

# Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno

## Carbon-based materials for Catalytic Wet Peroxide Oxidation Processes

A. Quintanilla, C.M. Domínguez, J.A. Zazo, J. A. Casas, J.J. Rodríguez

Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid

Corresponding author: [asun.quintanilla@uam.es](mailto:asun.quintanilla@uam.es)

### Resumen

La Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO) constituye una tecnología emergente para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes de las aguas, especialmente de efluentes industriales. Opera entre 25 y 130 °C y a presión de 1-5 atm, empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. El principal reto de este proceso, que limita su implantación industrial, es el desarrollo de catalizadores sólidos que combinen una buena actividad con una estabilidad que permita mantenerlos en operación por largos periodos con una alta eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno. El presente trabajo resume algunos de los resultados obtenidos por el Grupo de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en la aplicación de esta técnica con catalizadores basados en materiales carbonosos, empleando fenol como compuesto tipo. Los catalizadores ensayados van desde metales soportados sobre carbón activado hasta los propios materiales carbonosos por sí mismos, incluyendo negros de humo y grafitos. La voltametría cíclica ha demostrado ser una técnica efectiva para evaluar la actividad de estos materiales en CWPO.

### Abstract

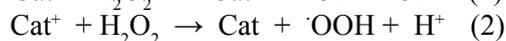
Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) relies on the oxidation of organic pollutants in water under mild operating conditions (T=25-130 °C, P=1-5 atm) using hydrogen peroxide as oxidant. It represents an emerging technology whose main challenge, currently limiting its industrial application, is the development of catalysts capable of combining a good activity along with an adequate stability for long-term use and high efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption. This paper summarizes some of the results obtained by the Chemical Engineering Group of Universidad Autónoma de Madrid (UAM) on the application of that technique with carbon-based catalysts using phenol as target compound. The catalysts tested cover from metals supported on activated carbon to bare carbon materials including carbon blacks and graphites. Cyclic voltammetry has been successfully used to evaluate the activity of those materials in CWPO.

### 1. Introducción

La utilización intensiva del agua en la industria y el endurecimiento de los límites de vertido exigen el desarrollo de tecnologías cada vez más eficientes para el tratamiento de los efluentes residuales, especialmente en el caso de los contaminados por compuestos orgánicos recalcitrantes. En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), tratamientos en los que la materia orgánica es oxidada por especies radicalarias ( $\cdot\text{OH}$  y  $\cdot\text{OOH}$ ) en condiciones suaves de presión y temperatura (T=25-130 °C, P=1-5 atm) constituyen una solución potencial. Debido a los costes asociados a las fuentes

empleadas (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, etc.) para producir dichos radicales, los POAs son aplicables, generalmente, a niveles de contaminación orgánica correspondientes a valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) bajos o moderados [1].

El proceso de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO) constituye uno de los POAs más efectivos y económicos. Se basa en la generación de radicales hidroxilo e hidroperóxido ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ) por la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de un catalizador:



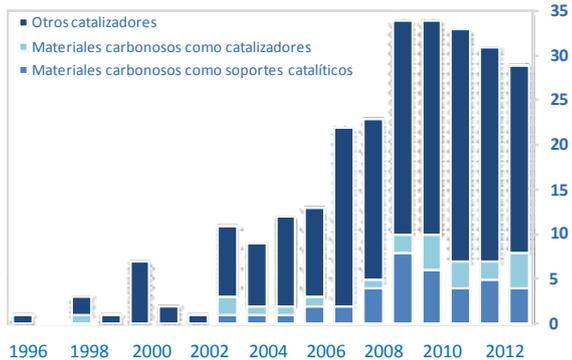
El tema ha recibido un interés creciente en las dos últimas décadas, como demuestra la evolución del número de artículos científicos publicados desde 1996, cuando aparece el primer trabajo sobre este proceso (Figura 1). Estos estudios están dedicados al tratamiento de diferentes compuestos orgánicos tóxicos y/o persistentes (*i.e.* fenol, derivados nitrogenados, clorados fenólicos y colorantes) mediante el empleo de diversos catalizadores sólidos [2].

