

ABSTRACT

Catalytic decomposition of hydrogen peroxide to generate hydroxyl (HO^\bullet) and hydroperoxyl (HOO^\bullet) radicals is a well-known process (CWPO) for wastewater treatment. Nowadays, the research is focused on the intensification of this technology, aiming to reach higher reaction rates and efficiencies to treat polluted effluents. Against the general belief that H_2O_2 thermal decomposition towards water and oxygen prevails over the catalytic redox cycle of CWPO, previous research within our group demonstrated that increasing the temperature (T : 90-130°C), the HO_x^\bullet generation rate was greatly enhanced. Moreover, these radicals were efficiently employed, reacting at a higher rate with the pollutants than between themselves. Hence, the auto-scavenging reactions were minimized, favoring the oxidation process with high Total Organic Carbon (TOC) and H_2O_2 conversions.

Based in these results, this doctoral Thesis explores the use of various heating techniques, comparing the traditional conduction/convection mechanism with a different heating system based in the dipolar rotation caused by microwaves (MW). Besides a quick and homogeneous heating, MW can generate local overheated regions, also known as hot spots, that may favor the H_2O_2 decomposition and pollutant degradation, achieving a further intensification of CWPO.

The first work of this Thesis, published in Applied Catalysis B, explores the application of microwaves with a double aim, to intensify the CWPO process by increasing the temperature but also to analyze the interaction of MW with Fe catalysts supported onto alumina ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) and activated carbon (Fe/AC). CWPO runs at 120°C were performed with and without MW to study the heating rate and oxidation mechanism. We found significant differences in the H_2O_2 decomposition rate and mineralization degree between the traditional and MW-assisted systems, as may be seen in Figure 3.1.

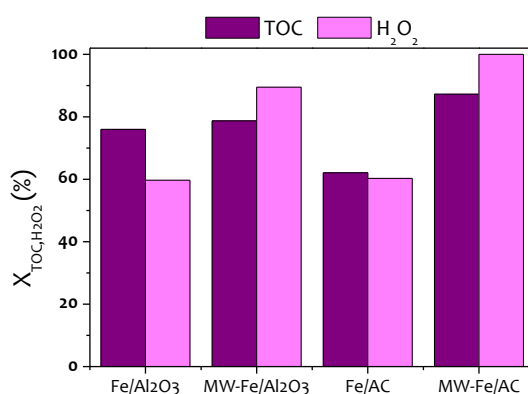


Figure 3.1. Comparison between Fe/AC and $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in CWPO and MW-CWPO of phenol. $C_{\text{Phenol},0}$: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{Catalyst} : 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$: 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T : 120°C, pH_0 :3, t :60 min

H_2O_2 decomposition rate increased for both MW systems due to the MW-mediated H_2O_2 homolytic rupture in conjunction with the H_2O_2 redox catalytic decomposition. In these conditions, a very high TOC conversion was observed, faster than conventional thermal CWPO. This effect depends strongly on the type of catalyst employed. When using Al_2O_3 as support, there was a minimal difference between the CWPO and the MW-CWPO processes. On the other hand, MW radiation greatly boosted the Fe/AC activity, increasing TOC removal around 25% in relation to the non-assisted process. This

was ascribed to the action of **hot spots** generated on the surface of AC, which is a **MW absorber**. The mechanisms for H_2O_2 decomposition are outlined in Figure 3.2, in which the green arrows correspond to the CWPO redox cycle and the pink arrows to the MW-mediated reactions.

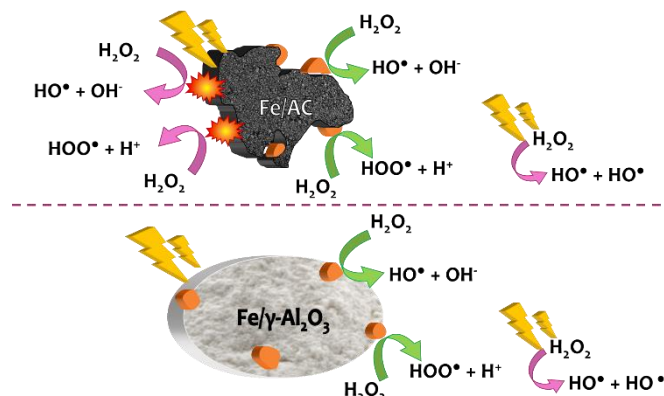


Figure 3.2. H_2O_2 decomposition over Fe/AC and $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in MW-CWPO.

Based on these results, the degradation pathway for phenol was also analyzed, also finding a great impact of MW radiation. In the MW- Fe/AC process, the aromatic ring opening was very fast. This favored a lower generation of condensation byproducts (CBP) and their complete elimination from the aqueous phase. These CBP are unidentified oligomeric compounds, reported by several authors in phenol and other aromatics oxidation. The results for $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ were very different. In this case, we observed a very high formation of condensed byproducts, along with a change in the catalyst color. Thus, hot spot formation on the catalyst surface seems to have an important contribution to CBP breakdown, resulting in two degradation pathways depending on the catalytic support, as shown in Figure 3.3.

