



**CIC** 2018  
**CAT**  
50<sup>º</sup> Aniversario

**XXVI CONGRESSO  
IBERO-AMERICANO  
DE CATÁLISE**

**LIVRO DE ATAS**



# XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

## **ISBN**

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

## **Editores**

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

## **Edição**

Sociedade Portuguesa de Química

## **Design editorial**

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

## **COMISSÃO CIENTÍFICA NACIONAL** **COMITÉ CIENTÍFICO NACIONAL**

Alcides Peres (UTAD)

Anabela Valente (UA)

Armando Pombeiro (IST)

Carlos Henriques (IST)

Carlos Romão (ITQB-UNL)

Hugh Burrows (UC)

Joaquim Vital (UNL)

José Luís Figueiredo (FEUP)

Manuel Fernando Pereira (FEUP)

Manuela Ribeiro Carrot (UE)

Maria José Calhorda (UL)

## **COMISSÃO CIENTÍFICA INTERNACIONAL** **COMITÉ CIENTÍFICO INTERNACIONAL**

Carlos Apesteguía (Argentina)

Eduardo Herrero (Argentina)

Mónica Elsie Crivello (Argentina)

Dilson Cardoso (Brasil)

Eduardo Falabella Souza Aguiar (Brasil)

Sibele Pergher (Brasil)

Gina Pecchi (Chile)

Néstor Escalona Burgos (Chile)

Paulo Araya Figueroa (Chile)

Fanor Mondragón Pérez (Colômbia)

Hugo Rojas Sarmiento (Colômbia)

Rafael López Cordero (Cuba)

Víctor Villalba Aguad (Cuba)

José Antonio Odriozola (Espanha)

Juan Rodríguez Jiménez (Espanha)

Vicente Cortés (Espanha)

Gustavo Fuentes (México)

José Antonio de los Reyes (México)

Nancy Martín Guaregua (México)

Gino Picasso (Perú)

María Rosario Sun Kou (Perú)  
Ana Cantera (Uruguai)  
Jorge Castiglioni (Uruguai)  
Juan Bussi (Uruguai)  
Carolina Corao (Venezuela)  
Carolina Pfaff (Venezuela)  
Paulino Betancourt Figueroa (Venezuela)

## **COMISSÃO ORGANIZADORA** COMITÉ ORGANIZADOR

Helder Gomes (IPB)- Presidente  
Adrián Silva (FEUP)  
Beatriz Royo (UNL)  
Enrique Sastre (ICP, CSIC)  
Filipa Ribeiro (IST)  
Filomena Barreiro (IPB)  
Isabel Fonseca (UNL)  
Joaquim Faria (FEUP)  
Luisa Pastrana-Martínez (FEUP)  
Mariette Pereira (UC)  
Mário Calvete (UC)  
Marta Piñero (UC)  
Sergio Morales-Torres (FEUP)

## **COMISSÃO ORGANIZADORA LOCAL** COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Auguste Fernandes (IST)  
Bruno Machado (FEUP)  
Carla Gomes (UC)  
Carolina Vinagreiro (UC)  
Esther Bailon (IST)  
Fábio Rodrigues (UC)  
Giusi Piccirillo (UC)  
Inês Matos (UNL)

Jose Luis Díaz de Tuesta (IPB)

Liliana Damas (UC)

Lucas Dias (UC)

Maria Bernardo (UNL)

Rafael Aroso (UC)

Raquel Rocha (FEUP)

Rui Carrilho (UC)

Rui Ribeiro (IPB)

Sara Pinto (UC)

Vanessa Tomé (UC)

## **SECRETARIADO - SPQ**

Cristina Campos (SPQ)

Leonardo Mendes (SPQ)