Los catalizadores empleados suelen estar constituidos por una fase activa metálica anclada a la superficie de un sólido poroso, siendo la más estudiada el Fe (50% de los trabajos publicados, Figura 1), dada la elevada actividad que presenta este metal en la versión homogénea del proceso, bien conocido como oxidación Fenton. Otras fases activas, como Cu, Mn, Ni, Co y Au, han sido también empleadas, ya que presentan potenciales redox que, al igual que los del Fe, permiten la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\cdot\text{OOH}$  [3].

Los soportes catalíticos más empleados son arcillas, zeolitas, materiales silíceos, alúmina y materiales carbonosos. El empleo de estos últimos ocupa el 13% del total de trabajos publicados relativos al proceso CWPO (Figura 1), siendo el carbón activado el más utilizado. Esto es debido, por un lado, a sus propiedades texturales y su química superficial y, por otro, a su disponibilidad y economía en comparación con otros materiales. En menor medida, también se ha estudiado el empleo de aerogeles, resinas compuestas, nanofibras, nanotubos de carbón y diamante [2].

El principal reto del proceso CWPO es el desarrollo de catalizadores que combinen una buena actividad con la estabilidad que permita mantenerlos en servicio por un tiempo suficientemente largo, con una alta eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno ( $\eta = X_{\text{COT}}/X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ). Así, un buen número de trabajos se centra en la búsqueda de estrategias para evitar o minimizar su desactivación [2]. Una de las causas principales de la misma deriva de la lixiviación de la fase activa metálica [4], como consecuencia

de un débil anclaje de ésta al soporte o al empleo de condiciones de reacción que la favorecen. La deposición de materia orgánica sobre la superficie del catalizador contribuye también a su desactivación, aunque, en general, en menor medida.



**Figura 1.** Evolución del número de publicaciones sobre el proceso CWPO.

**Figure 1.** Trend in the number of publications relative to CWPO.

Una alternativa razonable para evitar este problema es el empleo de catalizadores no metálicos, como los materiales carbonosos, con propiedades redox superficiales que permitan la descomposición del peróxido de hidrogeno. El 8% de los trabajos publicados en este campo está dedicado al empleo de este tipo de materiales directamente como catalizadores (Figura 1), siendo el carbón activado (52%) y el grafito (15%) los más empleados.

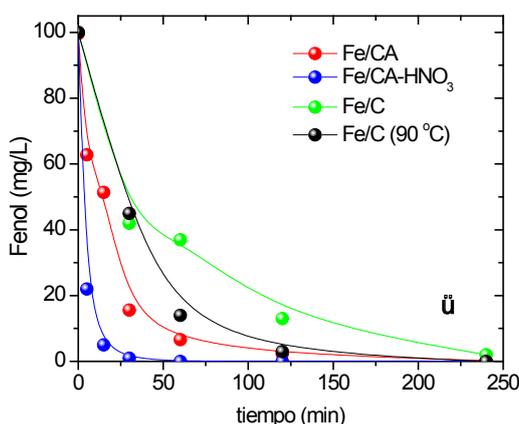
La preparación de catalizadores basados en materiales carbonosos, activos, eficientes y estables, y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos persistentes mediante el proceso CWPO, constituye parte importante de la actividad investigadora del Grupo de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid, dentro de su línea de trabajo en el ámbito de la catálisis ambiental ([www.iq-uam.es](http://www.iq-uam.es)). El presente artículo resume algunos de los resultados más significativos centrados en la oxidación de fenol como contaminante representativo.

## 2. Resultados y discusión

### 2.1. Desarrollo de catalizadores metálicos soportados sobre carbón activado

#### 2.1.1. Catalizadores Fe/CA

Nuestros primeros estudios en este campo se centraron en el ensayo de catalizadores de hierro



**Figura 2.** Evolución de la concentración de fenol en la oxidación con  $H_2O_2$  mediante catalizadores Fe/CA y Fe/C (a) e influencia de la concentración de ácido oxálico sobre la lixiviación de hierro (b).