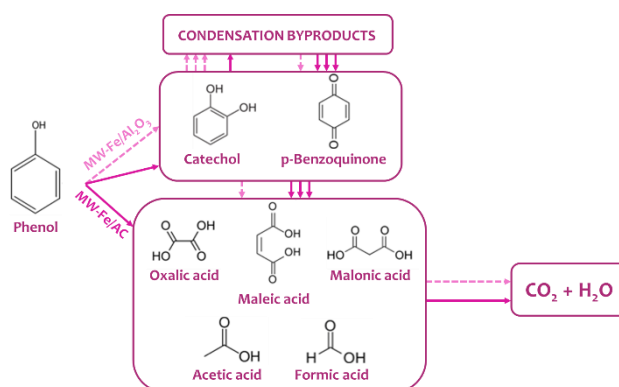


Figure 3.3. Phenol degradation pathway for MW- $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and MW- Fe/AC

In order to obtain more information on hot spot formation, we performed new MW experiments, comparing the previous results with a no-catalyst run (MW- H_2O_2) and the bare supports as catalysts (Figure 3.4). We could observe that there is practically no difference between the MW- H_2O_2 and MW- Al_2O_3 experiments. This seemed logical, as alumina is a **MW transparent** material. Furthermore, AC presented a similar activity to Fe/AC under MW radiation, with complete H_2O_2 decomposition and a superior TOC conversion than $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

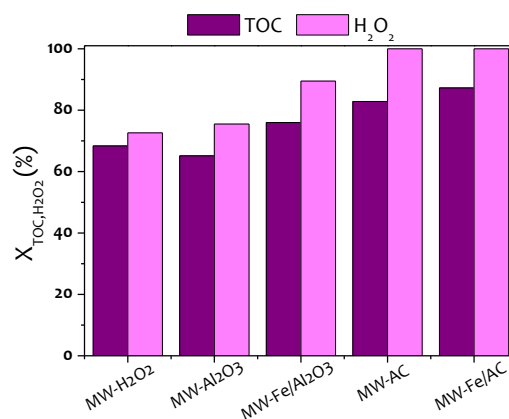


Figure 3.4. MW-CWPO in absence of catalyst (MW-H₂O₂), with bare supports and Fe catalysts.

As main conclusion, we observed that the dielectric properties of the catalyst play a key role in the MW-CWPO process, presenting MW absorbers a greater activity towards phenol mineralization. The full published article is included in Appendix 5.1.

After studying the hot spot generation on the AC surface and its effect on H₂O₂ decomposition and degradation pathway of aromatic compounds, we realized that this MW-assisted technology was the perfect set-up to work on metal-free catalysis using carbon materials. Therefore, we optimized the operating conditions of the **MW-AC process** (pH, temperature, catalyst load and reaction time) and started a new work using synthetic wastewaters containing benzene (B), toluene (T), o-xylene (X) or naphthalene (N) as representative pollutants from the petrochemical industry. This led to the second article of this Thesis, published in the Environmental Science and Pollution Research as part of a special issue from the 2nd Summer School of the European PhD School on AOPs.

In the selected operating conditions, complete pollutant removal was achieved in 15 minutes. Nonetheless, the quick BTXN and TOC initial decay signaled the presence of two steps in the reaction. First, there is a rapid pollutant adsorption onto AC followed by its oxidation by MW-CWPO. H₂O₂ evolution followed a similar trend, with a noticeable decomposition slowdown after 3 min. However, TOC removal was significantly faster than the H₂O₂ consumption, as may be seen in Figure 3.5. Working at the stoichiometric dose of H₂O₂, the ideal behavior of the system would follow the diagonal, in which each fraction of decomposed H₂O₂ would efficiently mineralize the same fraction of TOC. Our experiments were way above this situation, confirming the high contribution of contaminant or intermediates adsorption onto the catalyst.

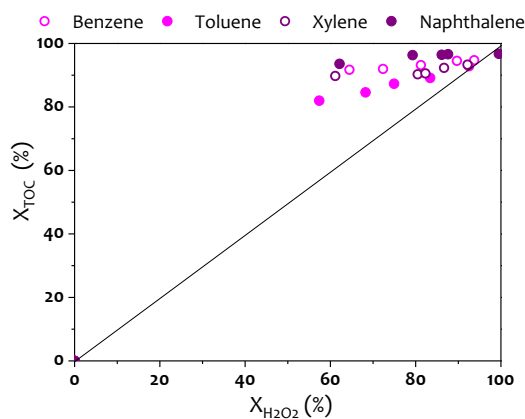


Figure 3.5. H_2O_2 efficiency in MW-CWPO of BTNX. $C_{B,T,X,O}$: $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{N,O}$: $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{AC} : $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{H_2O_2,O}$: stoichiometric, pH_0 : 3, t_r : 15 min.

Intermediates analyses only showed short chain acids and traces of phenol in the case of benzene oxidation, but no other aromatic intermediates or CBP were detected in the aqueous phase. Thus, we believe that these species may remain adsorbed onto the AC and were not be fully oxidized in the selected operating conditions.

TGA analyses of the AC after reaction confirmed our theory and allowed us to perform an estimation on the carbon balance, as depicted in Figure 3.6. This carbon balance has been performed assuming a similar carbon content in the adsorbed species (aromatics and CBP) in relation to the starting pollutants. The results are given as C in gas phase (CO_2), C adsorbed on AC and C in the liquid phase (TOC). The mineralization degree of the starting pollutant varies from 70% in the case of B to only 30% for N.

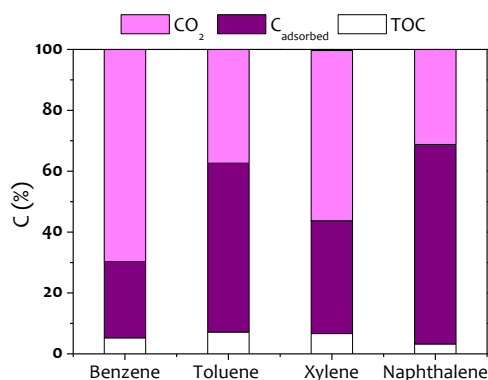


Figure 3.6. Carbon balance after 15 min.

To sum things up, the results showed that despite having a total benzene, toluene, xylene and naphthalene removal from the aqueous phase, an important fraction of the pollutants and reaction intermediates remained **adsorbed onto the AC**, following the reaction a two-step mechanism with an initial adsorption followed by H_2O_2 catalyzed oxidation, as shown in Figure 3.7. This article on aromatic hydrocarbons oxidation can be found in Appendix 5.2.

