
Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias

Josu Sanz^{*,1}, José Ignacio Lombraña², Ana de Luis¹

¹Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU. ²Departamento de Ingeniería Química, UPV/EHU.

State of art in advanced oxidation application to industrial effluents: new developments and future trends

Estat de l'art en l'oxidació avançada d'efluents industrials: nous desenvolupaments i futures tendències

Recibido: 19 de abril de 2012; revisado: 26 de octubre de 2012; aceptado: 28 de noviembre de 2012

RESUMEN

Este artículo quiere enmarcar a las tecnologías de oxidación avanzada en el escenario presente y futuro del tratamiento de aguas. En una primera parte se describe la situación del agua a nivel mundial y la imperante necesidad de agua limpia y segura como condición necesaria para el desarrollo humano. En ese esfuerzo global las tecnologías de oxidación avanzada pueden contribuir en el tratamiento y mejora de la calidad de las aguas contaminadas, en especial de los efluentes industriales. En un segundo apartado se pasará a ahondar en las principales características de este tipo de tecnologías, para en un apartado final esbozar las principales tendencias y líneas de desarrollo actuales y futuras de la oxidación avanzada.

Palabras clave: Tratamiento de aguas, oxidación avanzada, efluentes industriales, estado del arte.

SUMMARY

This article aims to describe the role of advanced oxidation technologies in the present framework and forthcoming scenarios of the wastewater treatment. The first part describes the present situation of global water resources, related to the urgent necessity of clean and safe water as a compulsory condition to assess human development. Advanced oxidation technologies can contribute significantly to this global challenge, increasing water quality and developing new processes for water treatment, especially in the case of industrial wastewaters. The second part analyzes in a major extent the most significant characteristics of these technologies, pointing out in the final part the main trends and the present and future working frameworks.

Keywords: Waste-water treatment, advanced oxidation, industrial effluents, state of art.

RESUM

Aquest article vol emmarcar les tecnologies d'oxidació avançada en l'escenari present i futur del tractament d'aigües. En una primera part es descriu la situació de l'aigua a nivell mundial i la imperant necessitat d'aigua neta i segura com a condició necessària per al desenvolupament humà. En aquest esforç global les tecnologies d'oxidació avançada poden contribuir en el tractament i millora de la qualitat de les aigües contaminades, especialment dels efluents industrials. En un segon apartat es passarà a aprofundir en les principals característiques d'aquest tipus de tecnologies, per esbossar, en un apartat final, les principals tendències i línies de desenvolupament actuals i futures de l'oxidació avançada.

Paraules clau: Tractament d'aigües, oxidació avançada, efluents industrials, estat de l'art.

*Autor para la correspondencia: josu.sanz@ehu.es

1. PERSPECTIVA GLOBAL DEL AGUA, SU UTILIZACIÓN Y ESCENARIOS FUTUROS.

El agua es esencial para la vida, el desarrollo humano y el económico. Las causas de la actual crisis mundial en el acceso y la calidad del agua nada tienen que ver con una escasez física del recurso sino más bien con una conjunción de factores entre los que se destacan la pobreza, las desigualdades de poder, las políticas erróneas en la gestión del agua o la falta de gobernabilidad⁽¹⁾. Es por tanto posible, necesario y urgente el buscar soluciones multidisciplinarias a esta crisis.

En ese contexto global, las aguas contaminadas por ausencia o inadecuado tratamiento son una de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano, además de suponer una creciente presión sobre los ecosistemas. La industria consume entre un 5 y un 20% del agua disponible (figura 1), y a su vez genera una significativa parte de la contaminación de las aguas⁽²⁾. En comparación con el bajo volumen de agua utilizado, los efluentes industriales generan una significativa presión en el medio debido su alta potencialidad contaminante. Este hecho es especialmente preocupante si se tiene en cuenta que cerca del 70% de las aguas de consumo han tenido un anterior uso productivo⁽³⁾.

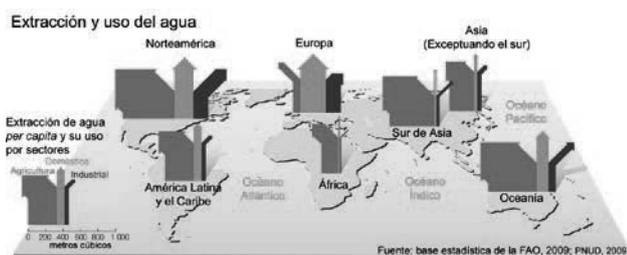


Figura 1. Usos del agua en el mundo por sectores (Fuente: Informe 'Sick Water' de UN Habitat/UNEP, 2010⁽³⁾).

Entre las industrias que más agua consumen se encuentran las industrias papeleras (80–2000 m³/tm producida), la del acero (3–250 m³/tm producida) o la de los jabones (1–35 m³/tm producida), entre otras⁽⁴⁾. La industria papelera, la minera, las tenerías, las refinerías o las industrias farmacéuticas son las principales generadoras de efluentes contaminantes.

Consecuentemente el sector industrial tiene una responsabilidad directa en la reducción de su potencial contaminación, si bien no es siempre posible o viable reducirla totalmente, por lo que a día de hoy la industria sigue siendo y será una de las actividades con mayor presión en el medio hídrico.

La política de control y prevención de la contaminación que se ha desarrollado en Europa en las últimas décadas es también un aliciente en el desarrollo de nuevas tecnologías. En ese caso son de aplicación la Directiva 2006/11/CE relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático y la Directiva 2008/105/CE que establece normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, transpuesta a través del Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Todo ello según lo dispuesto en el artículo 16 de la Directiva 2000/60/CE, también denominada Marco del Agua.

Por todo ello, se hace necesario el desarrollo de mejores y más eficaces tecnologías en la descontaminación de las aguas. Estas nuevas tecnologías deben buscar el compromiso de ofrecer una alta eficacia –en especial frente a contaminantes complejos y refractarios– en conjunción con unos bajos costes de tratamiento, particularmente necesario en el contexto de la creciente industrialización de los países en desarrollo y emergentes.