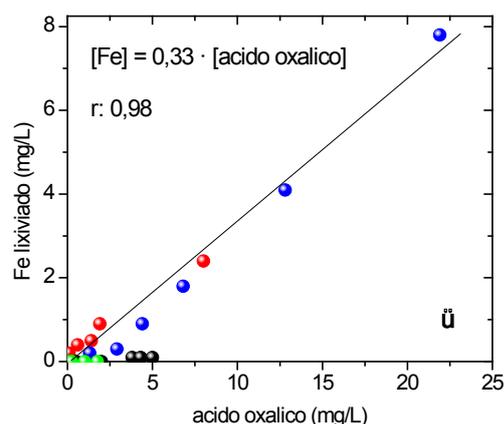
**Figure 2.** Phenol conversion upon CWPO with Fe/AC and Fe/C catalysts (a) and Fe leached vs. oxalic acid concentration (b).

soportados sobre un carbón activado comercial (Merck ref.: 102514) por impregnación a humedad incipiente, utilizando nitrato de hierro como precursor [5]. En un principio el catalizador se preparó utilizando un 4% de fase activa y calcinándolo a  $200^\circ C$ . Los resultados obtenidos (Figura 2) pusieron de manifiesto una alta actividad catalítica en la oxidación de fenol, alcanzándose conversión completa del mismo, con un grado de mineralización de hasta el 80% a pH 3 y  $50^\circ C$ , con la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ . Sin embargo, la formación de ácido oxálico entre los productos de reacción provoca una importante lixiviación de la fase metálica, lo que conduce a una rápida desactivación del catalizador, que mantiene una actividad residual en torno a un 40% de la inicial.

En un primer intento por mejorar la estabilidad del catalizador, el soporte se trató con ácido nítrico [6], para propiciar la formación de grupos oxigenados superficiales que pudieran mejorar el anclaje de la fase activa. Este tratamiento no afecta significativamente a la estructura porosa del catalizador. Los resultados obtenidos (Figura 2) indicaron un aumento significativo de la velocidad de oxidación, producto de una más rápida descomposición del  $H_2O_2$ . Este aumento de la actividad se debe a una mejor dispersión del hierro en la superficie del catalizador. Sin embargo, también aumentó la lixiviación del metal debido a una mayor concentración de ácido oxálico en el líquido, que forma un complejo con el  $Fe^{3+}$ , a tenor de la relación Fe/oxalato en la disolución.

Otra de las opciones estudiadas para mejorar la estabilidad del catalizador consistió en variar la temperatura en la etapa de calcinación (entre  $150$  y  $300^\circ C$ ) que sigue a la de impregnación [7]. Dentro del intervalo ensayado, se observó que dicha temperatura afecta a la naturaleza y distribución de los grupos oxigenados superficiales sin alterar significativamente las propiedades texturales. La actividad catalítica aumenta con la temperatura de calcinación (Figura 2), pero, paralelamente, la estabilidad se ve de nuevo comprometida por la formación de ácido oxálico. Similares resultados se obtuvieron empleando distintos precursores para la impregnación de la fase activa [8].

El avance más importante en esta línea se consiguió con un catalizador (Fe/C) preparado por activación química de lignina kraft con  $FeCl_3$  [9], que mostró una menor actividad inicial pero con una alta estabilidad, corroborada frente a disoluciones de ácido oxálico

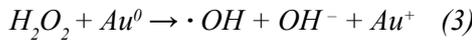


sin lixiviación apreciable de Fe, lo que permite operar a temperatura más alta, con el consiguiente aumento de la actividad.

El procedimiento de preparación incluye una etapa inicial (lavado con ácido sulfúrico) para eliminar el contenido en cenizas de la lignina, que se impregna con FeCl<sub>3</sub>, (1:1 en peso) y se activa en atmosfera inerte a 800°C durante 2 horas [10]. La menor actividad inicial de este catalizador frente al Fe/CA puede explicarse por su contenido en Fe más bajo y una menor accesibilidad de los centros activos debido a su carácter casi exclusivamente microporoso.