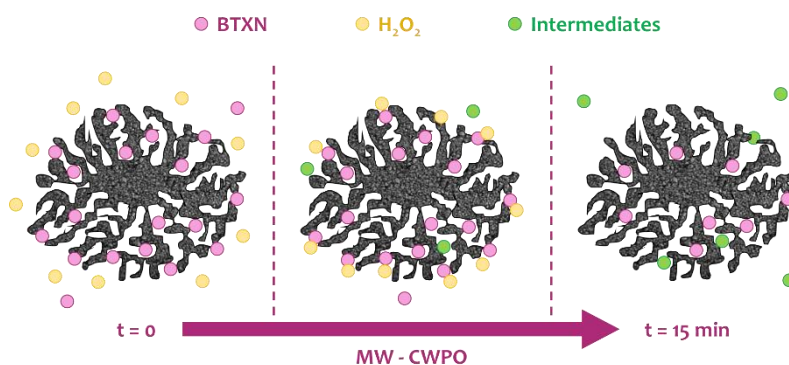


Figure 3.7. MW-CWPO reaction mechanism for BTXN working at: $C_{B,T,X,0}$: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{N,0}$: $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{AC} : $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{H_2O_2,0}$: stoichiometric, pH_0 : 3, t_r : 15 min.

In the third work, we focused our attention on the effect of the carbon nature in the catalytic process. For this purpose, different carbon materials were selected: activated carbons (AC), graphites (G), carbon blacks (CB) and silicon carbide (SiC). All of them were tested in phenol degradation. Mineralization degree and H_2O_2 decomposition for these materials can be found in Figure 3.8. Analyzing the results, we could corroborate that carbon materials are active in MW-CWPO, thanks to both their MW-absorbing and redox properties, generating HO_x^* at a high rate. Nonetheless, the activity of carbon blacks was very limited in relation to other materials. Moreover, we observed that the surface chemistry plays an essential role in phenol degradation, especially for graphite, augmenting the mineralization and H_2O_2 decomposition twofold when using a **graphite (G-S)**, which presents an acid behavior.

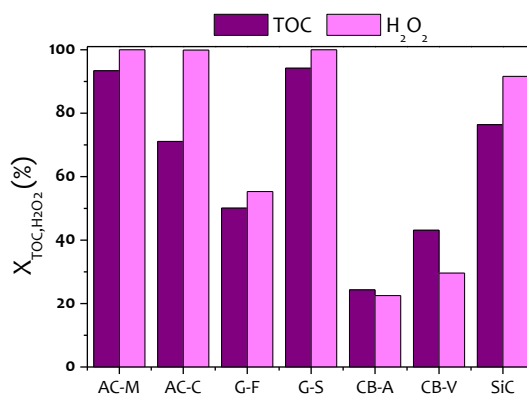


Figure 3.8. Activity of carbon materials in MW-CWPO of phenol. $C_{Phenol,0}$: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{Catalyst}$: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{H_2O_2,0}$: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T : 120°C , pH_0 : 3, t : 60 min

The most active materials (AC-M and G-S) were used in 5 consecutive cycles in order to test their stability. TOC removal results are shown in Figure 3.9. As may be seen, **G-S maintained its activity**, with TOC removal above 90% for all runs. On the contrary, AC-M suffered a progressive deactivation due to the loss of its textural properties.

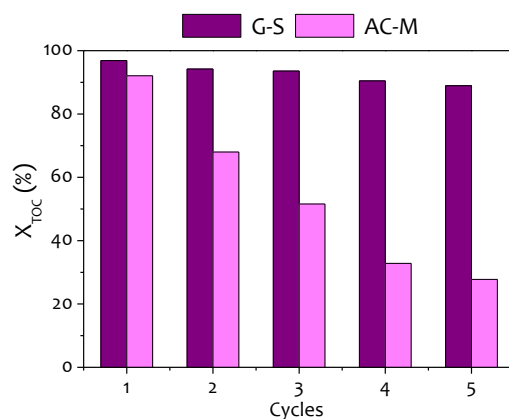


Figure 3.9. G-S and AC-M stability upon 5 cycles of MW-CWPO.

This different behavior between catalysts was related to their structure and, especially to the effect of hot spots. AC is a porous material, when hot spots are generated inside the micropores, confined vapor is generated. Pressure builds up in these points and the catalysts crumbles in the so-called **popcorn effect**. This micro-explosion collapses the catalyst structure and results in a progressive catalyst deactivation, transforming AC into a very fine powder, difficult to separate from the treated effluent. On the other hand, graphite, which is a layered ordered material, can dissipate the heat generated in the hot spots more easily, maintaining its structure and catalytic activity intact. These phenomena are outlined in Figure 3.10.

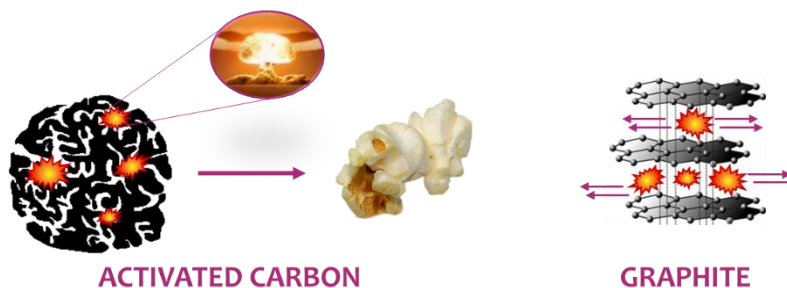


Figure 3.10. Hot-spot formation and catalysts structure.

