

INGENIERIA AMBIENTAL

Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater

Ainhoa Rubio-Clemente *§, Edwin L. Chica **, Gustavo A. Peñuela *

* Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación "GDCON", Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. ** Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
§ ainhoarubioclem@gmail.com, echica@udea.edu.co, gustavo.penuela413@gmail.com

Recibido: 30 de Julio de 2013 - Aceptado: 20 de Junio de 2014

Resumen

Este artículo hace una revisión sobre las aplicaciones del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria petroquímica. En él se describe brevemente el mecanismo de reacción y se analizan las principales variables que influyen en la eficiencia de este proceso (concentración del agente oxidante y del catalizador, temperatura, pH, tiempo de reacción, tipo de contaminante y presencia de aniones). Asimismo, se detallan diversos estudios que evalúan la viabilidad del sistema Fenton en la degradación de sustancias derivadas del petróleo, sus limitaciones y las perspectivas de futuro.

Palabras clave: Aguas residuales, Industria petroquímica, Proceso Fenton, Procesos avanzados de oxidación.

Abstract

This article reviews the application of Fenton process to treat wastewater from the petrochemical industry. The reaction mechanism is briefly described, and the main variables that influence the efficiency of this process are analyzed (oxidizing agent and catalyst level, temperature, pH, reaction time, type of pollutant and the presence of anions). Additionally, several studies evaluating the feasibility of the Fenton system in the degradation of oil-derived substances are described, as well as Fenton process' limitations and future perspectives.

Keywords: Wastewater, Petrochemical industry, Fenton process, Advanced oxidation processes.

1. Introducción

Las aguas residuales provenientes de la industria petroquímica contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de alto potencial contaminante, entre los que destacan fenoles, éteres e hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno y poliaromáticos, entre otros. A pesar de que la presencia de estas sustancias en las aguas residuales es variable, la mayor parte de ellas están catalogadas por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y por la Unión Europea como sustancias prioritarias a tratar y eliminar de las aguas, dadas sus características carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas (Hasan *et al.*, 2012; Oller *et al.*, 2011).

En rasgos generales, los contaminantes presentes en las aguas residuales de origen petroquímico presentan baja solubilidad en el agua, son lipofílicos y se bioacumulan a lo largo de la cadena trófica, representando una seria amenaza para los ecosistemas (Rubio-Clemente *et al.*, 2014; Hasan *et al.*, 2012). Dadas sus características y propiedades físico-químicas particulares, en ocasiones, cada uno de estos compuestos requiere de un tratamiento específico para su eliminación efectiva. Si bien, suelen presentarse formando mezclas complejas, de modo que se dificulta su remoción de las aguas. Además, son sustancias extremadamente resistentes y no pueden ser degradadas por las plantas de tratamiento que operan con sistemas convencionales (Dopar *et al.*, 2011, Manoli & Samara, 2008). Por ejemplo, Manoli & Samara (2008) encontraron que la unidad de cloración con la que operaba una planta de tratamiento convencional era capaz de transformar como máximo un 10% de los poliaromáticos presentes en el afluente. Además, aunque se observaron porcentajes de remoción de hasta un 67% en el tratamiento primario (desarenador-desengrasador seguido de un sedimentador primario), no se evidenció degradación de los mismos, dada la gran afinidad de estas sustancias, tales como el benzo(a)pireno, para adsorberse sobre el material particulado separado (Qiao *et al.*, 2014). Por otro lado, cabe recordar que los procesos convencionales de tipo biológico usados para el tratamiento de aguas

residuales petroquímicas dependen fuertemente de los constituyentes presentes y de sus concentraciones (Hasan *et al.*, 2012); de modo que, cuando éstos en grandes cantidades, pueden inhibir el tratamiento biológico. De hecho, los efluentes originados en las refinerías de petróleo presentan altos niveles de compuestos aromáticos y alifáticos, los cuales pueden ser extremadamente tóxicos para los microorganismos encargados del proceso de degradación biológica (Dopar *et al.*, 2011). Por todo ello, se hace necesario el estudio de la viabilidad de otros métodos que pudiesen degradar este tipo de contaminantes (Hasan *et al.*, 2012; Homem *et al.*, 2009).

En este sentido, uno de los tratamientos alternativos y/o complementarios a los sistemas convencionales son los procesos avanzados de oxidación (PAO). Estas tecnologías fueron definidas por Glaze *et al.* (1987) como aquellos procesos que implican la generación de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) en cantidades suficientes como para degradar la materia orgánica del medio. Estos radicales, de alto potencial de oxidación ($E^{\circ}=2.80\text{ V}$), pueden ser generados por diversos métodos (combinación de ozono/peróxido de hidrógeno, procesos Fenton y foto-Fenton, procesos fotocatalíticos heterogéneos, etc.) y son capaces de oxidar compuestos orgánicos persistentes, posibilitando su completa mineralización y transformación a CO_2 , H_2O y otros compuestos inorgánicos estables (Bianco *et al.*, 2011; Ghosh *et al.*, 2010). Por otro lado, diversos estudios demuestran que los PAO pueden ser utilizados para tratar contaminantes a muy bajas concentraciones ([pireno]=49 nM (Manariotis *et al.*, 2011), [nitrobenceno]=1.2 μM (Nichela *et al.*, 2013)) y, por lo general, no generan grandes volúmenes de lodos que requieran de un complejo proceso de tratamiento posterior (0.24 g/L para 3-cianopiridina y 0.32 g/L para piridina (Padoley *et al.*, 2011)).