En este sentido las tecnologías de oxidación avanzada se están consolidando como una de las más eficaces y versátiles opciones en el tratamiento de efluentes contaminados, especialmente los de origen industrial⁽⁵⁾.

2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, FUNDAMENTOS DE LA OXIDACIÓN QUÍMICA.

Históricamente la contaminación antropogénica de las aguas se ha tratado con métodos convencionales como los procesos biológicos, floculación-precipitación, cloración o adsorción en carbón activo, por citar algunas tecnologías de uso común. Sin embargo, en ciertas ocasiones este tipo de tecnologías no son eficaces bien sea por la alta toxicidad del efluente a tratar o porque con las tecnologías disponibles no es posible alcanzar los requerimientos de vertido requeridos. Cada vez es más común la presencia de compuestos persistentes en las aguas de consumo, aguas superficiales o en los efluentes de las depuradoras⁽⁶⁾, siendo esta una prueba fehaciente de la necesidad de procesos más intensivos en la destrucción de sustancias contaminantes.

En las últimas décadas las tecnologías de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficiente en la destrucción de sustancias tóxicas, incluyendo las orgánicas, inorgánicas, metales o patógenos. En general en el tratamiento de aguas las tecnologías de oxidación avanzada se utilizan cuando los efluentes contaminados tienen una alta estabilidad química y/o una baja biodegradabilidad⁽⁷⁾. Es cada vez más común la utilización de la oxidación avanzada en los tratamientos terciarios y especialmente en las plantas depuradoras de ciertas industrias. Estas tecnologías se han utilizado asimismo en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas o superficiales y sustancias gaseosas^(8, 9).

La oxidación avanzada la componen una variada y amplia relación de tecnologías basadas en gran parte en la generación de los radicales hidroxilo o aporte de energía para la destrucción de contaminantes. Estos radicales tienen un alto potencial redox (2,9 eV) y son capaces de destruir e incluso de mineralizar cualquier contaminante orgánico^(10, 11). Este tipo de reacciones se caracterizan por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción, entre 10⁷ y 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ ⁽¹²⁾. Se ha probado la eficacia de la oxidación avanzada en la destrucción de contaminantes como los hidrocarburos halogenados⁽¹³⁾, compuestos aromáticos (benceno, fenol, tolueno)⁽¹⁴⁾, compuestos orgánicos volátiles⁽¹⁵⁾, detergentes⁽¹⁶⁾, tintas o pesticidas⁽¹⁷⁾, así como en contaminantes inorgánicos⁽¹⁸⁾.

Los radicales hidroxilo se generan in situ por la aplicación directa o por la combinación de agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta o las sales férrico/ferrosas, entre otras. Entre la gran variedad de tecnologías disponibles las más comunes son la combinación UV y peróxido (UV/H₂O₂)⁽¹⁹⁾, el reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)⁽²⁰⁾, y dos de sus variantes como el

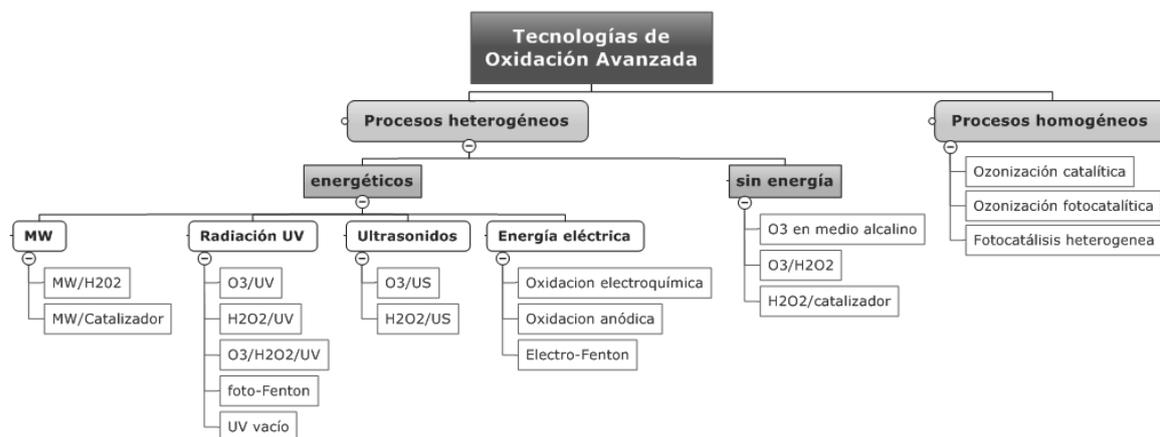


Figura 2. Clasificación de las Tecnologías de Oxidación Avanzada a presiones y temperaturas ambientales, derivada de Poyatos (2010)⁽⁷⁾.

foto-Fenton⁽²¹⁾ y el hierro cero-valente (Fe⁰)⁽²²⁾, que es una combinación de las anteriores, o la fotocatalisis (UV/TiO₂)⁽²³⁾. La continua innovación de estas tecnologías está propiciando nuevos desarrollos con la aplicación de microondas⁽²⁴⁾, nuevos catalizadores, ultrasonidos^(25, 26), entre otros. Una de las posibles formas de clasificación de este tipo de tecnologías la ofrece Poyatos (2010)⁽⁷⁾, que distingue principalmente las tecnologías homo- y heterogéneas (figura 2). A su vez, otro de los aspectos más importantes y que se distingue también en la anterior clasificación es la utilización de energía en el proceso. En cualquier caso, cada vez son más los nuevos procesos de oxidación avanzada que se están desarrollando, además de una tendencia muy consolidada de posibilitar combinaciones entre ellas. En general las tecnologías de oxidación avanzada son eficaces en el tratamiento de efluentes de medio caudal con una carga máxima de 5 g L⁻¹. La selección de la tecnología debe hacerse en función de su eficacia y coste, y éstos dependen a su vez de la carga y la tipología del contaminante a tratar⁽²⁷⁾. La figura 3 destaca la posición de las diferentes tecnologías de oxidación avanzada en el marco de los procesos de tratamiento de aguas⁽²⁸⁾.