Results for activity and stability of carbon materials in MW-CWPO were published in the Separation and Purification Technology journal, as the third work of this Thesis, which can be found in Appendix 5.3.

Once obtained an active and stable catalyst, we could propose a MW-intensified CWPO process, but first we had to launch an economical study in order to optimize the MW radiation usage. This was the aim of the fourth work included in this doctoral Thesis, in which we compared the usual operating modes found in literature, fixed MW power and fixed temperature. The latter, which was the one employed in our previous studies, means that we set the MW to heat our samples from room temperature to 120°C in 90 seconds, concentrating the MW radiation at 1800 W in that short period of time. Afterwards the reactor is radiated to maintain the temperature, but at a much lower power. The MW-CWPO process is efficient because of hot spot formation and hot spots are related to MW radiation. Thus, it seemed we were not taking full advantage of MW radiation working at controlled

temperature. In order to test this theory and aiming to optimize the energy consumption, we set up different runs working at fixed temperature, fixed continuous MW power and fixed pulsed MW power. Results are collected in Figure 3.11.

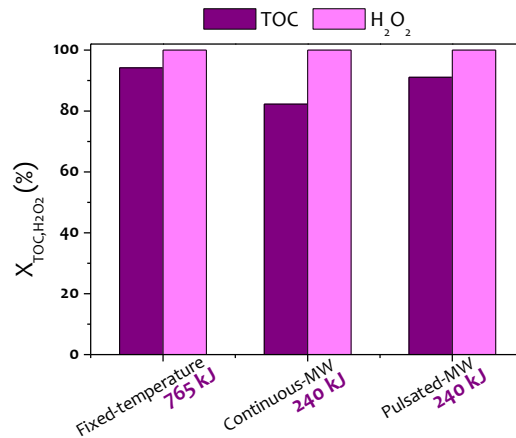


Figure 3.11. Radiation influence on MW-CWPO.

$C_{\text{Phenol},0}$: 100 mg·L⁻¹, C_{G-S} : 500 mg·L⁻¹, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$: 500 mg·L⁻¹, pH₀:3.

We could observe that the radiation mode also plays a key role in MW-CWPO. **MW pulsation** reached a higher mineralization degree and better H₂O₂ exploitation than the continuous MW thanks to the relaxation periods, where the heat generated by the hot spots could be dissipated.

Analyzing the system's requirements, **energy consumption was reduced to one third** in relation to the controlled-temperature run. Additionally, the energy consumption per TOC mass at the end of reaction (EC_{TOC}) was significantly lower compared to other intensified AOPs, as depicted in Figure 3.12. Thus, MW-CWPO is a feasible cost-efficient alternative.

In this work we also studied the kinetic model, finding that it follows a pseudo-second order for TOC and a pseudo-first order in the case of H₂O₂. Activation energy for both reactions, H₂O₂ decomposition and TOC removal, were calculated. $E_{A, \text{TOC}}$ was significantly lower than that reported in literature for phenol degradation by CWPO. On the other hand, $E_{A, \text{H}_2\text{O}_2}$ presented similar values than those previously reported. Thus, hot spot formation has a greater influence on organic pollutants depletion rather than H₂O₂ decomposition. The full article, published in the Separation and Purification Technology journal, is included in Appendix 5.4.

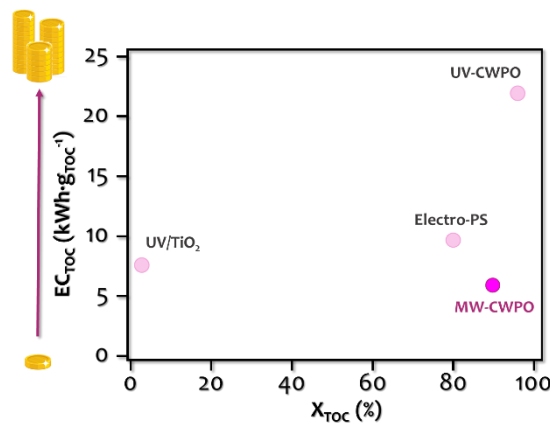


Figure 3.12. Cost-efficiency relation for different intensified AOPs.

In short, this dissertation shows that the use of MW substantially improves the well-known CWPO process in which H_2O_2 is used as HO_x^\bullet promoter. MW-absorption can generate hot spots on the surface of carbon materials. When these are of graphitic nature, the heat excess produced in these areas can be dissipated without losing their mechanical properties. Furthermore, the nature of its surface plays an important role, similar to that of hot spots formation. Finally, the operation mode concerning MW-radiation has also a major impact on the promotion of hot spots and, therefore, on the catalytic activity.

RESUMEN

La descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo (HO^\bullet) e hidroperoxilo (HOO^\bullet) es un proceso conocido (CWPO) para el tratamiento de aguas residuales. Actualmente la investigación se centra en la intensificación de esta tecnología, con el fin de alcanzar un aumento en la velocidad de reacción y en su rendimiento para tratar efluentes contaminados. Tradicionalmente se ha venido pensando que el aumento de la temperatura en este tipo de procesos favorece la descomposición térmica del H_2O_2 en agua y oxígeno. Sin embargo, trabajos previos del grupo de investigación han demostrado que el aumento de la temperatura entre 90-130°C conlleva un aumento en la velocidad de producción de radicales HO_x^\bullet . Se puso de manifiesto la eficiencia de este tipo de intensificación, ya que los radicales reaccionan más rápido con los contaminantes que entre ellos, minimizando las reacciones de autosecuestro, favoreciendo el proceso de oxidación y, por lo tanto, el tratamiento del agua.