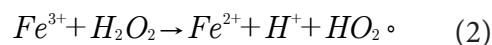
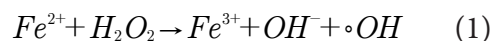
En las últimas décadas, los PAO han demostrado ser bastante eficientes en el tratamiento de aguas tanto potables como residuales respecto de los tratamientos de tipo convencional (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Mandal *et al.*, 2010; Grčić *et al.*, 2009). Sin embargo, estas tecnologías presentan limitaciones en el tratamiento de aguas

residuales a escala industrial debido a sus altos costos operacionales, en particular, por el consumo energético que requieren y por el costo de los reactivos (agentes oxidantes y/o catalizadores) a utilizar (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Pontes *et al.*, 2010). Para la reducción del gasto energético, se utilizan PAO compatibles con el uso de la energía solar, tales como el proceso foto-Fenton solar. Otra de las alternativas para disminuir los costos y posibilitar la degradación efectiva de la carga orgánica total, así como su toxicidad, consiste en la combinación de PAO con procesos de tipo biológico (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Oller *et al.*, 2011; Mandal *et al.*, 2010).

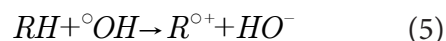
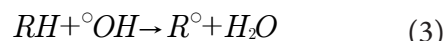
En la literatura existen numerosas publicaciones sobre el uso de PAO para la remoción de contaminantes de las aguas residuales. Dentro de estas publicaciones se destacan las relacionadas con el proceso de oxidación tipo Fenton por su efectividad para la descontaminación de aguas residuales procedentes de la industria petroquímica, textil, farmacéutica, papelería, etc. (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Bianco *et al.*, 2011; Ghosh *et al.*, 2010; Coelho *et al.*, 2006). Empleando los procesos Fenton se puede obtener una degradación parcial o total de contaminantes inorgánicos y orgánicos persistentes, dando lugar a una disminución de la toxicidad del efluente (Durán-Moreno *et al.*, 2011). El propósito de este artículo consiste en discutir el mecanismo de reacción y las variables más influyentes en el proceso de oxidación Fenton aplicado al tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico.

2. Proceso Fenton

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Pignatello *et al.*, 2006). Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, para la formación de radicales $^{\circ}OH$. A la combinación de H_2O_2 y sales de hierro se denomina reactivo Fenton (Ec. 1 y 2) (Ghosh *et al.*, 2010; Neyens & Baeyens, 2003).



Además de formarse radicales $^{\circ}OH$, se generan radicales perhidroxilo (HO_2°), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales HO_2° presentan menor poder de oxidación que los $^{\circ}OH$ (Domenech *et al.*, 2004). Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo con estos últimos son abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante o transferencia de carga (Ec. 3, 4 y 5, respectivamente). En la Figura 1 se muestra una posible ruta de degradación a partir del proceso Fenton del fenol (Zazo *et al.*, 2005) y del metil ter-butyl éter (Hong *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2004), dos de los principales contaminantes de efluentes petroquímicos. Puede observarse que el proceso de transformación del contaminante inicia con la adición del radical $^{\circ}OH$ a su estructura (Fig. 1a) o con la abstracción de un átomo de hidrógeno (Fig. 1b), dando lugar a intermediarios de reacción que a su vez pueden seguir oxidándose hasta CO_2 y H_2O .



Por su parte, los iones férricos (Fe^{3+}) resultantes (Ec. 1) pueden, asimismo, reaccionar con el H_2O_2 , lo cual conduce a la regeneración del Fe^{2+} (Ec. 2) (Ghosh *et al.*, 2010). La constante de velocidad de esta reacción tiene un valor de $0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aproximadamente (Neyens & Baeyens, 2003), por lo que se considera como la reacción limitante del proceso.

Además, durante el sistema Fenton puede tener lugar el consumo de radicales $^{\circ}OH$ (Pignatello *et al.*, 2006; Domenech *et al.*, 2004). Un exceso de H_2O_2 y/o de iones de hierro al inicio del proceso, respecto de la cantidad de contaminante a tratar, limita la eficiencia del mismo (Ec. 6 y 7). De igual modo, puede producirse la recombinación de radicales $^{\circ}OH$ y/o la reacción de éstos con radicales HO_2° , traduciéndose en la reducción del

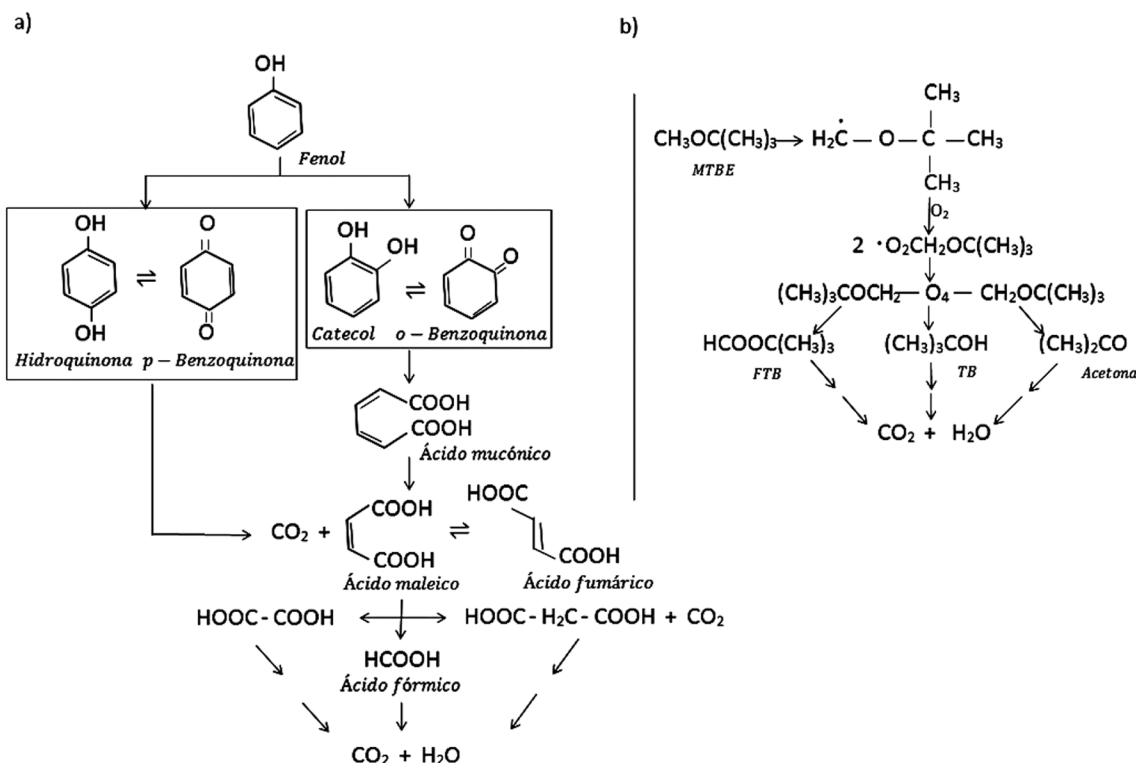
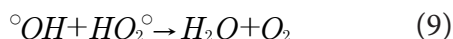
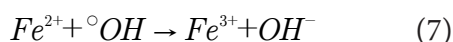
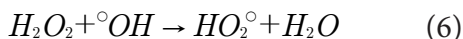