Entre las **ventajas** de la oxidación avanzada se encuentran la potencialidad de eliminar altas cargas de carbono orgánico y la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes gracias a su carácter no-selectivo. Son procesos basados en la destrucción de contaminantes y no en un mero traslado del contaminante a otra fase, y si bien pueden producir lodos, lo hacen en una menor cantidad que los procesos biológicos convencionales. Permiten además la transformación de contaminantes tóxicos en otros productos menos refractarios que luego pueden ser tratados biológicamente. Son procesos de gran versatilidad, en ocasiones muy sencillos de operar y que en su mayoría se producen a temperatura ambiente, aunque existen desarrollos más intensivos como la oxidación húmeda (*Wet Air Oxidation*) o supercrítica, un sistema derivado del reactivo Fenton que opera a temperaturas y presiones elevadas.

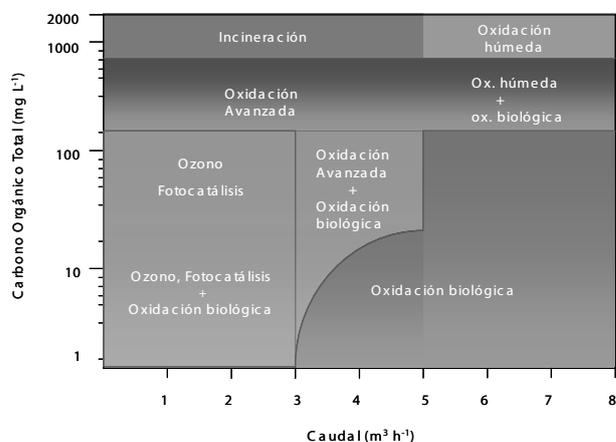


Figura 3. Distintas tecnologías para el tratamiento de agua en función del caudal y de la carga (Domenech, 2004)⁽²⁸⁾.

Por el contrario, una de las principales **desventajas** de estas tecnologías es su intensidad energética, lo que las convierte en ocasiones en una alternativa costosa⁽²⁹⁾, en especial si el objetivo es la oxidación total (mineralización) de los contaminantes. En ocasiones la presencia de compuestos oxidantes remanentes en la reacción como el peróxido o los catalizadores pueden tener efectos adversos, tanto porque pueden conferir mayor toxicidad al medio o aumentar los costes de recuperación, respectivamente. En contraste con el alto número de investigaciones y de patentes desarrolladas la oxidación avanzada no ha tenido hasta la fecha una implantación real en el tratamiento de efluentes contaminados, siendo éste uno de sus retos a futuro.

En la optimización de este tipo de tecnologías es absolutamente necesaria una etapa previa de modelización y caracterización. Esta etapa debe estar enfocada al adecuado dimensionamiento de los equipos y a la adecuada disposición y dosificación de los oxidantes, para hacer que estas tecnologías sean eficientes, además de ambiental y económicamente sostenibles.

Como se ha comentado anteriormente, la oxidación avanzada es especialmente eficaz en el tratamiento de efluentes reales, en especial los provenientes de industrias de una alta complejidad en cuanto a su composición y en alta carga.

En la tabla 1 se recogen algunos ejemplos de estudios recientes en las principales tecnologías de oxidación homogénea en su aplicación a vertidos industriales reales o efluentes en alta carga.

El interés en las tecnologías de oxidación avanzada, tanto por la diversidad de los procesos que la componen como por su amplio potencial de aplicación, se ha traducido en más de 8000 artículos en revistas de impacto publicados solo en el periodo 2009-2012. Esos trabajos ofrecen

una visión global sobre las nuevas tendencias e intereses hacia los que se está enfocando la oxidación avanzada, destacando aspectos como el tratamiento de efluentes reales de la industria, el tratamiento de sustancias de alta toxicidad, la descontaminación de microcontaminantes, la integración con el sistema de oxidación biológica, el desarrollo de nuevas tecnologías de oxidación o el análisis energético y de costes, entre otros aspectos.

Tabla 1. Ejemplos de aplicación de la oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga.

Proceso Fenton	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Chen, 2010 ⁽³⁰⁾	Disoluciones sintéticas de 800 mg L ⁻¹ de ácido acetilsalicílico (SA), compuesto muy presente en efluentes farmacéuticos.	Eliminación del 96% del contaminante inicial (80% de la DQO) a un tiempo de reacción de 150 minutos, con la utilización de [Fe ²⁺]=0,6 mmol L ⁻¹ y una relación molar [H ₂ O ₂]/[SA]=7.	Evaluación económica positiva en relación a los procesos UV/H ₂ O ₂ y oxidación anódica (electroquímica) en las mismas condiciones.
Kos, 2010 ⁽³¹⁾	Efluente de los procesos de lavado y tintado de una fábrica textil en Lodz (Polonia). DQO=1720 mg O ₂ L ⁻¹ , surfactantes aniónicos=9,8 mg L ⁻¹ .	Reducciones del 86% de la DQO con 3,6 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 0,466 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1/129).	El autor sugiere la utilización del reactivo Fenton como un pretratamiento a una oxidación biológica.
Mandal, 2010 ⁽³²⁾	Mezcla de vertidos de varias industrias (química, acería, ...) al río Tamra en Durgapur (Bengala, India). DQO=2700-4000 mg L ⁻¹ , DBO ₅ 900-1100 mg L ⁻¹ , fenoles=4-12 mg L ⁻¹ , elementos cianurados =0,4-2,5 mg L ⁻¹ (entre otros).	Reducciones del 60% de la DQO con 6 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 44,40 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . Reducciones del 95% de la DQO con 220 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e igual concentración de Fe ²⁺ .	Acoplamiento con un sistema biológico que reduce la DQO en un 97%, en comparación del 60% de reducción lograda sólo con Fenton o un 17% sólo con oxidación biológica, denotando un efecto sinérgico.
Rizzo, 2008 ⁽³³⁾	Efluente de alpechines, residuos en la fabricación de aceite de oliva con un alto contenido fenólico, DQO=3700 mg L ⁻¹ .	Eliminación del 33% de la DQO inicial con 6000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ y 600 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1/10) en 5 horas. Aumentando la relación molar ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1852/15,000) se logra una eliminación del 81% de la DQO inicial en 1 hora.	El autor plantea una coagulación previa con quitosano, para eliminar los sólidos suspendidos. Por el alto coste de este coagulante se plantean futuras investigaciones con coagulantes naturales de origen vegetal (<i>Moringa Oleifera</i>).