En base a estos resultados, la presente Tesis doctoral estudia el uso de diferentes técnicas de calentamiento, comparando el sistema tradicional basado en mecanismos de conducción/convección con un nuevo sistema basado en la rotación de dipolos por acción de microondas (MW). Además de un calentamiento rápido y homogéneo, los MW pueden dar lugar a regiones localizadas de sobrecalentamiento, también conocidas como puntos calientes, que pueden favorecer la descomposición del peróxido y la degradación de contaminantes, logrando una intensificación adicional del proceso CWPO.

El primer trabajo de esta Tesis, publicado en *Applied Catalysis B*, estudia la aplicación de microondas con un doble propósito, intensificar el proceso CWPO mediante el aumento de la temperatura y analizar la interacción de las MW con catalizadores de Fe soportados en alúmina (Fe/Al_2O_3) y sobre carbón activado (Fe/CA). Estos experimentos se hicieron a temperatura constante (120°C) con y sin microondas (MW), para estudiar la velocidad de calentamiento y el mecanismo de oxidación. Encontramos diferencias significativas en el consumo de H_2O_2 y el grado de mineralización entre el proceso tradicional y el asistido por MW, como se puede observar en la Figura 3.1.

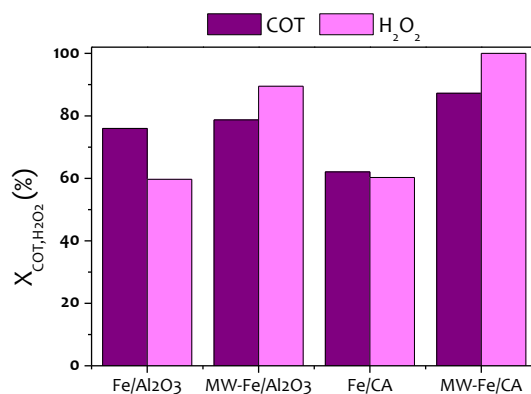


Figura 3.1. Comparativa entre Fe/CA y Fe/Al₂O₃ en CWPO y MW-CWPO de fenol. $C_{\text{Fenol},0}: 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Catalizador}}: 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}: 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T: 120^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0: 3$, $t: 60 \text{ min}$

La velocidad de descomposición de H₂O₂ aumentó significativamente en ambos sistemas. Esto se debe a que, además del ciclo redox de descomposición de peróxido del CWPO, se produce la ruptura homolítica del H₂O₂ por acción de las microondas. En estas condiciones se alcanzó una alta conversión del Carbono Orgánico Total (COT), más rápida que la del proceso CWPO convencional. Este efecto se ve fuertemente influenciado por el tipo de catalizador utilizado. Cuando se empleó Al₂O₃ como soporte, la diferencia entre los procesos CWPO y MW-CWPO fue mínima. Sin embargo, la radiación MW potenció notablemente la actividad del Fe/AC, aumentando el grado de mineralización en torno a un 25% en relación al proceso no irradiado. Esto se debe al efecto de los **puntos calientes** generados en la superficie del CA, que es un material **absorbedor de MW**. Los mecanismos descritos para descomposición de H₂O₂ con ambos catalizadores está esquematizado en la Figura 3.2, en la que las flechas verdes corresponden al ciclo redox del CWPO y las flechas rosas a las reacciones mediadas por MW.

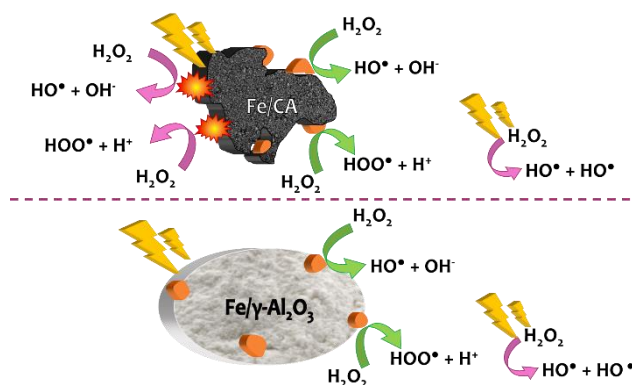


Figura 3.2. Descomposición de H₂O₂ sobre catalizadores Fe/CA y Fe/Al₂O₃ en MW-CWPO.

En base a estos resultados, también se analizó la ruta de degradación del fenol, encontrando una gran influencia de la radiación MW. En el proceso MW-Fe/CA, la apertura del anillo aromático fue muy rápida. Esto favorece una menor generación de subproductos de condensación (CBP) y su completa eliminación en fase acuosa. Estos CBP son oligómeros no identificados, descritos en bibliografía en la oxidación de fenol y otros compuestos aromáticos. Los resultados con Fe/Al₂O₃ fueron muy

diferentes. En este caso se observó una producción muy alta de CBP, además del cambio de color en el catalizador. Por tanto, la formación de puntos calientes en la superficie del catalizador parece tener una contribución importante en la degradación de los CBP. De esta forma, se describieron dos rutas de degradación en base al catalizador empleado, como se muestra en la Figura 3.3.

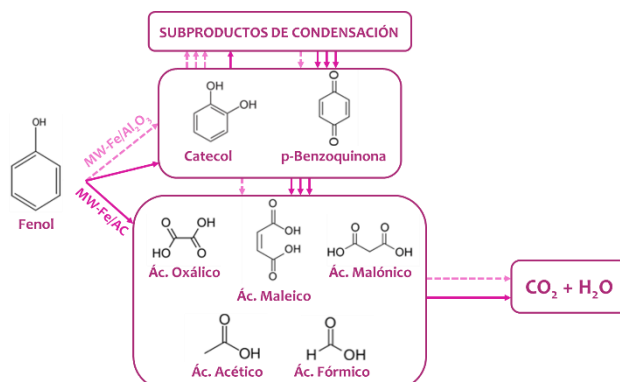


Figura 3.3. Ruta de degradación del fenol en los sistemas MW-Fe/Al₂O₃ y MW-Fe/AC.

