2+</sup> ]: 175 mg/L; pH: 3,5; 60 min	63	73	59	<b>1,3</b>
	Mínimas para cumplimiento del límite de vertido	55	60	48	<b>0,7</b>

Los mismos autores (Rodrigues *et al.*, 2013) efectuaron la estimación de los costes de operación para los procesos foto-Fenton UV y solar bajo las condiciones de trabajo que redujeron la carga contaminante de tres efluentes de procesos de tinción diferentes (acrílico, algodón y poliéster) hasta hacer posible el vertido directo al río (ausencia de color; DQO  $\leq$  250 mg/L). Los valores obtenidos, referidos al consumo de reactivos y de energía eléctrica en las condiciones óptimas de operación, se exponen en la Tabla 16.

**Tabla 16. Costes de explotación estimados por Rodrigues et al. (2013) para el tratamiento foto-Fenton UV y solar de efluentes de procesos de tinción de diversas fibras textiles.**

Foto-proceso	Efluente de tinción	Condiciones óptimas	Reducción DQO (%)	Reducción DBO <sub>5</sub> (%)	Coste explotación estimado (euros/m <sup>3</sup> )
Foto-Fenton UV	Acrílico	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 10 g/l; F: 220 W·m <sup>-2</sup>	70	-42	<b>17,4</b>
	Algodón	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 10 g/l; F: 7 W·m <sup>-2</sup>	33	2	<b>9,6</b>
	Poliéster	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 2,5 g/l; F: 7 W·m <sup>-2</sup>	52	52	<b>2,9</b>
Foto-Fenton solar	Acrílico	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 6,5 g/l; F: 500 W·m <sup>-2</sup>	72	-31	<b>5,8</b>
	Algodón	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 3,75 g/l; F: 500 W·m <sup>-2</sup>	30	2	<b>3,5</b>
	Poliéster	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 0,94 g/l; F: 500 W·m <sup>-2</sup>	55	53	1

# BIBLIOGRAFÍA

- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* **55**, 35–43
- Bae, W. *et al.* (2015). Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment. *Journal of Hazardous Materials* **287**, 421–428
- Barbusiński, K. (2009). Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S.*, **16**, 347–358.
- Barbusiński, K. (2009). The full-scale treatment plant for decolourisation of dye wastewater. *Architecture – Civil Engineering – Environment*, Nº 2/2009.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A. Zazo (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal Chemical Technology and Biotechnology* **83**, 1323–1338.
- Bharadwaj, A., Saroha, A. K. (2015). Decolorization of the textile wastewater containing Reactive Blue 19 dye by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste* **19** (4): 04014043
- Bouafia, S. (2010). "Degradation of textile dyes by advanced oxidation processes based on Fenton reaction. Application to the depollution of industrial effluents". Université Paris-Est. Institut Francilien des Sciences Appliquées. Paris, Francia.
- Crittenden, J. G., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe K. J., Tchobanoglous, G. (2012). "MWH's Water Treatment: Principles and Design" (3ª edición). John Wiley & Sons, Inc.
- De Laat, J., Le, G. T., Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, **55**, 715–723.
- Eslami, A., Moradi, M., Ghanbari, F., Mehdipour, F. (2013). Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study. *Journal of Environmental Health Sciences and Engineering* **11**, 31.
- Gernjak, W. (2006). Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances. Process parameters and control strategies. Tesis doctoral. Universität für Bodenkultur. Viena, marzo de 2006.
- Gupta, V. K., Khamparia, S., Tyagi, I., Jaspal, D., Malviya, A. (2015). Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, **1**(1), 71–94.
- IPPC (2003). "Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry". Comisión Europea.
- Kos, L., Michalska, K., Perkowski, J. (2010). Textile wastewater treatment by the Fenton method. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **18**, Nº 4(81), 105–109.
- Lev, A. A., Deshpande, V. V. (1997). Design of Advanced Oxidation Process for decolorization of reactive dye waste stream using Fenton's reagent. En: "Chemical Oxidation: Technology for the Nineties". W.W. Eckenfelder (*ed.*). Technomic Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania.
- Ministerio de Medio Ambiente (2004). "Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector textil". Dirección General de Calidad Ambiental, Madrid.
- Nascimento, C. A. O. *et al.* (2007). Industrial Wastewater Treatment by Photochemical Processes Based on Solar Energy. *Journal of Solar Energy Engineering* **129**, 45–52
- Oller, I., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science of the Total Environment*, **409**, 4141–4166.
- Pérez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* **36**, 2703–2710
- Pouran, S. R., Abdul Aziz, A. R., Wan Daud, W. M. A. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 53–69
- Ranade, V. V., Bhandari, V. M. (2014). "Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse". Butterworth – Heinemann, Oxford, UK.
- Rodrigues, C., Boaventura, R., Madeira, L. (2014). Technical and economic feasibility of polyester dyeing wastewater treatment by coagulation/ flocculation and Fenton's oxidation. *Environmental Technology*, **35**(10), 1307–1319