Proceso foto-Fenton	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Zapata, 2010 ⁽³⁴⁾	Mezcla de pesticidas comerciales (Vydate®, Metomur®, Couraze®, Diti-mur®, Scala®) en concentraciones de 100 a 500 mg L ⁻¹ de DQO.	Utilización de un foto-reactor solar. Se consigue la mineralización completa con 20 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y manteniendo la concentración de peróxido constante a 300 mg L ⁻¹ y pH=2,8 en 300 minutos.	Los experimentos se han realizado en los reactores solares de la Plataforma Solar de Almería. Son recomendables temperaturas de reacción por debajo de 45 °C y una adecuada dosificación de reactivos.
Saritha, 2009 ⁽³⁵⁾	Efluente de 100 mg L ⁻¹ de 2,4,6-tricloro-fenol, usado en la formulación de pesticidas y compuestos de preservación de madera.	Se utiliza un reactor de baja presión de 16W. Se consigue una reducción máxima del COT inicial del 88% con 5 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 100 mg L ⁻¹ de peróxido a 300 minutos y pH=3.	Para el mismo compuesto, el foto-Fenton tiene rendimientos superiores a Fenton y al UV/H ₂ O ₂ .
Malato, 2007 ⁽³⁶⁾	Efluente industrial de metilfenilglicina con un COT=500 mg L ⁻¹	En este caso se utiliza un foto-reactor solar de 100 m ² . Consigue la mineralización completa del COT inicial con [Fe ²⁺]=20 mg L ⁻¹ y diferentes concentraciones de peróxido, en el rango de 30 y 60 mM, en un medio ácido (pH=2,8).	Es una planta solar con capacidad de 500 L h ⁻¹ y con una irradiación UV media de 22,9 W m ⁻² . Esta planta está conectada con otra planta experimental de biodegradación.
Kavitha, 2004 ⁽³⁷⁾	Efluente fenólico de 1215 mg L ⁻¹ , proveniente de la fabricación de resinas. DQO=2904 mg L ⁻¹ .	Se utiliza una planta solar de 400 W m ² . Se consigue una mineralización del 97% con un radio molar [H ₂ O ₂]/[DQO]=2,2 y una relación [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=0,013, en 120 minutos, si bien la gran parte de la degradación se produce en los primeros 10 minutos.	El sistema foto-Fenton solar es superior en rendimiento al Fenton, que para lograr una oxidación del 82% necesita el doble de hierro, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=0,026.

Proceso UV/H ₂ O ₂	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Chin, 2009 ⁽³⁸⁾	Agua grises domésticas, con altos valores de nitratos, fosfatos y compuestos farmacéuticos, entre otros. DQO=225 mg L ⁻¹ , DBO ₅ /DQO=0,22	Lámpara de baja presión de 15W, de una intensidad de 1,8 10 ⁻⁶ mol fotón s ⁻¹ . Eliminación del 87% de la DQO inicial con una irradiación de 3 horas y 10 mM de H ₂ O ₂ .	A esas condiciones óptimas la biodegradabilidad de la muestra ha mejorado hasta un DBO ₅ /DQO=0,41. Este valor está en el rango de las aguas residuales urbanas.
Christensen, 2009 ⁽³⁹⁾	Efluente de diclorodietileter, compuesto potencialmente cancerígeno utilizado en la fabricación de pesticidas. COT=500 mg L ⁻¹ , DQO=1500 mg L ⁻¹	Reactor compuesto por 8 lámparas de Hg a 254 nm, recirculación de 200 mL min ⁻¹ , con una irradiación de 5,37 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ . Adición de 1,0 mM de H ₂ O ₂ y tiempo de reacción de una hora. Se alcanza un porcentaje de eliminación del 75% de la DQO inicial.	El sistema UV/H ₂ O ₂ se utiliza como pretratamiento de un sistema biológico (SBR, <i>Sequencing Batch Biofilm</i>) ya que la oxidación produce compuestos biodegradables (glicolaldehídos, ácidos de cadena corta...), que pueden ser eliminados en un 80–90% en 5 días.
Makhotkina, 2008 ⁽⁴⁰⁾	Disoluciones sintéticas de 340 mg L ⁻¹ de lignina, uno de los principales constituyentes de los efluentes de las industrias papeleras.	Lámpara de Hg a 254 nm, con una potencia de 4,9 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ , tiempo de reacción de 5 horas, [H ₂ O ₂]=0,25 M. Porcentaje de eliminación del 97% del inicial, con una mineralización del 78%.	EL sistema UV/H ₂ O ₂ es superior en rendimiento y sostenibilidad económica al Fenton y UV fotocatalisis con zeolitas.
Arslan-Alaton, 2007 ⁽⁴¹⁾	Efluente de una industria textil que incluye tintas, elementos biocidas (clorofenoles), etc.. Experimentos realizados a 200 y 1500 mg L ⁻¹ de DQO.	Lámpara de baja presión de 40W, radiación de 1,6 10 ⁻⁵ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ y radio efectivo de 4,31 cm. En 120 minutos se elimina el 55% de la DQO inicial (985 mg L ⁻¹) con 2380 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ (70 mM), es decir, son necesarios 2,3 mg de peróxido por mg de DQO eliminado.	Mejora significativa de la biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO=0,34) con respecto a las muestras sin oxidar (DBO ₅ /DQO=0,18) con la aplicación de 120 minutos de UV/H ₂ O ₂ y 70 mM de peróxido.