Para obtener más información sobre la generación de puntos calientes, realizamos nuevos experimentos, comparando los resultados obtenidos con un ensayo en ausencia de catalizador (MW-H₂O₂) y los soportes por sí mismos, como se recoge en la Figura 3.4. Pudimos observar que prácticamente no había diferencia entre los procesos MW-H₂O₂ y MW-Al₂O₃. Esto parece lógico, ya que la alúmina es un **material transparente** a las microondas. Por otra parte, el CA presentó una actividad catalítica similar al Fe/CA bajo radiación MW, con una completa descomposición de H₂O₂ y una mineralización superior a la alcanzada con el catalizador Fe/Al₂O₃.

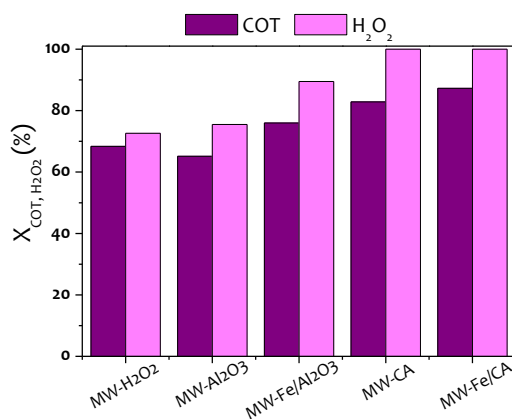


Figura 3.4. Proceso MW-CWPO en ausencia de catalizador (MW-H₂O₂) y con catalizadores con y sin Fe.

Como conclusión principal, observamos que las propiedades dieléctricas del catalizador tienen un rol clave en el proceso MW-CWPO, presentando los materiales absorbentes de MW una actividad significativamente mayor en la mineralización de fenol. El artículo completo se encuentra en el Apéndice 5.1. del presente documento.

Después de estudiar la generación de puntos calientes en la superficie del CA y su efecto en la descomposición de H₂O₂ y ruta de degradación de compuestos aromáticos, vimos la oportunidad de aplicar la tecnología MW con catalizadores libres de metales. Para ello optimizamos las condiciones de operación del **proceso MW-CA** (pH, temperatura, carga de catalizador y tiempo de reacción) y

empezamos un nuevo trabajo utilizando aguas sintéticas con benceno (B), tolueno (T), o-xileno (X) y naftaleno (N), como contaminantes representativos de la industria petroquímica. Esto llevó a la publicación del segundo artículo de la Tesis, publicado en la revista *Environmental Science and Pollution Research* como parte de un número especial derivado de la 2ª escuela de verano de la Escuela Europea de doctorado en AOPs.

En las condiciones de operación ensayadas, se alcanzó la completa eliminación de los contaminantes en 15 minutos. No obstante, la rápida caída inicial de BTXN y COT indicaba la presencia de dos etapas en la reacción. Primero se da una rápida adsorción de los contaminantes en la superficie del CA, seguida por su oxidación mediante MW-CWPO. La descomposición de H_2O_2 siguió una tendencia similar, con un descenso notable en la velocidad de reacción tras los primeros 3 minutos. No obstante, la eliminación de COT fue significativamente más rápida que el consumo de peróxido, como se puede apreciar en la Figura 3.5. Trabajando con la dosis estequiométrica de H_2O_2 para cada contaminante, el comportamiento ideal del sistema sería el marcado por la diagonal, en la que cada fracción de H_2O_2 consumido es empleada en la mineralización de la misma cantidad de COT. Nuestros experimentos se sitúan muy por encima de esta diagonal, confirmando una alta contribución de la adsorción del contaminante sobre el catalizador.

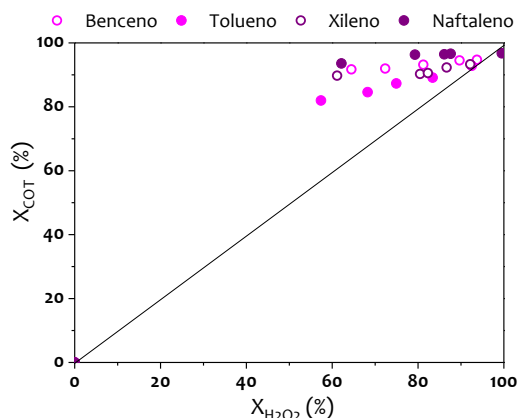


Figura 3.5. Eficiencia de consumo de H_2O_2 en MW-CWPO de BTXN. $C_{B,T,X,o}$: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{N,o}$: $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{CA} : $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{H_2O_2,o}$: estequiométrica, pH: 3, t_r : 15 min.

En el análisis de intermedios solo se detectaron ácidos de cadena corta y trazas de fenol en el caso de la oxidación de benceno. Sin embargo, no se detectaron otros compuestos aromáticos ni CBP en la fase acuosa. Por tanto, pensamos que estas especies quedaron retenidas sobre el catalizador y no fueron completamente oxidadas en las condiciones de operación ensayadas.

Análisis termogravimétricos (TGA) del catalizador después de reacción confirmaron esta teoría y nos permitieron estimar el balance de carbono, como se muestra en la Figura 3.6. Este balance de carbono se realizó asumiendo un contenido en C similar en las especies adsorbidas en relación con los contaminantes de partida. Los resultados se muestran como C en la fase gas (CO_2), C adsorbido en el CA y C en fase acuosa (COT). Se puede observar que el grado de mineralización varía en función del contaminante, desde el 70% para benceno, hasta tan solo un 30% en el caso del naftaleno.