- Rodrigues, C., Madeira, L., Boaventura, R. (2013). Optimization and economic analysis of textile wastewater treatment by photo-Fenton process under artificial and simulated solar radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**, 13313–13324
- Rodrigues, C., Madeira, L., Boaventura, R. (2014). Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes – Performance analysis with costs reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 1027–1039
- Rodríguez, J. J., Casas, J. A., Mohedano, A. F. (2010) Aplicación del proceso Fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. En: "Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización". Programa Consolider Tragua. [www.consolider-tragua.com](http://www.consolider-tragua.com)
- Schömberger, H.; Schäfer, Th. (2003). "Best Available Techniques in Textile Industry". Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety Research. Report 200 94 329 UBA-FB 000325/e. Berlín, Alemania.
- Su, C.C. *et al.* (2011). Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, **278**, 211-218.
- Taner, Y. (2011). Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. En: "Advances in Treating Textile Effluent", P. Hauser (ed.), InTech Open, Croacia.
- Tisa, F., Abdul Raman, A., Wan Daud, W. (2014). Basic Design of a Fluidized Bed Reactor for Wastewater Treatment Using Fenton Oxidation. *International Journal of Innovation, Management and Technology*, Vol. 5, (2), 93-98.
- US EPA (1998). "Handbook. Advanced Photochemical Oxidation Processes". EPA/625/R-98/004. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.
- US EPA (2001). "Handbook of Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes". EPA/625/R-01/004. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.
- Üstün, G. E., Solmaz, S. K. A., Birgül, A. (2007). Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange - A case study. *Resources, Conservation and Recycling* **52**, 425–440.
- Wua, H., Wang, S. (2012). Impacts of operating parameters on oxidation–reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, **243**, 86-94

#### INFORMACIÓN TÉCNICO-COMERCIAL

- Albaida Tratamiento de Residuos, Almería. [www.albaidaresiduos.es](http://www.albaidaresiduos.es)
- Century Envirotech Co., Taiwan. [www.centurytech.com.tw](http://www.centurytech.com.tw)
- Eisenmann SE. Böblingen, Alemania. [www.eisenmann.com](http://www.eisenmann.com)
- Enviolet GmbH, Karlsruhe, Alemania. [www.enviolet.com](http://www.enviolet.com)
- Europrogetti, s.l.r. Italia. [www.europrogetti-italy.com](http://www.europrogetti-italy.com)
- ITRI. Industrial Technology Research Institute of Taiwan. [www.itri.org.tw](http://www.itri.org.tw)
- Plataforma Solar de Almería. [www.psa.es](http://www.psa.es)
- Tecn.A - Antipollution Technologies. Italia. [www.tecna-italy.com](http://www.tecna-italy.com)
- USP Technologies. Estados Unidos. [www.h2o2.com](http://www.h2o2.com)
- XH2O Solutions Pvt. Ltd. Gujarat, India. [www.xh2osolutions.com](http://www.xh2osolutions.com)