<b>(P-CA48)</b> FOTOCATÁLISIS BASADA EN SISTEMAS $TiO_2-H_2O_2$ APLICADA EN LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE LÁCTEOS M.S. Hernández-Laverde, J.J. Murcia, H.A. Rojas, J.A. Navío, M. C. Hidalgo.....	678
<b>(P-CA49)</b> EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS HONEYCOMB CON ARCILLA PILAREADA SOBRE LA INCORPORACIÓN DE FASES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS PARA LA OXIDACIÓN DE ACETONA Carolina De Los Santos, Pilar Yeste, Jose Manuel Gatica, Hilario Vidal, Jorge Castiglioni .....	682
<b>(P-CA50)</b> FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FILMES DE $TiO_2-Nb_xO_y$ PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA Fábio R Orsetti, Daphne C S Oliveira, Livia Sottovia, Evandro Porto dos Santos, Ana Maria Ferrari- Lima, Thaís M Gonçalves, Elidiane C Rangel, Nilson C Cruz .....	688
<b>(P-CA51)</b> AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ANTIOXIDANTES OBTIDOS PELA HIDROGENÓLISE DE LIGNINA COM CATALISADORES METÁLICOS Ana Elisa Barreto Matias, Sílvio Vaz Junior .....	692
<b>(P-CA52)</b> APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE AGUAS OLEOSAS Macarena Munoz, Carmen M. Domínguez, José L. Díaz de Tuesta, Helder T. Gomes, Jose A. Casas .....	695
<b>(P-CA53)</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ESMECTITE E SUA UTILIZAÇÃO ENQUANTO SUPORTE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS V. Guimarães, C. Parada, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres .....	701
<b>(P-CA54)</b> DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu Y/O Mn Paula Fernanda Riaño Hincapié, Katherin Archila, Sonia Moreno, Crispin Celis, Alejandro Perez Florez.....	707
<b>(P-CA55)</b> ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE CATALIZADORES DE Mn EN LA ELIMINACIÓN DE CLOROFORMO María V. Gallegos, Gabriella Garbarino, Jorge E. Colman Lerner, Elisabetta Finocchio, Miguel A. Peluso, Guido Busca, Jorge E. Sambeth .....	712
<b>(P-CA56)</b> REDUCCIÓN DE $NO_x$ USANDO CATALIZADORES DE Ag-Pt/ $Al_2O_3-WO_x$ SOPORTADOS EN MONOLITOS TIPO CORDIERITA Naomi González, José L. Contreras, Beatriz Zeifert, Gustavo A. Fuentes, Jorge L. Flores Moreno, Tamara Vázquez, José Salmones y José M. Jurado .....	718
<b>(P-CA57)</b> REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO CON PdSn/ $Al_2O_3$ A.H. Pizarro, E. Díaz, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano .....	724
<b>(P-CA58)</b> EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Ru COMO ADITIVO EN CATALIZADORES NiW/ $Al_2O_3$ EN LA HDS DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO Mario González Ildelfonso, Elizabeth Gordillo Cruz, Vicente Paz del Ángel, José Antonio de los Reyes.....	729
<b>(P-CA59)</b> USE OF WASTES FROM CHEMISTRY LABS FOR SCIENCE MAJORS AS A SOURCE OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT Melisa Suarez, Ricardo Torres- Palma, Yenny Ávila- Torres .....	734
<b>(P-CA60)</b> SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ce IMPREGNADOS CON Pt PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN CATALITICA DEL GLICEROL Julia Aguilar Pliego, Joaquín Pérez-Pariente, Eduardo Santiago Vazquez, Angel R. Arteaga Licona.....	738
<b>(P-CA61)</b> APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON EN FASE HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN FARMACOLÓGICO UTILIZANDO SILICATOS SBA-15 T.B. Benzaquén, V.R. Elías, A.L. Cánepa, P.A.O. Rodriguez, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer.....	744

## APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE AGUAS OLEOSAS

**Macarena Muñoz<sup>a,\*</sup>, Carmen M. Domínguez<sup>b</sup>, José L. Díaz de Tuesta<sup>c,d</sup>, Helder T. Gomes<sup>c,d</sup>, Jose A. Casas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Sección departamental de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km. 15, 28049. Madrid, España.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria S/N. 28040, Madrid, España.

<sup>c</sup> Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal.

<sup>d</sup> Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal.