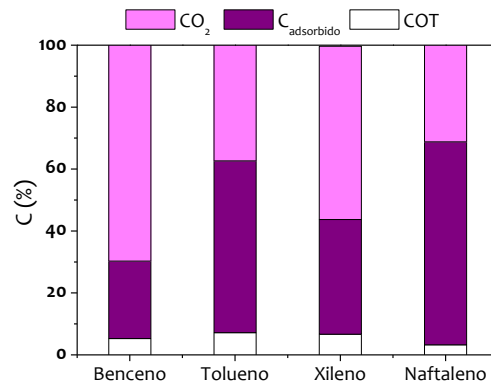


Figura 3.6. Balance de C tras 15 min.

En resumen, los resultados mostraron que, pese a lograr una completa eliminación de BTXN en la fase acuosa, una fracción importante de los mismos permanece **adsorbida en el CA**. La reacción sigue un mecanismo en dos etapas con una rápida adsorción inicial, seguida por la oxidación catalítica, tal y como se muestra de forma esquematizada en la Figura 3.7. El artículo completo sobre oxidación de hidrocarburos aromáticos mediante MW-CWPO se encuentra en el Apéndice 5.2 de la presente Tesis doctoral.

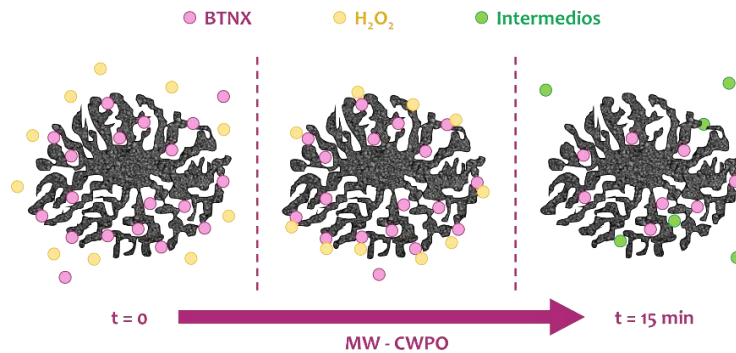


Figura 3.7. Mecanismo de reacción en MW-CWPO de BTXN α : $C_{B,T,X,0}$: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{N,0}$: $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{CA} : $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{H_2O_2,0}$: estequiométrica, pH_0 : 3, t_r : 15 min.

En el tercer trabajo, centramos nuestra atención en el efecto de la naturaleza de los materiales carbonosos en el proceso catalítico. Para ello, seleccionamos diferentes materiales: carbones activados (CA), grafitos (G), negros de humo (NH) y carburo de silicio (SiC). Todos ellos fueron probados en la degradación de fenol. La Figura 3.8. recoge los resultados de COT y H₂O₂, que confirman que los materiales carbonosos son activos en MW-CWPO, gracias a la combinación de sus propiedades de absorción de MW y sus propiedades redox, que permiten la generación de HO_x* a gran velocidad. No obstante, la actividad de los NH es muy limitada en comparación con el resto de materiales. Además, observamos que la química superficial tiene un papel muy importante en el proceso, especialmente en el caso del grafito, aumentando la actividad el doble cuando se emplea un **grafito** de carácter ácido, el **G-S**.

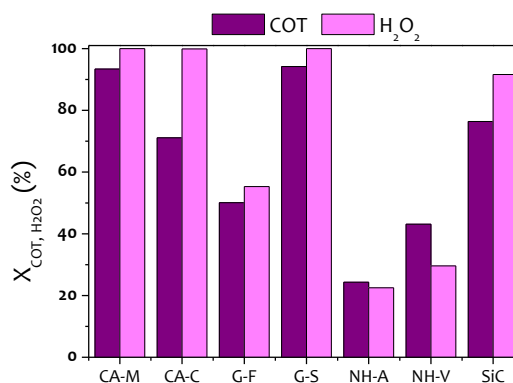


Figura 3.8. Actividad de materiales carbonosos en MW-CWPO de fenol.
 $C_{Fenol,0}$: 100 mg·L⁻¹, $C_{Catalizador}$: 500 mg·L⁻¹, $C_{H_2O_2,0}$: 500 mg·L⁻¹, T: 120°C, pH:3, t:60 min

Los materiales más activos (CA-M y G-S) fueron sometidos a 5 ciclos consecutivos de reacción para probar su estabilidad. La conversión de COT se muestra en la Figura 3.9. Como se puede observar, el G-S mantuvo su actividad, con una mineralización superior al 90% en todos los ensayos. Por el contrario, el CA-M sufrió una desactivación progresiva debido a la pérdida de sus propiedades texturales.

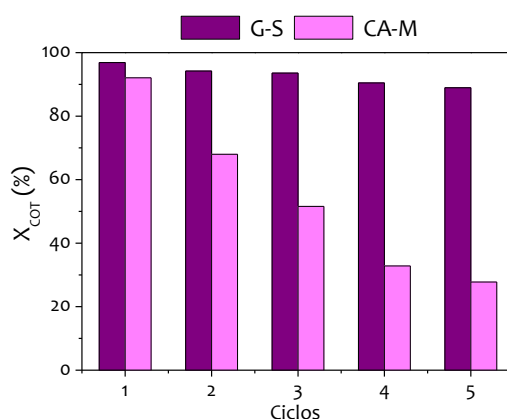


Figura 3.9. Estabilidad de G-S y CA-M en 5 ciclos consecutivos de MW-CWPO.

Este comportamiento tan dispar entre catalizadores fue relacionado con su estructura y, en especial, al efecto de los puntos calientes. El carbón activado es un material poroso. De esta forma, cuando se producen los puntos calientes en el interior de los microporos, se genera vapor confinado. En esos puntos la presión aumenta de forma local y el catalizador acaba desmoronándose en lo que hemos denominado **efecto palomita de maíz**. Estas micro explosiones colapsan la estructura del catalizador, lo que conlleva su desactivación progresiva, transformando el catalizador en un polvo difícil de separar del efluente tratado.