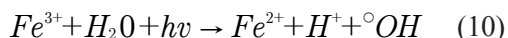
Figura 1. Posible ruta de degradación del fenol (a) (adaptado de Zazo *et al.* (2005)) y del metil ter-butil éter (b) (adaptado de Hong *et al.* (2007) y Xu *et al.* (2005)) mediante el proceso de oxidación tipo Fenton. MTBE: Metil ter-butil éter; FTB: Formiato de ter-butilo; TB: Terbutanol.

rendimiento del proceso Fenton (Ec. 8 y 9) (Ghosh *et al.*, 2010).



El hierro puede ser añadido en su forma ferrosa (Fe^{2+}) o férrica (Fe^{3+}), siendo ésta última conocida como proceso tipo Fenton. Las sales de hierro férricas suelen ser menos utilizadas como consecuencia de la lenta generación de radicales ${}^\circ OH$ en las fases iniciales del proceso, ya que éste se iniciaría con la reacción 2. Sin embargo, cuando se combina con radiación ultravioleta (UV) o solar, en cuyo caso recibe el nombre de proceso foto-Fenton UV y foto-Fenton solar, respectivamente, su eficiencia aumenta significativamente (Mandal *et al.*, 2010), ya que se favorece la regeneración del Fe^{2+} (Ec. 10), y aumenta, al mismo tiempo, el número de radicales ${}^\circ OH$ generados (Ec.

10) (Pignatello *et al.*, 2006). Este hecho puede explicarse a partir de la formación a pH ácido de complejos acuosos de Fe^{3+} ($Fe(OH)^{2+}$), los cuales son capaces de absorber radiación UV y visible (Kavitha & Palanivelu, 2004), sufriendo fotoreducción y produciendo ${}^\circ OH$ (Batista & Pupo, 2012; Pignatello *et al.*, 2006).



2.1. Parámetros que influyen en el proceso

Diversos autores coinciden en que el rendimiento del proceso Fenton depende, entre otros factores, de la concentración del agente oxidante y catalítico, temperatura, pH y tiempo de reacción (Pontes *et al.*, 2010; Ghosh *et al.*, 2010; Neyens & Baeyens, 2003). Asimismo, la eficiencia de este proceso está relacionada con la naturaleza del contaminante a degradar y con la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Pignatello *et al.*, 2006; Kavitha & Palanivelu, 2004). En la Tabla 1 se recoge un breve resumen de las condiciones de

Tabla 1. Aplicación de PAO para el tratamiento de contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica.