\*E-mail: macarena.munnoz@uam.es

### Resumen

En este trabajo se explora la viabilidad de procesos tipo Fenton, homogéneo y heterogéneo, para el tratamiento de contaminantes lipofílicos contenidos en aguas oleosas. Se ha seleccionado el colorante Sudán IV como contaminante modelo y el ciclohexano como fase oleosa. Atendiendo al distinto coeficiente de reparto en el sistema bifásico agua-ciclohexano, se han seleccionado cuatro catalizadores basados en hierro; dos compuestos de hierro homogéneos: una sal soluble en la fase acuosa y un complejo soluble en la fase orgánica, y dos catalizadores heterogéneos: hierro soportado en carbón activo (localizado preferentemente en la fase orgánica) y magnetita natural (con afinidad por ambas fases y principalmente concentrado en la interfase). El estudio preliminar de los cuatro catalizadores en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en ausencia de contaminante) reveló que los catalizadores homogéneos son más activos y, por tanto, presentan mayor potencial para ser utilizados en sistemas bifásicos. En presencia de estos materiales (10 mg L<sup>-1</sup>) se consiguen conversiones de contaminante superiores al 50% a las 24 h de reacción, trabajando con la cantidad estequiométrica de oxidante. Los resultados obtenidos son prometedores y abren la puerta a la síntesis y aplicación de nuevos catalizadores homogéneos adecuados para este tipo de sistemas.

**Palabras clave:** Proceso Fenton, aguas residuales oleosas, Sudán IV, contaminante lipofílico, sistema bifásico.

### Abstract

The viability of Fenton processes, homogeneous and heterogeneous, for the treatment of lipophilic pollutants contained in oily wastewaters (water-organic biphasic systems) is explored. Sudan IV and cyclohexane have been selected as model compound and oil phase, respectively. Four iron-based catalysts have been studied attending to their different coefficient of partition in the biphasic water-cyclohexane system; two soluble iron compounds: one soluble in water and the other in the organic phase, and two heterogeneous catalysts: iron supported in active carbon (preferably located in the organic phase) and magnetite (homogeneously located in both phases and preferably in the interface). Due to its characteristics, magnetite could be a promising catalyst in this system. However, a preliminary study in the decomposition of hydrogen peroxide (in the absence of pollutant) revealed that homogeneous catalysts were significantly more active. Therefore, the degradation of the dye was only carried out with these systems. In the presence of these materials (10 mg L<sup>-1</sup>) conversions of Sudan IV above 50% are obtained after 24 hours reaction time, working with the stoichiometric amount of oxidant. The obtained results are promising and open the door to the synthesis and application of new homogeneous catalysts suitable for this type of systems.

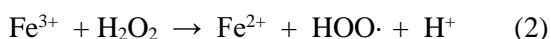
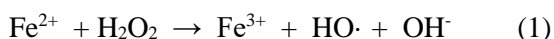
**Keywords:** Fenton oxidation, oily wastewater, Sudan IV, lipophilic pollutant, biphasic system.

## 1. Introducción

Una gran variedad de procesos químicos industriales tiene lugar en sistemas bifásicos, como la hidroformilación catalítica, la hidrólisis de aceites vegetales o la síntesis de biodiesel. Como consecuencia, en la industria aparecen frecuentemente efluentes contaminados que presentan más de una fase en su composición. Un caso particularmente perjudicial para el medio ambiente es el de las aguas residuales oleosas. Estas corrientes suelen contener aceites y surfactantes, además de una gran variedad de contaminantes orgánicos, sales y materia orgánica en suspensión [1].

En la literatura existen multitud de trabajos en los que se ha estudiado la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. No obstante, el tratamiento de contaminantes presentes en la fase oleosa de sistemas bifásicos ha recibido hasta ahora poca atención. Un ejemplo representativo de este tipo de contaminación es el de los colorantes lipofílicos del tipo Sudán. Se trata de colorantes azoicos sintéticos industriales, tradicionalmente utilizados en ceras, plásticos y aceites, así como en pulimentos de suelos y zapatos. Debido a su alta persistencia, baja biodegradabilidad y toxicidad, presentan un importante riesgo tanto para el medio ambiente como para la salud pública. De hecho, han sido clasificados como carcinógenos de clase 3 por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) [2].