Proceso de Ozonización	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Pocostales, 2012 ⁽⁴²⁾	Efluente secundario de una industria alimentaria. DQO=0,5 g L ⁻¹ , COT=0,17 g L ⁻¹ y una importante presencia de polifenoles (26 mg L ⁻¹ de ácido gálico).	Se utiliza un sistema continuo de ozonización seguido de un lecho de carbón activo. Se puede reducir en un 60% la DQO inicial con 20 g de carbón activo, previa ozonización con 40 mg L ⁻¹ de ozono a una velocidad de recirculación de 15 L h ⁻¹ .	La modelización del proceso ha determinado que la variable con mayor influencia es la velocidad de recirculación. Un aumento de la misma permite que el ozono llegue en mayor cantidad al lecho, posibilitando la reacción catalítica.
Konsowa, 2010 ⁽⁴³⁾	Se han utilizado disoluciones sintéticas de hasta 600 mg L ⁻¹ de la tinta Dimarene Red CL-3B, soluble en agua.	Se logra reducir en un 90% el COT de una disolución de 300 mg L ⁻¹ en 20 minutos, con concentraciones y flujo de ozono de 6,2 g m ⁻³ y 300 L h ⁻¹ . La eficiencia en la eliminación de contaminante se incrementa en un 37% al adjuntar un lecho de carbón activo.	Se ha realizado un modelado para predecir la decoloración del efluente tratado en función de la concentración, flujo de ozono y del pH, entre otros.
Benítez, 2008 ⁽⁴⁴⁾	Efluente de una industria de corcho, con una alta carga de ácidos fenólicos, gálico, protocatecuico, elágico, entre otros. DQO=4,40 g L ⁻¹ , DBO ₅ =1,75 g L ⁻¹ , contenidos en taninos de 0,897 g L ⁻¹ , 0,28 g L ⁻¹ de sólidos suspendidos.	Se han realizado experimentos en presencia de UV y de H ₂ O ₂ . El reactor tiene un volumen de 700 cm ³ en el que se adiciona 0,05 mg O ₃ /mg COT a un caudal de 40 L h ⁻¹ , en tiempos de reacción de 6 horas. Se llegan a reducir casi completamente todos los parámetros (DQO, color, absorbancia a 254 nm y taninos).	Se plantean dos esquemas de operación, la integración del ozono con la ultrafiltración y por el otro la filtración seguida de una oxidación avanzada (O ₃ /UV y O ₃ /H ₂ O ₂). La segunda opción es la más efectiva.
Maldonado, 2006 ⁽⁴⁵⁾	Por un lado una mezcla de pesticidas (Atrazina=16,6 mg L ⁻¹ ; Diuron=16,9 mg L ⁻¹ ; entre otros) además de un producto intermedio de la industria farmacéutica, la metilfenoliglicina (MFG=500 mg L ⁻¹).	Con un caudal de 12,8 gr ozono por hora, la eliminación del COT es del 26% en 1000 minutos de reacción para la mezcla de pesticidas. Los mismos resultados se consiguen para el MFG, si bien en este caso el efluente oxidado es completamente biodegradable (28 días en el test Zahn-Wellens).	El trabajo se enmarca en el proyecto europeo CADOX, con el objetivo de determinar la viabilidad de utilización de la oxidación avanzada como pretratamiento a un sistema biológico.

3. NUEVOS DESARROLLOS Y TENDENCIAS FUTURAS.

A pesar de la percepción general de que la aplicabilidad de las tecnologías de oxidación avanzada está condicionada por los elevados costes asociados a estos procesos, se deben tener en cuenta dos condicionantes.

Por un lado un factor externo como es la creciente escasez de agua de buena calidad, en especial en zonas áridas y semi-áridas, que cada día se ve acrecentada por el cambio global. En este sentido se deben considerar los efluentes tratados en las plantas depuradoras como un **recurso**, es decir, se debe promover la regeneración de las aguas y su reutilización⁽⁴⁶⁾. Soluciones eficaces en la

eliminación de contaminantes persistentes y/o microorganismos para alcanzar los estándares de reutilización serán cada vez más demandados y utilizados. Las tecnologías de oxidación avanzada pueden jugar un papel sustantivo en el logro de ese objetivo, en especial por su efectividad en el tratamiento de los denominados contaminantes xenobióticos, con alto impacto en el medio, como pueden ser los pesticidas, compuestos farmacéuticos, disruptores endocrinos, surfactantes o toxinas microbianas, entre otros. También la oxidación avanzada es una de las alternativas más firmes en la sustitución de las tecnologías de desinfección más comunes como la cloración, que como se ha comprobado puede generar sustancias dañinas.

Por otro lado la **optimización de los costes** –tanto de inmovilizado como de tratamiento-, de las tecnologías de

oxidación avanzada es una realidad cada vez más presente y que hace de estos procesos una opción atractiva para la industria del agua. Ikehata (2008)⁽⁶⁾ ofrece algunos datos relativos a costes, enunciando que después de una optimización se podría aplicar estas tecnologías para depurar hasta un rango de unos cientos de mg L^{-1} de sustancias tóxicas con un coste estimado de entre 1 y 5 euros por metro cúbico. En el caso de efluentes de baja toxicidad en mezcla con aguas residuales, este coste se reduciría hasta los 0,1–0,3 €/m³.

Se está trabajando desde varios enfoques de gran interés, como pueden ser la utilización de la oxidación como un pretratamiento a un sistema biológico⁽⁴⁷⁾, la utilización de la luz solar⁽⁴⁸⁾ como fuente de energía o la utilización de catalizadores de última generación⁽⁴⁹⁾, con un mayor ciclo de vida. Además de estas opciones, muchas de las nuevas líneas de investigación están cada día más enfocadas en el **desarrollo de sistemas sostenibles**, tanto económica como ambientalmente, frente a otras innovaciones menos prácticas.

Así, la comercialización de tecnologías de oxidación avanzada con aprovechamiento de la luz solar es una opción idónea para los países en desarrollo, tanto por su baja disponibilidad económica como porque la mayoría de estos países disponen de un alto potencial solar. Es especialmente interesante, por meritorio y por su singularidad, el trabajo de Kenfack (2009)⁽⁵⁰⁾ en la transferencia de tecnología a Burkina Faso para el tratamiento de aguas contaminadas por pesticidas mediante una planta piloto de oxidación avanzada con energía solar.