PAO	Contaminante y efluente	Carga inicial	Condiciones de reacción	Degradación (%)	Referencia
O_3/H_2O_2	Fenol (sintético)	0.99-1.11 mM	$[H_2O_2]=6.2$ mM, $O_3=0.2-0.3$ g/h, Flujo $O_3=100$ L/h, pH=6.8, T=16-20 °C, tiempo=80 min	93.4	(Esplugas et al., 2002)
			Lámpara UV (254 nm, 23.7 μ Einstein/s), $O_3=0.2-0.3$ g/h, Flujo $O_3=100$ L/h, pH=6.9, T=16-20 °C, tiempo=80 min	93.6	
UV/ O_3	Terbutanol (sintético)	83-206 μ g/L	Lámpara UV (254 nm, 30 W), $[O_3]=5.8$ mg/L, pH=7.8-8.8, 2 h	71	(Patterson et al., 2013)
	Fenol (sintético)	0.98-1.21 mM	$[H_2O_2]=7.41$ mM, pH=3.2, T=25 °C, 30 min	90.6	(Esplugas et al., 2002)
	Fenol, tolueno, xileno, etilbenceno (real)	850-1,020 mg/L (DQO)	Lámpara Hg (250 W, 5.5 J/m ² s), $[H_2O_2]=6$ g/L, pH=6.2, 1h	25	(Coelho et al., 2006)
	Hidrocarburos totales de petróleo (real)	1.9 mg/L	Lámpara UV (254-380 nm, 150 W), $[H_2O_2]=35.33$ mM, pH=7.2, 45 min	30	(Siedlecka & Stepnowski, 2006b)
UV/ H_2O_2	Metil tert-butil éter (sintético)	1.0 mM	Lámpara UV (254 nm), $[H_2O_2]=10$ mM, pH=3, 60 min	70	(Hu et al., 2008)
	Fenol, NBA, 4-CFb, 1,2-DCFc (sintético)	300 mg/L	$[H_2O_2]: [Cd]=3:1$, $[Fe^{2+}]: [Cd]=0.01:1$, T=ambiente, 24 h	> 90	(Chamarro et al., 2001)
	Fenol (sintético)	1.01-1.06 mM	$[H_2O_2]=10.7$ mM, $[Fe^{2+}]=0.054$ mM, pH=3-3.5, T=25 °C, 9 min	100	(Esplugas et al., 2002)
	Fenol (sintético)	40 mg/L	$[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{2+}]=55$ mg/L, pH=3, T=25 °C, < 10 min	100	(Maciel et al., 2004)
	Metil tert-butil éter (sintético)	1 mM	$[H_2O_2]=15$ mM, $[Fe^{2+}]=2$ mM, pH=2.8, 120 min	99	(Xu et al., 2004)
		22.7 μ M	$[H_2O_2]: [Fe^{2+}]=1:1$, $[Fe^{2+}]: [Cd]=20:1$, pH=3, 1 h	100	(Burbano et al., 2008)
	Benzo(a)pireno (sintético)	10 μ g/L	$[H_2O_2]=50$ mg/L, $[Fe^{2+}]=3.75$ mg/L, pH=3.5, T=40 °C, 90 min	90	(Homem et al., 2009)
	Fenol (sintético)	40 mg/L	$[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{2+}]=55$ mg/L, pH=3, 175 min	> 95	(Zazo et al., 2009)
UV/ TiO_2	1,2-dicloroetano (sintético)	2,930 mg/L (COT)	$[H_2O_2]=1$ M, $[Fe^{2+}]=0.05$ M, pH=3.5, 120 min	99	(Grčić et al., 2009)
	Etilenglicol, 1,4-dioxano (real)	11,500 mg/L (DQO)	$[H_2O_2]=3$ M, $[Fe^{2+}]=0.06$ M, pH=3, T=30 °C, 100 min	97.5	(Ghosh et al., 2010)
	Fenol (real)	553 mg/L (DQO)	$[H_2O_2]=900$ mg/L, $[Fe^{2+}]=125$ mg/L, pH=3, 210 min	81.7	(Guimarães et al., 2012)
	Dietanolamina (real)	1,000 mg/L (DQO)	$[H_2O_2]=10,000$ mg/L, $[Fe^{2+}]=1,000$ mg/L, pH=2.8, 2 h	78	(Durán-Moreno et al., 2011)
	Efluente real de una refinería de petróleo	1,343 mg/L (DQO)	$[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{2+}]=55$ mg/L, pH=3, 30 min	98.1	(Hasan et al., 2012)
	Fenol (sintético)	0.96-1.06 mM	Lámpara Xe (1500 W), $[TiO_2]=0.5$ g/L, pH=6.4, T=85-90 °C, 150 min	77.7	(Esplugas et al., 2002)
	Fenol, tolueno, xileno, etilbenceno (real)	850-1,020 mg/L (DQO)	Lámpara UV (250 W, 5.5 J/m ² s), $[TiO_2]=0.2$ g/L, 1h	21	(Coelho et al., 2006)
	Metil tert-butil éter (sintético)	1.0 mM	Lámpara UV (365 nm), $[TiO_2]=2$ g/L, pH=3, 60 min	70	(Hu et al., 2008)

^a Nitrobenzeno ^b Clorofenol ^c Diclorofenol ^d Contaminante ^e Reactivo Fenton

reacción y porcentajes de degradación de diferentes trabajos realizados sobre la aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de los principales contaminantes presentes en las aguas residuales petroquímicas. A su vez, en esta tabla se destaca la eficiencia del sistema Fenton en la remoción de dichos contaminantes respecto de otros PAO (O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 y UV/TiO_2).

2.1.1. Influencia de la concentración del agente oxidante y del catalizador

La cantidad de H_2O_2 y de sales de hierro a utilizar depende del tipo de contaminante que se pretenda remover. Cabe destacar que el H_2O_2 requiere de grandes cantidades de Fe^{2+} para su descomposición en radicales $^{\circ}OH$. Es de esperar que la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas sea mayor a medida que aumenta la concentración del oxidante y del catalizador; sin embargo, grandes cantidades de H_2O_2 y de Fe^{2+} limitan el porcentaje de degradación del contaminante, ya que se favorecen las reacciones secundarias (Ec. 6-9) (Neyens & Baeyens, 2003). Por ejemplo, Homem *et al.* (2009) encontraron que un aumento en la concentración de H_2O_2 no suponía una mayor degradación de benzo(a)pireno ($10 \mu\text{g/L}$); ya que con una concentración inicial de H_2O_2 de 50 mg/L se conseguía una degradación del 90% tras 90 min de reacción; mientras que una concentración de 150 mg/L sólo permitía eliminar el 80% del contaminante. Por su parte, Ghosh *et al.* (2010) observaron una reducción máxima de DQO ($11,500 \text{ mg/L}$) del 97.5% para una concentración de Fe^{2+} de 0.06 M en un tiempo de tratamiento de 100 min; niveles de Fe^{2+} de 0.1 M llevaban a la reducción en la eficiencia del proceso, con una remoción de DQO del 80%.

Existen diversas experiencias en las que se reportan los valores idóneos de agente oxidante y catalítico (Tabla 1). Sin embargo, para determinar las concentraciones óptimas de estas variables es necesario conocer el tipo de contaminante presente en el agua objeto de análisis, al igual que su concentración. Por este motivo, es necesario llevar a cabo la caracterización previa de cada tipo de agua residual a tratar.

2.1.2. Influencia de la temperatura

A pesar de que el proceso Fenton puede ocurrir a temperatura ambiente, un aumento de ésta favorece la cinética de las reacciones de oxidación. Homem *et al.* (2009) manifestaron la viabilidad de operar a altas temperaturas (alrededor de $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$), consiguiendo remociones de benzo(a)pireno ($10 \mu\text{g/L}$) del 90 y 100% a 30 y $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. No obstante, el incremento de temperatura puede disminuir la estabilidad del H_2O_2 , ya que altos valores de temperatura aumentan la velocidad de degradación del H_2O_2 a O_2 y H_2O (Malíková *et al.*, 2009).