El principal proceso estudiado para la eliminación de contaminantes con un alto carácter lipofílico en aguas residuales oleosas ha sido la adsorción empleando fundamentalmente materiales carbonosos y, más recientemente, sólidos magnéticos [3,4]. Por su parte, los procesos de oxidación avanzada (la materia orgánica es oxidada por especies radicalarias en condiciones suaves de presión y temperatura) han sido poco explorados hasta la fecha [5,6], aunque representan una interesante alternativa desde el punto de vista económico y ambiental, pues permiten eliminar los contaminantes sin transferirlos a una fase sólida que requiera un tratamiento posterior, como en el caso de la adsorción. Entre ellos cabe destacar el proceso Fenton por su simplicidad y bajo coste [7]. Éste consiste en la generación de radicales hidroxilo por la descomposición de peróxido de hidrógeno a pH ácido, en presencia de una sal de hierro divalente [8].



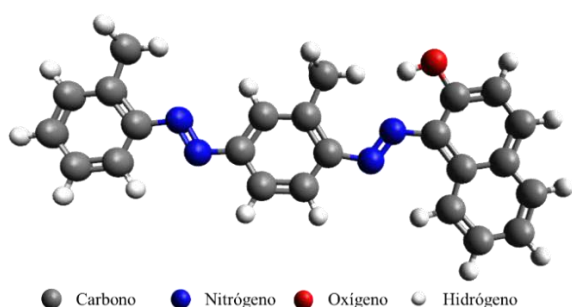
La principal limitación para el tratamiento de las aguas residuales oleosas es la baja superficie de contacto entre las fases acuosa y oleosa y, por tanto, la accesibilidad de las especies oxidantes al contaminante, de modo que las propiedades del catalizador y su reparto entre ambas fases son determinantes para el funcionamiento del sistema.

En este trabajo se ha investigado la aplicación de procesos tipo Fenton, homogéneo y heterogéneo, para el tratamiento de sistemas bifásicos agua-ciclohexano, con el fin de simular aguas oleosas. Se han seleccionado cuatro catalizadores basados en hierro de distinta naturaleza, a fin de estudiar su distribución entre la fase acuosa, la oleosa y la interfase; así como el efecto que su coeficiente de reparto pudiera tener en la velocidad del tratamiento de oxidación. Así, se ha utilizado el proceso Fenton homogéneo clásico, en el que el hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) se encuentra disuelto en el agua y el proceso Fenton homogéneo orgánico, en el que el complejo de hierro ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) es soluble en la fase orgánica e insoluble en agua. Asimismo, se han utilizado dos catalizadores sólidos con propiedades magnéticas, uno de hierro soportado sobre carbón activo, de carácter lipofílico (con alta afinidad por la fase orgánica), y magnetita natural, de carácter hidrofílico (con mayor afinidad por la fase acuosa). Un requisito fundamental para los catalizadores empleados en el proceso Fenton es su capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, para evaluar la eficacia de estos sistemas catalíticos se estudió, en primer lugar, la descomposición catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Posteriormente, los sistemas más efectivos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fueron utilizados en la eliminación del colorante lipofílico Sudán IV.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiales

El colorante Sudán IV (95%) fue proporcionado por Fischer Scientific. Su estructura molecular se recoge en la Figura 1. El ciclohexano (99.5%), la disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), el complejo acetilacetato de hierro (III) (97%), el ácido nítrico (65%) y el oxisulfato de titanio (>99%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. La sal de nitrato de hierro (III) noahidratado (98%) fue adquirida en Panreac.



**Figura 1.** Estructura molecular del colorante Sudán IV.

Los dos catalizadores sólidos utilizados en este trabajo presentaron propiedades magnéticas, pudiendo ser fácilmente separados de la fase líquida mediante un imán. Se trata de un catalizador de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/AC), cuyo procedimiento de preparación se recoge en un trabajo previo [9], y de un mineral de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), suministrado por Marphil S.L. La Tabla 1 muestra las principales propiedades de dichos catalizadores (área BET y contenido en hierro).

**Tabla 1.** Caracterización de los catalizadores sólidos.

Catalizador	Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Fe (% peso)
Fe/AC	924	3,9
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	7,5	73

## 2.2. Procedimiento experimental

Los experimentos realizados en este estudio se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 100 mL (500 rpm). El volumen de reacción se estableció en 60 mL (50 mL de la fase oleosa (ciclohexano) y 10 mL de la fase acuosa (agua desionizada)). En todos los ensayos, el pH inicial de la fase acuosa se fijó en 3 ( $\text{HNO}_3$  1 M) y se operó a 50 °C.