Sin embargo en muchas ocasiones la optimización, mejora e innovación de los procesos viene de la mano de la **combinación** con tecnologías ya existentes. Son especialmente interesantes las sinergias que pueden surgir de la aplicación simultánea o secuencial de tecnologías.

Merece especial atención una alternativa que ya se ha apuntado anteriormente y que es la utilización de la oxidación avanzada como pretratamiento a una oxidación biológica convencional⁽⁵¹⁾. Puesto que la oxidación total de un compuesto puede ser altamente costosa, y en ocasiones imposible, este proceso integrado persigue una primera oxidación parcial de los contaminantes, para lograr una matriz de productos intermedios que sean menos tóxicos que los originarios, y por tanto susceptibles de ser eliminados totalmente en un proceso biológico convencional.

A partir de un punto de inflexión, que se puede apreciar en la figura 4, este sistema integrado logra reducir los costes de operación ya que la oxidación biológica es quizás la opción más barata de tratamiento de aguas, además de optimizar la velocidad de oxidación del efluente. Este punto óptimo debe ser adecuadamente caracterizado para cada compuesto o matriz contaminante para las diferentes tecnologías de oxidación, la química y la biológica. Otro de los retos de las tecnologías de oxidación avanzada es la **aplicación real**, es decir la traslación al mercado en forma de patentes comerciales de las tecnologías desarrolladas⁽⁵²⁾. Existen algunas interesantes aplicaciones (tabla 2), principalmente de las tecnologías que han tenido un mayor desarrollo científico como la oxidación húmeda, de la tecnología de ozonización, del sistema UV/H₂O₂ o de la fotocatalisis y del foto-Fenton.

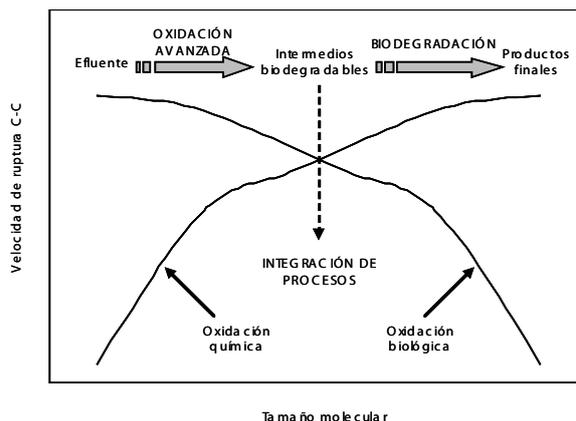


Figura 4. Convergencia de la integración de la oxidación avanzada y la biológica (Comninellis, 2008)⁽¹⁰⁾.

CONCLUSIONES

Las tecnologías de oxidación avanzada se están consolidando como la opción más eficaz en el tratamiento de efluentes contaminados por sustancias recalcitrantes o tóxicas. Entre otros aspectos es destacable su alta versatilidad, la amplia variedad de las tecnologías disponibles y la posibilidad que ofrecen de combinarse con las tecnologías más convencionales.

Entre los retos a futuro se encuentran el alcanzar una mayor eficiencia, en especial económica. En este sentido son de especial interés dos áreas de investigación emergentes como la utilización de la energía solar y la utilización de la oxidación avanzada como un pretratamiento a los sistemas biológicos.

Es necesario además un mayor desarrollo e implementación comercial de las tecnologías ya consolidada, en este caso adelantándose voluntariamente a los requerimientos legales. Finalmente es destacable el continuo trabajo que se está desarrollando en la aplicación de estas tecnologías sobre nuevos contaminantes emergentes y sustancias prioritarias y persistentes.

Tabla 2. Procesos comerciales de oxidación avanzada (varias fuentes, incluyendo Wiley's Remediation Technologies Handbook⁽⁵³⁾ y Litter (2010)⁽⁵⁴⁾).