2.1.3. Influencia del pH

El pH es una de las variables más significativas en el proceso Fenton. Estudios sobre el reactivo Fenton han demostrado que sólo es efectivo para un rango de pH que oscila entre 2.5-4; si bien algunos autores (Durán-Moreno *et al.*, 2011; Pignatello *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2004) fijan este valor a 2.8, siendo este pH el óptimo para la formación de radicales $^{\circ}OH$ a partir de la descomposición del H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} . Condiciones de pH muy ácidas o muy alcalinas dan lugar a un descenso en la velocidad de degradación de los contaminantes. Un aumento del pH conduce a la precipitación del hierro como $Fe(OH)_3$, impidiendo que se lleve a cabo la reacción 2 y, por tanto, la regeneración de Fe^{2+} . Por otro lado, a pH excesivamente ácido se forma $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, el cual reacciona lentamente con el H_2O_2 , ralentizando la generación de radicales $^{\circ}OH$ (Pignatello *et al.*, 2006). A su vez, bajo estas condiciones de acidez, la regeneración del catalizador a partir de H_2O_2 se ve inhibida, ya que a un bajo pH el H_2O_2 se estabiliza en forma de iones oxonio ($H_3O_2^+$) (Malíková *et al.*, 2009; Pignatello *et al.*, 2006). Ghosh *et al.* (2010) estudiaron el efecto del pH en el tratamiento de un efluente con $11,500 \text{ mg/L}$ de DQO bajo condiciones óptimas de temperatura ($30 \text{ }^{\circ}\text{C}$), H_2O_2 (3 M), Fe^{2+} (0.06 M) y para un tiempo de reacción de 100 min. Los resultados muestran una conversión de DQO de ~ 85 , 97.5 y 65% a pH 2, 3 y 5, respectivamente.

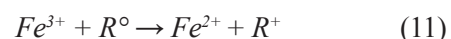
2.1.4. Influencia del tiempo de reacción

Desde un punto de vista económico, se ha demostrado que operar con altos tiempos de residencia no es viable (Ghosh *et al.*, 2010); de hecho, con bajos períodos de reacción se consiguen buenos niveles de degradación de contaminantes en comparación con otros procesos de oxidación química (Burbano *et al.*, 2008; Esplugas *et al.*, 2002). Esplugas *et al.* (2002) evaluaron el rendimiento de distintos PAO para la degradación de fenol (Tabla 1), destacándose el proceso Fenton por su efectividad en la remoción de la totalidad del fenol después de 9 min de tratamiento.

2.1.5. Influencia del tipo de contaminante

Las aguas residuales petroquímicas se distinguen por su alto contenido en demanda química de oxígeno (DQO) y en carbono orgánico total (COT). A título orientativo, se reportan valores de DQO de 11,500 mg/L (Ghosh *et al.*, 2010) y 13,068 mg/L (Durán-Moreno *et al.*, 2011), y de COT de 2,930 mg/L (Dopar *et al.*, 2011) y 5,500 mg/L (Grčić *et al.*, 2009). Tanto la DQO como el COT son parámetros esenciales a la hora de conocer el grado de contaminación de las aguas (Hasan *et al.*, 2012) y de gran importancia en la eficiencia del proceso Fenton (Bianco *et al.*, 2011). A altos niveles de contaminantes, aumenta el número de colisiones entre éstos y el catalizador y los radicales °OH, lo cual posibilita y acelera la degradación de los compuestos tóxicos (Bianco *et al.*, 2011). Sin embargo, una cantidad excesiva de contaminantes en las aguas podría reducir dichas colisiones, ralentizando el proceso de reacción. Estudios realizados por Ghosh *et al.* (2010) reportaron una disminución en la constante de velocidad de reacción (k) de aproximadamente el 14% al tratar bajo las mismas condiciones dos efluentes petroquímicos de distinta DQO (3,100 mg/L (k=0.064/min) y 5,950 mg/L (k=0.055/min)). La reducción en la velocidad de degradación del efluente de origen puede deberse a la formación de subproductos de reacción (Hong *et al.*, 2007). Cuanto mayor es la cantidad inicial de contaminantes, se generará un mayor número de intermediarios, los cuales a su vez reaccionarán con radicales °OH, oxidándose y dejando un

menor número de °OH disponibles para interactuar con las sustancias de origen (Hong *et al.*, 2007). Además, la naturaleza del contaminante es de especial interés en el rendimiento del proceso, pues el carácter recalcitrante de una sustancia puede ser indicativo de la necesidad de una mayor cantidad de oxidante, la cual debe de incrementarse si dicho contaminante está presente en altos niveles. A su vez, las sustancias tóxicas pueden participar en el proceso de regeneración del Fe²⁺ (Ec. 11) (Bautista *et al.*, 2007).



Por otro lado, debe destacarse que, a pesar de que el reactivo Fenton suele ser considerado como un potente agente oxidante, éste puede no ser completamente efectivo para algunas especies químicas como ácidos carboxílicos de cadena corta (ácido málico, acético, etc.) (Bianco *et al.*, 2011). Este aspecto resulta de especial interés, particularmente porque dichas sustancias, con frecuencia, forman parte de los subproductos generados durante las reacciones de oxidación; los cuales, a su vez, pueden ser considerados como nutrientes para los microorganismos (Oller *et al.*, 2011). Así, parte de los subproductos procedentes del proceso Fenton puede ser biodegradable, mejorándose de este modo la biodegradabilidad del afluente a tratar (Chamarro *et al.*, 2001). Si bien, al mismo tiempo, puede suceder que los subproductos formados sean tóxicos para la comunidad microbiana, lo cual también debe ser tenido en cuenta, especialmente cuando se emplea el proceso Fenton como pretratamiento a un sistema biológico (Oller *et al.*, 2011).