Los experimentos de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (240 min) se llevaron a cabo utilizando una concentración inicial de este reactivo de 700  $\text{mg L}^{-1}$  en la fase acuosa. La concentración de catalizador en los sistemas homogéneos ( $\text{Fe}^{3+}$ , denominados en el presente trabajo como  $\text{Fe}_{\text{aq}}$  y  $\text{Fe}_{\text{org}}$  las sales de hierro disueltas en la fase acuosa y orgánica, respectivamente) fue de 50  $\text{mg L}^{-1}$ , mientras que en los sistemas heterogéneos la concentración de catalizador fue de 1  $\text{g L}^{-1}$ . Por su parte, los ensayos de oxidación del Sudán IV (24 h) se realizaron

empleando una concentración inicial del contaminante de 600  $\text{mg L}^{-1}$  en la fase oleosa y la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necesaria para su completa mineralización (lo que equivale a una concentración de 30  $\text{g L}^{-1}$  en la fase acuosa). En este caso, se analizó el efecto de la concentración inicial de hierro en el rango de 10 a 50  $\text{mg L}^{-1}$ .

La eliminación de Sudán IV se siguió mediante el análisis colorimétrico de la fase oleosa a una longitud de onda de 510 nm. Por su parte, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la fase acuosa se determinó mediante el método colorimétrico del oxisulfato de titanio [10].

## 3. Resultados y discusión

La efectividad de los sistemas catalíticos propuestos se evaluó en primer lugar en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pues esta reacción es requisito indispensable para la potencial aplicación de los mismos en el tratamiento de este tipo de aguas residuales. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionaron los catalizadores más eficaces y se estudió su aplicación en la oxidación del colorante Sudán IV.

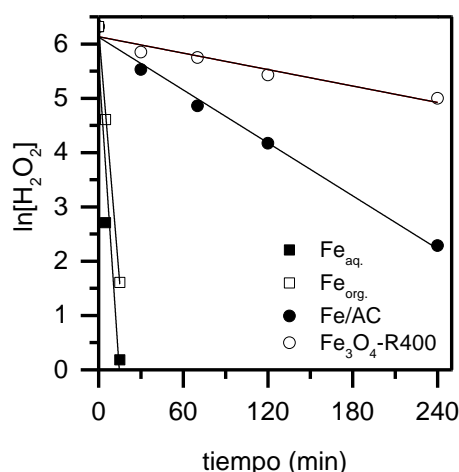
### 3.1. Descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$

En la Figura 2 se muestra la imagen de los catalizadores una vez introducidos en el sistema bifásico agua-ciclohexano. Como se puede observar, en el sistema homogéneo clásico ( $\text{Fe}_{\text{aq}}$ ), el hierro se solubilizó completamente en la fase acuosa, mientras que en el sistema homogéneo orgánico ( $\text{Fe}_{\text{org}}$ ), el hierro se localizó en la fase oleosa. Por su parte, el catalizador Fe/AC mostró una gran afinidad por la fase orgánica, mientras que el mineral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se distribuyó de manera más uniforme entre ambas fases, con especial presencia en la interfase. De este modo, es posible evaluar cómo afecta el coeficiente de reparto de un catalizador entre ambas fases en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 2.** Imagen de la distribución de los catalizadores objeto de estudio en el sistema bifásico ciclohexano-agua.

La Figura 3 recoge los resultados obtenidos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los cuatro sistemas catalíticos estudiados. La evolución de la concentración de oxidante se ajustó de manera adecuada a una ecuación cinética de primer orden ( $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  vs. tiempo). Las constantes cinéticas aparentes obtenidas fueron  $38.7 \times 10^{-2}$ ,  $31.2 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $0.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  con los catalizadores  $\text{Fe}_{\text{aq.}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{org.}}$ ,  $\text{Fe}/\text{AC}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Todos los sistemas resultaron activos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por tanto, podrían potencialmente catalizar la oxidación de contaminantes orgánicos en el sistema agua-ciclohexano. No obstante, es evidente que el empleo de catalizadores homogéneos dio lugar a velocidades de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  significativamente superiores a las obtenidas con los sistemas heterogéneos (constantes cinéticas entre 20 y 75 veces mayores). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en sistemas monofásicos acuosos, donde los catalizadores homogéneos dan lugar a velocidades de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  considerablemente más elevadas [11].