**2.1.2. Catalizadores Au/CA**

Las nanopartículas de oro inmovilizadas sobre determinados soportes, i.e. diamante nanoparticulado, hidroxiapatita y carbón activado [11], se presentan como catalizadores interesantes para CWPO, gracias a su elevada resistencia a la lixiviación y a sus propiedades redox, que permiten catalizar la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a especies radicalarias:



Nuestro grupo ha estudiado la aplicación de estos catalizadores soportados sobre carbón activado [11, 12, 13]. En estos trabajos se observó un efecto sinérgico entre el oro y el soporte CA. Se consiguió un mejor aprovechamiento del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que permite obtener mayores grados de oxidación y mineralización, ya que el CA promueve la adsorción de fenol en las proximidades de las nanopartículas de oro, disminuyendo, por un lado, la velocidad de generación de especies radicalarias, al reducir el número de centros activos disponibles, y, por otro, aumentando la probabilidad de reacción entre los radicales formados y las moléculas de fenol. El estudio del efecto del tamaño de partícula del oro en la actividad del catalizador Au/CA en la oxidación de fenol (catalizadores preparados con distinto tamaño de partícula, por el método de impregnación-secado) permitió concluir que dicha variable presenta un efecto muy notable, de forma que cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es la actividad específica [11].

Atendiendo a un consumo eficiente de peróxido de hidrogeno, el empleo potencial de los catalizadores

Au/CA debe limitarse al tratamiento de aguas residuales con una carga orgánica relativamente alta (C<sub>fenol</sub>=1-5 g/L) y con relaciones másicas contaminante/catalizador también elevada (>0,4).

Bajo estas premisas, se desarrolló y verificó un modelo cinético que permite predecir las velocidades de descomposición de peróxido de hidrógeno y oxidación de fenol en un amplio intervalo de pH (3,5-7,5) [13]. El modelo incluye la desactivación del catalizador y el efecto de la temperatura. Su formulación se resume en las siguientes ecuaciones:

$$r_{H_2O_2} \left( \frac{gH_2O_2}{L \cdot h} \right) = 5.447 \pm 2.58 \cdot e^{\frac{-30,88 \pm 2,66}{R \cdot T}} \cdot e^{-k_{d,H_2O_2} \cdot t} \cdot C_{H_2O_2} \quad (5)$$

$$r_{F_{enol}} \left( \frac{gPh}{L \cdot h} \right) = 61.635 \pm 34 \cdot e^{\frac{-45,78 \pm 9,14}{R \cdot T}} \cdot e^{-k_{d,Ph} \cdot t} \cdot C_{F_{enol}}^2 \quad (6)$$

La validez de dicho modelo se muestra en la Figura 3, en la que se presentan los resultados experimentales y predichos para la descomposición de peróxido de hidrógeno y la oxidación de fenol en distintas condiciones de operación.

La desactivación del catalizador Au/CA es debida al envenenamiento de la superficie de las partículas de Au por la adsorción de ácidos orgánicos, productos típicos de oxidación. Sin embargo, la actividad es fácilmente recuperable por un tratamiento térmico en atmosfera de aire a baja temperatura (200 °C).

El catalizador Au/AC consigue, por tanto, superar las principales limitaciones de otros catalizadores sólidos empleados en CWPO, ya que no se produce la lixiviación de la fase activa y promueve un consumo eficiente de peróxido de hidrógeno (η=0,9 a 80 °C); además permite trabajar con aguas residuales con un amplio intervalo de pH (3,5 -7,5). Sin embargo, para una completa eliminación del contaminante se requieren altos tiempos de reacción (22 h) y es necesario trabajar en ciclos de reacción-regeneración. La principal ventaja de este catalizador frente a otros estudiados en la bibliografía es que resulta posible recuperar la actividad catalítica fácilmente. No obstante, no parece suficiente para avalar, en la práctica, su empleo en procesos CWPO para la descontaminación de aguas.