2.1.6. Influencia de la presencia de aniones

Determinados aniones, tanto orgánicos como inorgánicos, participan en la formación de complejos de hierro, impidiendo que éste siga reaccionando. La formación de tales compuestos depende, en gran medida, del pH, e influye directamente en la cantidad de iones férricos y ferrosos libres en el agua, restringiendo el ciclo catalítico del proceso Fenton (Malíková *et al.*, 2009). Esta limitación puede ser superada usando radiación UV o solar, ya que permite la degradación de tales complejos,

como sucede con los ferrioxalatos (Litter & Quici, 2010; Dopar *et al.*, 2010). Por otro lado, se ha reportado que la presencia de bicarbonatos y carbonatos, fosfatos, sulfatos y cloruros en el agua ocasiona una disminución de la reactividad del sistema Fenton (Levchuk *et al.*, 2014). A modo de ejemplo, los cloruros actúan como secuestradores de radicales $^{\circ}\text{OH}$, inhibiendo la reacción de los mismos (Levchuk *et al.*, 2014). Siedlecka & Stepnowski (2006a) evaluaron la influencia de iones cloruros a bajas concentraciones (0.05-1 M) en la degradación de metil ter-butyl éter (0.5 mM); los resultados muestran una reducción en la transformación de este compuesto del 90 al 60%, aproximadamente.

3. Aplicaciones del proceso Fenton para la remoción de contaminantes de la industria petroquímica. Limitaciones y perspectivas futuras

Existen numerosos reportes que aprovechan los beneficios del proceso Fenton (Tabla 2) para el tratamiento de aguas residuales industriales con altas cargas de compuestos tóxicos y resistentes a los tratamientos convencionales (Bianco *et al.*, 2011; Durán-Moreno *et al.*, 2011; Ghosh *et al.*, 2010; Grčić *et al.*, 2009). Experiencias como las realizadas por Homem *et al.* (2009), Burbano

et al. (2008) y Esplugas *et al.* (2002) prueban la viabilidad de este sistema para conseguir la completa degradación de compuestos orgánicos, como el benzo(a)pireno, el metil ter-butyl éter y el fenol, respectivamente. No obstante, este tipo de tecnologías presentan limitaciones (Tabla 2), haciendo necesaria la adopción de otro tipo de alternativas de tratamiento más eficientes, tales como los procesos de oxidación foto-Fenton. Diversos estudios realizados hasta la fecha demuestran este hecho (da Rocha *et al.*, 2013; Coelho *et al.*, 2006; Galvão *et al.*, 2006; Kavitha & Palanivelu, 2004). Coelho *et al.* (2006) analizaron la influencia de diversos PAO (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, Fenton y foto-Fenton) en el tratamiento de un agua residual procedente de una refinería de petróleo (DQO=820-1,020 mg/L). Todos los procesos estudiados dieron lugar a resultados poco satisfactorios, con remociones < 30% (Tabla 1), a excepción de las tecnologías Fenton y foto-Fenton. No obstante, el proceso foto-Fenton resultó ser el más efectivo en el tratamiento de este tipo de afluentes, al conseguir una remoción de DQO del 83%. Asimismo, Galvão *et al.* (2006) probaron la eficiencia del proceso de oxidación foto-Fenton. Trabajaron con un agua residual contaminada con diésel a la que trataron con 0.1 mM de Fe²⁺, 50 mM de H₂O₂ y radiación UV (lámpara de mercurio de media presión, 450W), consiguiendo una degradación de dicho contaminante superior al

Tabla 2. Ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación Fenton.

<i>Ventajas</i>	<i>Inconvenientes</i>
<i>Gran aplicabilidad. Se ha empleado con éxito en la degradación de contaminantes presentes en efluentes petroquímicos (Tabla 1) y puede ser utilizado para el tratamiento de fangos y suelos contaminados (Pignatello et al., 2006; Neyens & Baeyens, 2003).</i>	<i>En ocasiones, no se consigue la mineralización completa del contaminante (Burbano et al., 2008, Maciel et al., 2004). El hierro y H₂O₂ residual pueden contaminar el medio receptor (Levchuk et al., 2014; Babuponnusami & Muthukumar, 2014).</i>
<i>Los reactivos utilizados son abundantes, comercialmente asequibles y de fácil manejo (Levchuk et al., 2014, Dopar et al., 2011; Bautista et al., 2007).</i>	<i>Requiere de un ajuste de pH antes y después del tratamiento, así como de un tratamiento posterior para eliminar el hierro residual en el efluente (Levchuk et al., 2014; Bautista et al., 2007).</i>
<i>No existen limitaciones en la transferencia de masa (Litter & Quici, 2010) y los reactores utilizados son sencillos de operar (Rubio-Clemente et al., 2014).</i>	<i>Formación de complejos de hierro estables (Dopar et al., 2011).</i>
<i>No precisa de fuente de energía para producir radicales $^{\circ}\text{OH}$ y las reacciones de oxidación pueden llevarse a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente (Levchuk et al., 2014; Bautista et al., 2007).</i>	

99%. Ambos estudios (Coelho *et al.*, 2006; Galvão *et al.*, 2006) demuestran que la radiación UV combinada con el proceso Fenton permite obtener una remoción apreciable de la carga orgánica. Si bien, el empleo de lámparas UV artificiales hace incrementar los costos de operación (Litter & Quici, 2010). Esta limitación puede ser superada mediante el empleo de radiación solar (Litter & Quici, 2010). Por ejemplo, Kavitha & Palanivelu (2004) evaluaron el rendimiento del proceso foto-Fenton para la degradación de un afluente que contenía 2.12 mM de fenol. Las condiciones de trabajo fueron: $[H_2O_2]=30$ mM, $[Fe^{2+}]=0.8$ mM, pH=3, T=ambiente y radiación solar. Tras 10 min de reacción se alcanzaron remociones del orden del 90%. Otra forma de abaratar costos es aprovechar el contenido de hierro presente en las aguas a tratar (da Rocha *et al.*, 2013). Da Rocha *et al.* (2013) trabajaron con efluentes procedentes de actividades extractivas del petróleo caracterizadas por la presencia de metales, como el Fe, Cu, Mn, Cd y Zn, y un contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de 1.6 mg/L. Los resultados de este estudio después de 7 h de exposición a la radiación solar y usando 485.3 mM de H_2O_2 y 0.93 mg/L de hierro, mostraron una eliminación de HAP del 93%.