**Figura 3.** Descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los sistemas catalíticos estudiados ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_0 = 3$ ;  $50^\circ\text{C}$ ).

La actividad del mineral de magnetita en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es muy similar a la previamente reportada en sistemas acuosos [10]. Por lo tanto, la presencia de ciclohexano en el sistema no conduce a una disminución significativa de la actividad catalítica del sólido. Este hecho puede relacionarse con las propiedades del mineral, que permiten que se reparta de manera homogénea entre ambas fases (acuosa y oleosa), con especial presencia en la interfase. Así, se espera que promueva la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la interfase, de modo que los radicales formados se

generen en la misma y puedan potencialmente oxidar los contaminantes contenidos en la fase oleosa próximos a la interfase. Sin embargo, la constante cinética obtenida para este material resultó ser la menor de los materiales estudiados. Por otro lado, la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el catalizador  $\text{Fe}/\text{AC}$  fue significativamente inferior a la obtenida con este material en ausencia de ciclohexano ( $k = 6.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). La mayor afinidad de este sólido por el ciclohexano que por el agua hizo que éste se localizara preferentemente en la fase orgánica. La interacción del ciclohexano con los centros activos del catalizador dio lugar a una disminución de los centros disponibles para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , disminuyendo así su capacidad catalítica.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los catalizadores homogéneos, mucho más activos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fueron seleccionados para continuar el estudio.

### 3.2. Oxidación de Sudán IV

En la Figura 4 se muestra una imagen del sistema bifásico ciclohexano-agua conteniendo el colorante Sudán IV. Como se puede apreciar, dado su carácter marcadamente lipofílico, el colorante se localizó únicamente en la fase orgánica. Por tanto, este sistema representa un modelo ideal para estudiar la oxidación de contaminantes orgánicos presentes en la fase lipídica de aguas residuales oleosas.

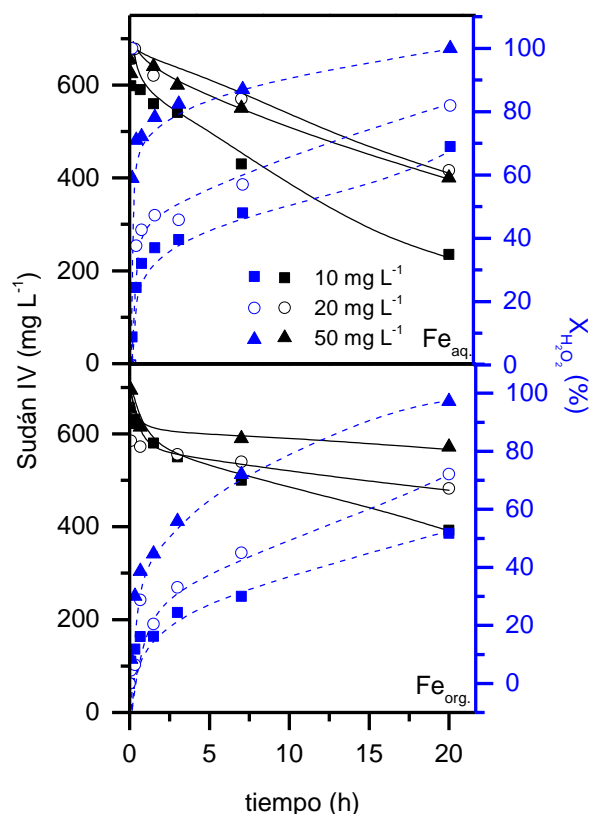


**Figura 4.** Imagen del sistema bifásico ciclohexano-agua conteniendo el colorante Sudán IV.

La Figura 5 recoge los resultados obtenidos (evolución de la concentración de contaminante y conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el tiempo de reacción) en la oxidación de Sudán IV empleando los sistemas seleccionados: Fenton homogéneo clásico y Fenton homogéneo orgánico con diferentes concentraciones de catalizador. Ambos sistemas resultaron efectivos en la oxidación del colorante, alcanzándose conversiones del mismo de hasta un