Proceso/Empresa	Descripción
Ultrox® Advanced Oxidation Process Ultrox International/U.S. Filter	Esta tecnología se basa en la aplicación conjunta del peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta y el ozono. Esta tecnología es eficaz para tratar sustancias orgánicas en concentraciones menores del 1%, en matrices de baja turbidez y baja concentraciones de carbonatos. Los costes de puesta en marcha y operación son similares a los de una instalación de adsorción. El coste de inmovilizado para el tratamiento de un efluente fenólico en una planta de madera en Denver (Colorado, EE.UU) fue de 200.000 \$ y el coste de operación de unos \$10,92 por 1000 galones de agua tratada.
Rayox® Calgon Carbon Oxidation Technologies	La tecnología Rayox® es un sistema <i>ex-situ</i> para el tratamiento, mediante UV, en combinación con peróxido u ozono y en ocasiones catalizador férrico/ferroso, de un buen número de compuestos orgánicos volátiles. No es adecuado para altas concentraciones por el alto coste de los reactivos, pero es muy competitivo para un amplio rango de contaminantes en las concentraciones adecuadas. El coste de operación es en torno a 2 y 3 veces mayor que el carbón activo, una opción adecuada para concentraciones inferiores a 10 ppm. Los costes de operación del Rayox® son muy bajos. A modo de ejemplo el operador de agua de Salt Lake City (Utah, EE.UU) dispone de una instalación de 360 KW para el tratamiento del tetracloroetano, con un coste de operación de 0,20 \$ por 1000 galones de agua tratada.
Perox-Pure® Calgon Carbon Oxidation Technologies.	Este sistema se basa en la combinación de UV y peróxido de hidrógeno. Es eficaz para el tratamiento de compuestos como COVs, aromáticos policíclicos, pesticidas, entre muchos otros, a concentraciones menores de 500 mg por litro. Se puede utilizar en combinación con otras tecnologías como el <i>air-stripping</i> . Los costes de operación son altos, aumentando con factores como la turbidez o los tiempos de retención. Esta tecnología se ha utilizado principalmente para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas. Así, en el tratamiento de aguas con presencia de pentaclorofenol de una industria en el Estado de Washington se ha estimado un coste de 3,90 \$ por 1000 galones de agua, resultante de los costes de electricidad (2,57 \$), del peróxido (0,87 \$) y de mantenimiento (0,46 \$).
Cav-Ox® Magnum Water Technology	Este proceso combina cavitación hidrodinámica con el peróxido y la radiación ultravioleta. La disminución de la presión a temperatura ambiente provocada en el sistema forma interfases gaseosas. El método es muy bueno para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas, donde se producen reacciones de pirolisis y radicalarias, entre otras. Es eficaz en la eliminación total de contaminantes como los disolventes orgánicos, los compuestos fenólicos, PCBs o microorganismos patógenos. Se estima que el coste es aproximadamente la mitad que el resto de tecnologías de oxidación avanzada y mucho menor que el del carbón activo.
HIPOx	Desarrollado por Applied Process Technologies (California) utiliza el sistema O ₃ /H ₂ O ₂ para oxidar compuestos orgánicos en agua empleando oxígeno para generar ozono, consiguiéndose concentraciones de 8-10%, lo que mejora la transferencia de materia.
WPO	Desarrollado por IDE y el INSA (Francia), es un proceso derivado del método Fenton. Utiliza como oxidante peróxido de hidrógeno y como catalizador Fe(II) en un medio ácido pudiéndose recuperar mediante precipitación elevando el pH. Se han instalado varias unidades de demostración en Francia y España.
Zimpro/ Oxidación húmeda/	Este es un proceso de oxidación húmeda, donde el efluente se mezcla con aire (o oxígeno) a temperaturas entre 150 y 325 °C y presiones entre 2069 y 20,690 kPa. Es el oxígeno presente en el medio el que genera los radicales hidroxilo. Se pueden tratar mediante esta tecnología desde efluentes contaminados en alta carga (hasta 20.000 mg L ⁻¹) a lodos de depuradora, pasando por la regeneración del carbón activo. Las condiciones de operación son más restrictivas que en otras tecnologías ya que no se puede aplicar directamente a efluentes orgánicos debido a que la baja solubilidad del oxígeno hace que el efluente deba ser previamente diluido. Además la presencia de haluros, sulfuros en el efluente puede producir gases o corrosión en el equipo. Entre las ventajas destacan que no utiliza reactivos costosos y opera a presiones y temperaturas menores que la Oxidación Supercrítica (374 °C y 22,1 mPa). Pueden utilizarse peróxido o catalizadores para mejorar la eficacia del proceso.
OHP® (Oxidación Húmeda con Peróxido)/ FMC-Foret	Este proceso es también una oxidación húmeda derivada del reactivo Fenton, trabajando a altas temperaturas (110–120 °C) y presiones (1–2 bares), que se ha desarrollado especialmente para efluentes de carácter industrial. Son numerosos los ejemplos de esta tecnología los que se encuentran implantados en el Estado español, con especial presencia en industrias químicas, farmacéuticas, vertederos (lixiviados) o refinerías, en el tratamiento de fenoles, aromáticos policíclicos y clorinados y un buen número de compuestos recalcitrantes. Hay referencias reales muy significativas como la eliminación del 95% de un efluente de 25 g L ⁻¹ de DQO de una industria de la fundición, o de la eliminación total del color después del tratamiento de un efluente de una industria de tintado (4,5 g L ⁻¹), entre muchas otras.

4. BIBLIOGRAFÍA

1. PNUD, Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo, 'Informe sobre Desarrollo Humano 2006, Más allá de la escasez: poder, pobreza y la crisis mundial del agua', Nueva York, 2006.
2. WWAP-UNESCO, United Nations World Water Assessment Programme, 'The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World', Paris, 2009.
3. UN Habitat-UNEP-GRID Arendal, 'Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development, A Rapid Response Assessment', Nairobi, 2010.
4. UNIDO, United Nations Industrial Development Organization, Symposium Report in water productivity in the industry of the future for the Technology Foresight Summit, Budapest, 2007.
5. Pliego G., Zazo J.A., Blasco S., Casas J.A., Rodriguez J.J., 'Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation-adsorption and high-temperature Fenton oxidation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**(7), pp.2888–2896, 2012.
6. Ikehata K., El-Din M.G., Snyder S.A., 'Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater', *Ozone: Sci. Eng.*, **30**, pp.21–26, 2008.
7. Poyatos J. M., Muñoz M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., 'Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art', *Water, Air, Soil Pollut.*, **205**, pp.187–204, 2010.
8. USEPA, United States Environmental Protection Agency, 'Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes', Washington, DC, 1998.
9. Gogate P.R., Pandit A.B., 'A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions', *Adv. Environ. Res.*, **8**, pp.501–551, 2004.
10. Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Mantzavinos D., 'Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D', *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, pp.769–776, 2008.
11. Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., 'Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment', *Water Res.*, **43**, pp.661–668, 2009.
12. Arslan-Alaton I., 'A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater', *Color. Technol.*, **119**, pp.345–353, 2003.
13. Munter R., 'Advanced oxidation processes-current status and prospects', *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50** (2), pp.59–80, 2001.
14. De Luis A.M., Lombraña J.I., Menendez A., Sanz J., 'Analysis of the toxicity of phenol solutions treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe oxidative systems', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(4), pp.1928–1937, 2011.
15. Biard P.F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.P., 'Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process: Kinetic study and hydroxyl radical tracking', *Chemosphere*, **85**(7), pp.1122–1129, 2011.
16. Kos L., Perkowski J., Zylla R., 'Decomposition of detergents in industrial wastewater by AOP in flow systems', *Ozone: Sci. Eng.*, **33**(4), pp.301–307, 2011.
17. Samadi M.T., Khodadai M., Rahmani A.R., 'The comparison of advanced oxidation process and chemical coagulation for the removal of residual pesticides from water', *Res. J. Environ. Sci.*, **5**(11), pp.817–826, 2011.
18. Daskalaki V.M., Antoniadou M., Li Puma G., Kondarides D.I., Lianos P. 'Solar Light-Responsive Pt/CdS/TiO₂ Photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater', *Environ. Sci. Technol.*, **44**(19), pp.7200–7205, 2010.
19. Li C., Gao N., Li W., 'Photochemical degradation of typical herbicides simazine by UV/H₂O₂ in aqueous solution', *Desalin. Water Treat.*, **36**(1-3), pp.197–202, 2011.
20. Gogate P.R., 'Industrial wastewater treatment using a combination of cavitation reactors and Fenton processes: current status', *Adv. Chem. Res.*, **9**, pp.139–163, 2011.
21. Saatci Y., 'Decolorization and Mineralization of Remazol Red F3B by Fenton and Photo-Fenton Processes', *J. Environ. Eng.*, **136**(9), pp.1000–1005, 2010.
22. Kallel M., Belaid C., Mechichi T., Ksibi M., Elleuch B., Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Chem. Eng. J.*, **150**, 391–395, 2009.
23. Ovhal S.D., Sheetal D., Thakur P., 'Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue in a TiO₂ slurry reactor', *Res. J. Chem. Environ.*, **14**(4), pp.9–13, 2010.
24. Zhao D., Cheng J., Hoffmann M.R., 'Kinetics of microwave-enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide', *Front. Environ. Sci. Eng. China*, **5**(1), pp.57–64, 2011.
25. Khatri P.K., Jain S.L., Sain B., 'Ultrasound-Promoted Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide under Catalyst-Free Conditions', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(2), pp.701–704, 2011.
26. Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., 'Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation', *Ultrason. Sonochem.*, **17**, pp.990–1003, 2010.
27. Litter M.I., 'Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares', en 'Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua', Blesa M.A. y Blanco Gálvez J., Editores, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, Cap. 5, pp.67–83, 2005.
28. Domenech X., Jardim W., Litter M., 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, pp.7–34, 2004.
29. Krichevskaya M., Klauson D., Portjanskaja E., Preis S., 'The cost evaluation of advanced oxidation processes in laboratory and pilot-scale experiments', *Ozone Sci. Eng.*, **33**, pp.211–223, 2011.
30. Chen X.M., Ribeiro da Silva D., Martínez-Huitle C. A., 'Application of advanced oxidation processes for