En comparación con el sistema Fenton, el proceso foto-Fenton permite la formación de una mayor cantidad de radicales $^{\circ}OH$ y la regeneración de Fe^{2+} (Ec. 10), permite aprovechar la capacidad fotolítica de los complejos de hierro formados, tales como los ferrioxalatos (Dopar *et al.*, 2011). Sin embargo, el proceso foto-Fenton, al igual que el proceso Fenton, presenta el inconveniente de la producción de fangos y el requerimiento de trabajar a rangos de pH ácidos, con el consiguiente costo adicional que supone el ajuste del pH y el acondicionamiento y disposición posterior de los lodos generados (Levchuk *et al.*, 2014; Litter & Quici, 2010). En la actualidad, se están empleando catalizadores heterogéneos (proceso Fenton heterogéneo) en los que el hierro se fija en la superficie de un soporte (carbón activo, sulfato de aluminio, sílice, zeolitas, etc.) para evitar la formación de fangos, siendo el catalizador recuperable tras finalizar el proceso (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Parra *et al.*, 2004). Además, el sistema Fenton heterogéneo

pueden ser operado a condiciones de pH cercanas a la neutralidad y asistido con radiación UV-visible (sistema foto-Fenton heterogéneo) (Parra *et al.*, 2004).

Por otro lado, existen diversos reportes encaminados a evaluar la viabilidad de la aplicación del proceso Fenton y foto-Fenton combinados con otros PAO, tales como UV/ TiO_2 , ultrasonidos y oxidación electroquímica (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Pimentel *et al.*, 2008; Torres *et al.*, 2007). Si bien, la implementación de estos sistemas híbridos a escala industrial es costosa en comparación con los sistemas biológicos convencionales (Sánchez *et al.*, 2013). Por ello, se plantea la posibilidad de llevar a cabo una oxidación parcial de los compuestos a degradar, con el fin de originar sustancias de escasa toxicidad y mayor biodegradabilidad que pudieran ser mineralizadas en un tratamiento biológico posterior (Rubio-Clemente *et al.*, 2014). De este modo, se minimizarían los costos de operación asociados al empleo de este tipo de tecnologías. No obstante, debe tenerse presente que antes de proceder al acoplamiento del proceso Fenton o foto-Fenton con el sistema biológico, deben de realizarse pruebas de toxicidad del efluente procedente del proceso químico y eliminarse por completo el H_2O_2 residual, ya que éste podría inhibir la actividad microbiana (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

4. Conclusiones

Los efluentes procedentes de la industria petroquímica son muy variados y presentan una alta cantidad de compuestos tóxicos, persistentes y difíciles de degradar por procesos convencionales. Por lo tanto, se hace necesario el empleo de tecnologías más eficientes. En este sentido, el proceso de oxidación Fenton puede ser considerado como una técnica atractiva en el tratamiento de este tipo de aguas residuales. Las variables más influyentes en el sistema Fenton son la concentración de H_2O_2 y de Fe^{2+} , la temperatura, el pH, el tiempo de reacción, el contenido y naturaleza de los contaminantes objeto de estudio, así como la presencia de aniones en el afluente a tratar. A pesar de que existen diversos reportes encaminados a determinar los distintos rangos

de operación de cada uno de estos parámetros, no pueden establecerse unos valores óptimos de funcionamiento, a excepción del pH, ya que están fuertemente influenciados por la composición del afluente. Por este motivo, y debido a que las aguas residuales de origen petroquímico presentan una gran variabilidad, resulta bastante complejo optimizar el proceso Fenton a escala industrial, haciéndose necesarios ensayos previos a escala de laboratorio y a escala piloto.

Aunque el sistema Fenton ha mostrado ser efectivo en el tratamiento de afluentes derivados de la industria del petróleo, este proceso presenta inconvenientes ligados fundamentalmente al uso de grandes cantidades de hierro para conseguir altos rendimientos. En este sentido, el proceso foto-Fenton requiere de menores cantidades de catalizador para obtener buenos resultados. Sin embargo, ambas tecnologías generan fangos y precisan de condiciones ácidas. Estas limitaciones pueden ser superadas mediante la aplicación de los sistemas heterogéneos Fenton y foto-Fenton. Por otro lado, recientes estudios se basan en el empleo de sistemas híbridos en los que se combinan los procesos Fenton y foto-Fenton con otros PAO (UV/TiO₂, ultrasonidos, oxidación electroquímica). No obstante, el principal problema de estas tecnologías de oxidación es el elevado costo que supone su implementación a escala industrial. Por este motivo, el acoplamiento de estos sistemas avanzados de oxidación como pretratamiento a procesos biológicos convencionales se posiciona como una alternativa económicamente viable para la remoción de contaminantes tóxicos y persistentes, como los derivados del petróleo.

5. Agradecimientos

La estudiante de doctorado agradece al Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior (ICETEX) por su apoyo económico.

6. Referencias

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal*

of Environmental Chemical Engineering 2 (1), 557-572.