70% y 50% con los sistemas clásico y orgánico, respectivamente, a las 24 h de reacción. En ambos procesos, una menor concentración de hierro dio lugar a mayores rendimientos en la eliminación del colorante. Esto se relaciona con una menor velocidad en la descomposición del  $H_2O_2$  y, por tanto, una mayor eficiencia en el consumo de este reactivo. Así, se obtuvieron eficiencias de 21.9, 10.7 y 8.6  $mg_{Sudán\ IV} g_{H_2O_2\ descompuesta}^{-1}$  con concentraciones de Fe de 10, 20 y 50  $mg\ L^{-1}$ , respectivamente (calculado para tiempo final de reacción), en el proceso Fenton homogéneo clásico. Y eficiencias de 18.3, 8.7 y 3.11  $mg_{Sudán\ IV} g_{H_2O_2\ descompuesta}^{-1}$  con concentraciones de Fe de 10, 20 y 50  $mg\ L^{-1}$ , respectivamente, en el proceso Fenton homogéneo orgánico.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el proceso Fenton es un buen tratamiento para sistemas bifásicos. En este sentido, que el catalizador esté en la fase acuosa o en la fase orgánica parece no ser el factor decisivo, puesto que se consiguen similares rendimientos con ambos tipos de catalizadores. Sin embargo, optimizar la concentración de catalizador en el sistema es fundamental de cara a su potencial aplicación, por lo que nuevos experimentos se están llevando a cabo en este sentido. Asimismo, se están desarrollando nuevos catalizadores homogéneos basados en líquidos iónicos con el objetivo de controlar sus propiedades hidrofóbicas para modular su actividad en la descomposición de  $H_2O_2$  y mejorar así, el rendimiento de la reacción de oxidación.



**Figura 5.** Oxidación de Sudán IV mediante los procesos Fenton homogéneo acuoso y orgánico (conversión de peróxido de hidrógeno en azul y concentración de Sudán IV en negro). Condiciones experimentales:  $[Sudán\ IV]_0 = 600\ mg\ L^{-1}$ ;  $[H_2O_2]_0 = 30\ g\ L^{-1}$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $50\ ^\circ C$ .

#### 4. Conclusiones

Los procesos Fenton homogéneo y heterogéneo permiten descomponer el peróxido de hidrógeno en sistemas bifásicos agua-ciclohexano y, por tanto, constituyen alternativas potencialmente viables para el tratamiento de aguas residuales oleosas. Los procesos homogéneos han dado lugar a mayores velocidades de descomposición de  $H_2O_2$  que los heterogéneos, y han mostrado ser efectivos en la eliminación del refractario colorante Sudán IV.

Este estudio preliminar abre la puerta al desarrollo de nuevos catalizadores homogéneos para su utilización en la oxidación de contaminantes orgánicos lipofílicos presentes en sistemas bifásicos.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto CTM2016-76454-R, así como a la ayuda recibida

de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del proyecto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, (NORTE-01-0145-FEDER-000006). Macarena Munoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648).

## 6. Referencias

- [1] Y. Yang, H. Wang, J. Li, B. He, T. Wang, S. Liao, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 6815.
- [2] F. Calbiani, M. Careri, L. Elviri, A. Mangia, L. Pistara, I. Zagnoni, *Journal of Chromatography A*, 1042 (2004) 123.
- [3] S.S. Abu-Alrub, M.W. Amer, S.A. Alkahtani, *Journal of Advances in Chemistry*, 10 (2014) 3291.
- [4] X. Sun, H. Ou, C. Miao, L. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 373.
- [5] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, E. Lorençon, J.D. Ardisson, L. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis A: General*, 456 (2013) 126.
- [6] R.B. Pachwarya, R.C. Meena, *Energy Sources Part A*, 33 (2011) 1660.
- [7] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez. *Water Research* 36 (2002) 1034.
- [8] H.J.H. Fenton. *Journal of Chemistry Society* 65 (1984) 899.
- [9] M. Munoz, C.M. Domínguez, Z.M. de Pedro, A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2016) 2882.
- [10] G.M. Eisenberg, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 15 (1943) 327.
- [11] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 646.