- removing salicylic acid from synthetic wastewaters', *Chin. Chem. Lett.*, **21**, pp.101–104, 2010.
31. Kos L., Michalska K., Perkowski J., 'Textile wastewater treatment by the Fenton method', *Fibres Text. East. Eur.*, **18** (4-81), pp.105–109, 2010.
 32. Mandal T., Sudakshina M., Dalia D., Siddhartha D., 'Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment', *Desalination*, **250**, pp.87–94, 2010.
 33. Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V., 'Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes', *Sep. Purif. Technol.*, **63**, pp.648–653, 2008.
 34. Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sanchez-Perez J.A., Malato S., 'Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration', *Appl. Catal. B*, **97**, pp.292–298, 2010.
 35. Saritha P., Raj S.S., Aparna C. Nalini P., Himabindu V., Anjaneyulu Y., 'Degradative oxidation of 2,4,6 trichlorophenol using advanced oxidation processes –a comparative study', *Water, Air, Soil Pollut.*, **200**, pp.169–179, 2009.
 36. Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Pérez-Estrada L., 'Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant', *J. Hazard. Mater.*, **146**, pp.440–446, 2007.
 37. Kavitha V., Palanivelu K., 'The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol', *Chemosphere*, **55**, pp.1235–1243, 2004.
 38. Chin W.H., Roddick F.A., Harris J.L., 'Greywater treatment by UVC/H₂O₂', *Water Res.*, **43**, pp.3940–3947, 2009.
 39. Christensen A., Gurol M.D., Garoma T., 'Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor', *Water Res.*, **43**, pp.3910–3921, 2009.
 40. Makhotkina O.A., Preis S.V., Parkhomchuk E.V., 'Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions', *Appl. Catal. B*, **84**, pp.821–826, 2008.
 41. Arslan-Alaton I., 'Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone', *J. Environ. Manage.*, **82**, pp.145–154, 2007.
 42. Pocostales J.P., Alvarez P., Beltrán F.J., 'Kinetic modeling of granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent', *Chem. Eng. J.*, **183**, pp.395–401, 2012.
 43. Konsowa A.H., Ossman M.E., Chen Y., Crittenden J.C., 'Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon', *J. Hazard. Mater.*, **176**, pp.181–185, 2010.
 44. Benítez F.J., Acero J.L., Leal A.I., Real F.J., 'Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters', *J. Hazard. Mater.*, **152**, pp.373–380, 2008.
 45. Maldonado M.I., Malato S., Pérez-Estrada L.A., Gernjak W., Oller I., Doménech X., Peral J., 'Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor', *J. Hazard. Mater.*, **138**, pp.363–369, 2006.
 46. Fatta-Kassinos D. (eds.), 'Xenobiotics in the urban water cycle: mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies', *Environ. Pollut.*, **16**, 2010.
 47. Mascolo G., Balest L., Cassano D., Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C., 'Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment', *Bioresour. Technol.*, **10**, pp.2585–259, 2010.
 48. Blanco J., Fernandez P., Malato Sixto, 'Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview', *J. Solar Energy Eng.*, **129**, pp.4–15, 2007.
 49. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Gomez-Serrano V., Alvarez P.M., Alvim-Ferraz M.C., Dias J.M., 'Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications', *J. Hazard. Mater.*, **187**, pp.1–23 (2011).
 50. Kenfack S., Sarria V., Wéthé J., Cissé G., Maïga A.H., Klutse A., Pulgarin C., 'From laboratory studies to the field applications of advanced oxidation processes: a case study of technology transfer from Switzerland to Burkina Faso on the field of photochemical detoxification of biorecalcitrant chemical pollutants in water', *Int. J. Photoenergy*, Article ID 104281, 2009.
 51. Oller I., Malato S., Sánchez-Perez J.A., 'Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination', *Sci. Total Environ.*, **409**, pp.4141–4166, 2011.
 52. Vilhunen S., Sillanpa M., 'Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review', *Reviews in Environ. Sci. Biotechnol.*, **9**, pp.323–330, 2010.
 53. Wiley's Remediation Technologies Handbook, coord. Jay H. Lehr, publicado por John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Estados Unidos, 2004.
 54. Litter M.I., Quici N., 'Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment', *Recent Pat. Eng.*, **4**, pp.217–241, 2010.