Batista, A.P.S., & Pupo, R.F. (2012). Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation-Iron complexation and substituent group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 232, 8-13.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., & Rodríguez, J.J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143 (1-2), 128-134.

Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1733-1738.

Burbano, A.A., Dionysiou, D.D., & Suidan, M.T. (2008). Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research* 42 (12), 3225-3239.

Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* 35 (4), 1047-1051.

Coelho, A., Castro, A.V., Dezotti, M., & Sant'Anna, G.L.Jr. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 137 (1), 178-184.

Da Rocha, O.R.S., Dantas, R.F., Bezerra, M.M.M., Lima, M.M., Lins, V. (2013). Solar photo-Fenton treatment of petroleum extraction wastewater. *Desalination and Water Treatment* 51 (28-30), 5785-5791.

Domenech, X., Wilson, F., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: M.A. Blesa & B. Sánchez (editores), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Colección Documentos Ciemat, (Capítulo 1).

- Dopar, M., Kusic, H., & Koprivanac, N. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal* 173(2), 267-279.
- Durán-Moreno, A., García-González, S.A., Gutiérrez-Lara, M.R., Rigas, F., & Ramírez-Zamora, R.M. (2011). Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1652-1659.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36 (4), 1034-1042.
- Galvão, S.A., Mota, A.L., Silva, D.N., Moraes, J.E., Nascimento, C.A., & Chiavone-Filho, O. (2006). Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *The Science of the Total Environment* 367 (1), 42-49.
- Ghosh, P., Samanta, A.N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 88 (6), 1021-1026.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., & Chapin, D.H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering* 9 (4), 335-352.
- Grčić, I., Vujević, D., Šepčić, J., & Koprivanac, N. (2009). Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2-3), 954-961.
- Guimarães, J.R., Gasparini, M.C., Maniero, M.G., & Mendes, C.G.N. (2012). Stripped sour water treatment by advanced oxidation processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (9), 1680 - 1687.
- Hasan, D.B., Aziz, A.R.B., & Daud, W.M.A.W. (2012). Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2), 298-307.
- Homem, V., Dias, Z., Santos, L., & Alves, A. (2009). Preliminary feasibility study of benzo(a)pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *Journal of Environmental and Public Health* 2009, 1 - 6.
- Hong, S., Zhang, H., Duttweiler, C.M., & Lemley, A.T. (2007). Degradation of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 144 (1-2), 29-40.
- Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y., & Zhu, M. (2008). Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3), 795-803.
- Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 55 (9), 1235-1243.
- Levchuk, I., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2014). Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water. *Science of The Total Environment* 476-477, 415-433.
- Litter, M.I., & Quici, N. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering* 4, 217-241.
- Maciel, R., Sant'Anna, G.L., & Dezotti, M. (2004). Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 57 (7), 71-719.
- Malíková, P., Hajduková, J., & Nezvalová, L., (2009). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fenton reaction. *GeoScience Engineering* LV (4), 23-28.

- Manariotis, I.D., Karapanagioti, H.K., & Chrysikopoulos, C.V. (2011). Degradation of PAHs by high frequency ultrasound. *Water Research*, 45 (8), 2587-2594.
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., & Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination* 250 (1), 87-94.
- Manoli, E., & Samara, C. (2008). The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculation and model prediction. *Environmental Pollution* 151, 477-485.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98 (1-3), 33-50.
- Nichela, D.A., Berkovic, A.M., Costante, M.R., Juliarena, M.P., & García, F.S. (2013). Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. *Chemical Engineering Journal* 228, 1148-1157.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. *The Science of the Total Environment* 409 (20) 4141-4166.
- Padoley, K.V., Mudliar, S.N., Banerjee, S.K., Deshmukh, S.C., & Pandey, R.A. (2011). Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chemical Engineering Journal* 166 (1), 1-9.
- Parra, S., Henao, L., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Albers, P., Suvorova, E., Guindet, J., & Kiwi, J. (2004). Synthesis, testing, and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis. *Langmuir* 20 (13), 5621-5629.
- Patterson, C.L., Cadena, F., Sinha, R., Ngo-Kidd, D.K., Ghassemi, A., & Krishnan, E.R. (2013). Field Treatment of MTBE Contaminated Groundwater Using Ozone/UV Oxidation. *Groundwater Monitoring & Remediation* 33 (2), 44-52.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (1), 1-84.
- Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., & Oturan, M.A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* 83(1-2), 140-149.
- Pontes, R.F., Moraes, J.E., Machulek, A.Jr., & Pinto, J.M. (2010). A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 176 (1-3), 402-413.
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H., & Qua, J. (2014). Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. *Water Research* 52, 11-19.
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R.A., & Peñuela, G.A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Sciences of The Total Environment* 478, 201-225.
- Sánchez, J.A., Román, I.M., Carra, I., Cabrera, A., Casas, J.L., & Malato, S. (2013). Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. *Journal of Hazardous Materials* 244-245, 195-203.
- Siedlecka, E.M., & Stepnowski, P. (2006a). Decomposition rates of methyl tert-butyl ether and its by-products by Fenton system in saline wastewaters. *Separation and Purification Technology* 52, 317-324.

Siedlecka, E.M., & Stepnowski, P. (2006b). Treatment of oily port wastewater effluents using the ultraviolet/hydrogen peroxide photodecomposition system. *Water Environment Research* 78 (8), 852-856.

Torres, R.A., Pétrier, C., Combet, E., Moulet, F., & Pulgarin, C. (2007). Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment. *Environmental Science and Technology* 41 (1), 297-302.

Xu, X.R., Zhao, Z.Y., Li, X.Y., & Gu, J.D. (2004). Chemical oxidative degradation of methyl tert-

butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere* 55, 73-79.

Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., & Rodríguez, J.J. (2009). Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Research* 43 (16), 4063-4069.

Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., & Rodríguez, J.J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Sciences & Technology* 39, 9295-9302.