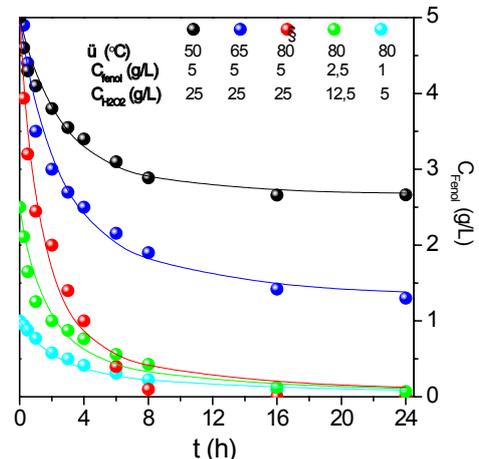
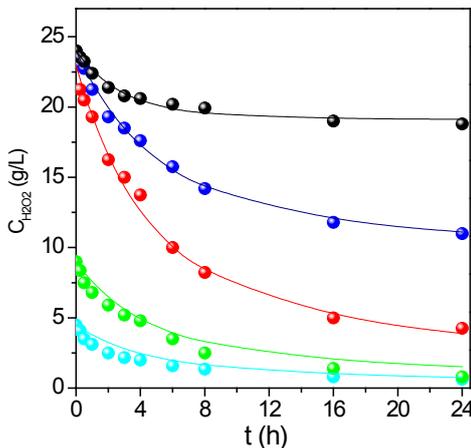


Figura 3. Resultados experimentales (símbolos) y predichos por el modelo (curvas) para la oxidación de fenol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante el catalizador Au/CA.

Figure 3. Experimental (symbols) and predicted (curves) results from CWPO of phenol with Au/CA.

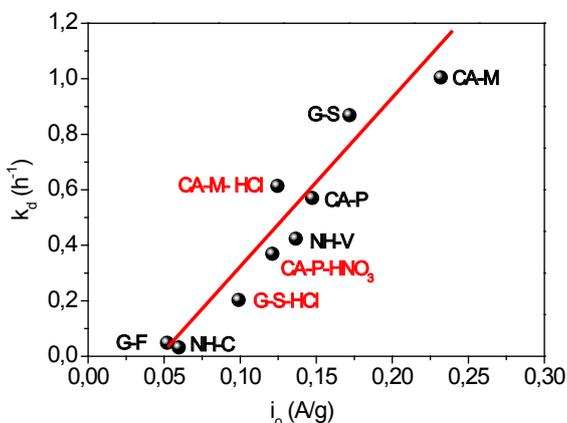
## 2.2. Empleo de materiales carbonosos como catalizadores

Una forma obvia de evitar los problemas derivados de la lixiviación de la fase metálica en los catalizadores para CWPO es prescindir de la misma. En este sentido hemos investigado el empleo directo de materiales carbonosos sin incorporación de componentes adicionales.

Se han ensayado tres tipos de materiales con propiedades diferentes: carbones activados (CA-M, ref.: 102514 y CA-P, ref.: 3108L), negros de humo (NH-C, ref.: 2156090 y NH-V, ref.: CC72R) y grafitos (G-S, ref.: 282863 y G-F, ref.: 1249167). Los carbones activados son materiales amorfos, con estructura porosa bien desarrollada y contenidos variables de grupos superficiales oxigenados (GSO). Por su parte, los grafitos son cristalinos, con bajo desarrollo superficial y prácticamente exentos de GSO, mientras que los negros de humo presentan propiedades intermedias entre ambos. Todos los materiales estudiados presentan muy bajo contenido en cenizas, exceptuando CA-M, con un 4% y G-S, con un 0,5%, en este último caso, correspondiente muy mayoritariamente a hierro.