Por otra parte, el grafito es un material laminar y ordenado. Esta estructura permite disipar el calor generado en los puntos calientes con mayor facilidad, manteniendo el grafito su estructura y su actividad catalítica intactas. Estos fenómenos están detallados en la Figura 3.10.



Figura 3.10. Formación de puntos calientes y estructura de los catalizadores.

Los resultados del estudio de actividad y estabilidad de materiales carbonosos en MW-CWPO fueron publicados en la revista *Separation and Purification Technology*, como el tercer trabajo de esta Tesis, recogido en el Apéndice 5.3.

Tras obtener un catalizador activo y estable, ya podíamos proponer un proceso CWPO intensificado mediante microondas, pero antes teníamos que realizar un estudio económico con tal de optimizar el uso de las microondas. Este es el objetivo del cuarto trabajo de esta Tesis doctoral, en la que se comparan los diferentes métodos de operación posibles y descritos en bibliografía, potencia MW fija y temperatura fija. Este último, que es el empleado en los trabajos previos, implica programar el microondas para calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta 120°C en 90 segundos, concentrando la radiación MW a 1800W en ese corto período de tiempo. Después los reactores son irradiados para mantener la temperatura, pero a una potencia mucho menor. El proceso MW-CWPO es eficiente debido a la formación de puntos calientes y estos están relacionados con la radiación MW. Por tanto, parecía que no estábamos aprovechando al máximo el potencial de esta tecnología trabajando a temperatura fija. Para probar esta teoría y optimizar el consumo energético en el sistema, se llevaron a cabo diferentes experimentos trabajando a temperatura fija, potencia MW fija con radiación en continuo y potencia MW fija con radiación a pulsos. Los resultados se recogen en la Figura 3.11.

Pudimos observar que el modo de radiación también tiene un papel importante en el proceso MW-CWPO. Los **pulsos de MW** lograron una mayor mineralización y una mejor utilización del H_2O_2 que el uso de MW continuas. Esto se atribuye a la disipación del calor generado en los puntos calientes en los periodos de relajación del material.

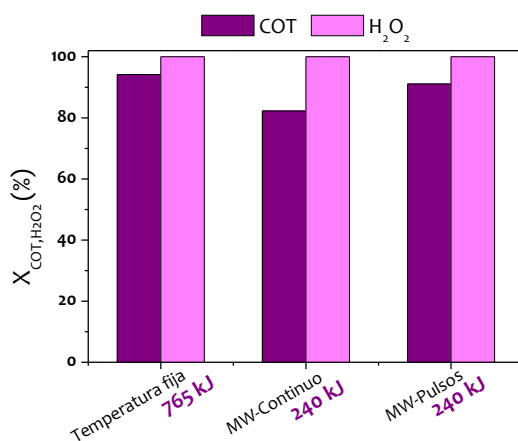


Figura 3.11. Influencia del modo de radiación en MW-CWPO.
 $C_{\text{Fenol},0}$: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{G.S.}}$: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}$: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH_0 : 3.

Analizando los requisitos del sistema, el consumo energético se redujo a un tercio con relación al experimento a temperatura controlada. Además, el consumo energético por masa de COT eliminada al final de la reacción (EC_{COT}) fue significativamente menor en comparación con otros procesos de oxidación avanzada intensificados, como se muestra en la Figura 3.12. Por tanto, el proceso MW-CWPO se presenta como una alternativa competitiva desde el punto de vista económico.

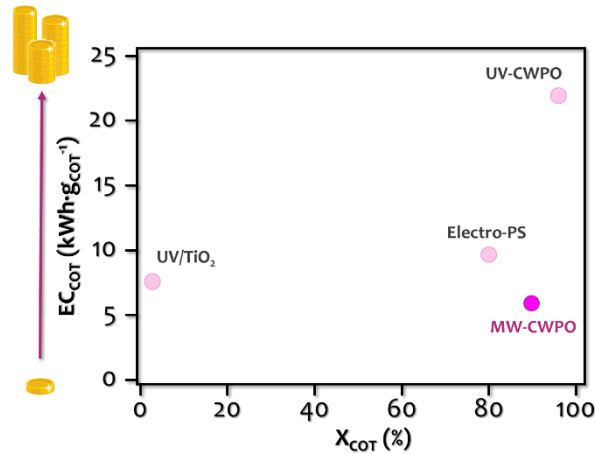


Figura 3.12. Relación coste-eficiencia de diversos AOP intensificados.

En este trabajo también se estudió el modelo cinético, encontrando que sigue un pseudo-segundo orden para el COT y un pseudo-primero orden en el caso del peróxido. También se calcularon las energías de activación E_A para ambas reacciones. La $E_{A, \text{COT}}$ fue significativamente menor que las reportadas en bibliografía para la oxidación de fenol. Sin embargo, la $E_{A, \text{H}_2\text{O}_2}$ presentaba valores similares a los previamente encontrados. Por tanto, la formación de puntos calientes tiene un impacto mayor en la degradación de contaminantes orgánicos que en la descomposición del H_2O_2 . El artículo completo, publicado en la revista *Separation and Purification Technology*, está recogido en el Apéndice 5.4.

En resumen, esta Tesis doctoral muestra que el uso de radiación microondas mejora substancialmente el conocido proceso CWPO, en el que se emplea H_2O_2 como promotor de HO_x^* . La absorción de MW puede generar puntos calientes en la superficie de materiales carbonosos. Cuando estos son de naturaleza grafitica, el calor generado en estas áreas puede ser disipado, manteniendo el catalizador sus propiedades. Además, la química superficial tiene un rol importante, tanto como la formación de puntos calientes. Finalmente, el modo de operación, en lo que concierne al procedimiento de irradiación también tiene un impacto importante en la formación de puntos calientes y, por tanto, en la actividad catalítica.