### 2.2.1. Actividad catalítica en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno

La voltametría cíclica, técnica de caracterización electroquímica con la que pueden medirse las propiedades redox de los materiales carbonosos, permite predecir de manera rápida, económica y sencilla la actividad de los mismos en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno y poder, así, seleccionar potenciales catalizadores para el proceso CWPO. El reciente trabajo de Dominguez y col. [14] muestra que la corriente de intercambio del proceso global ( $i_0$ ), parámetro electroquímico más representativo, ya que engloba las reacciones de oxidación y de reducción de peróxido de hidrógeno, se relaciona de forma lineal con la actividad de estos materiales, determinada por la constante cinética aparente de descomposición del peróxido de hidrógeno,  $k_d$  (Figura 4).



**Figura 4.** Relación entre la corriente de intercambio global ( $i_0$ ) y la constante cinética de descomposición de  $H_2O_2$  ( $k_d$ ) para los materiales carbonosos ensayados.

**Figure 4.** Relationship between the current exchange ( $i_0$ ) and the  $H_2O_2$  decomposition ( $k_d$ ) for the carbon materials tested.

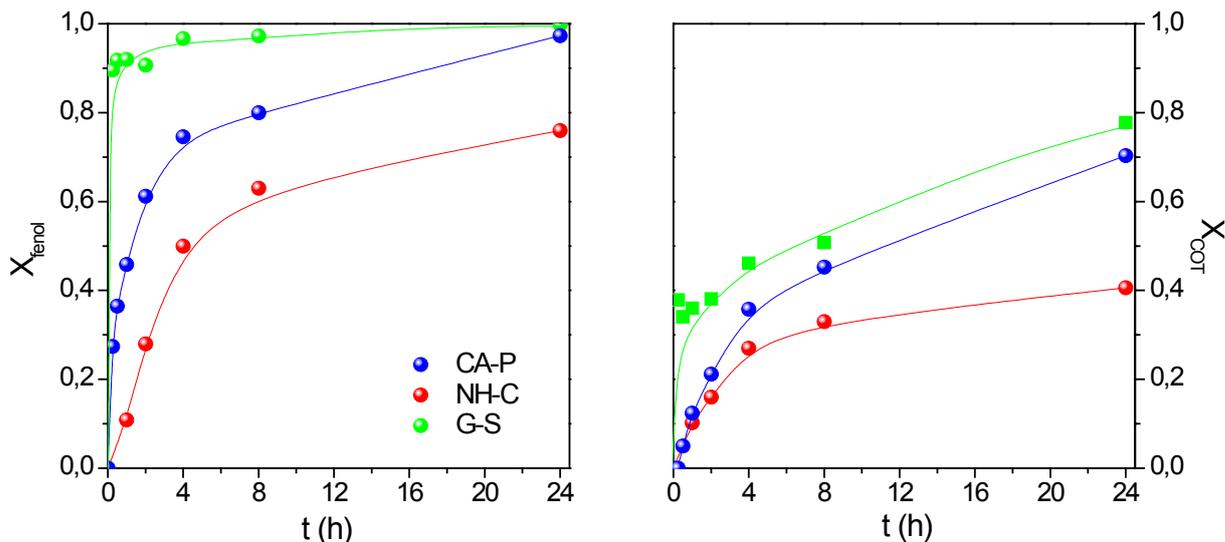
### 2.2.1. Actividad, eficiencia y estabilidad de los materiales carbonosos en el proceso CWPO

Los CAs son catalizadores eficientes en el proceso

CWPO sólo si se emplean en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos con alta afinidad por la superficie de los mismos, a concentraciones de materia orgánica relativamente altas (1-5 g/L) y relaciones de contaminante/carbón también altas (p.e.  $C_{\text{fenol}}/C_{\text{carbón}} \geq 2$ ) [15]. En estas condiciones, la superficie específica de los CAs queda cubierta en una proporción adecuada para conseguir una velocidad de descomposición del  $H_2O_2$  ajustada a las necesidades del proceso. Por otro lado, las moléculas de contaminante, al estar adsorbidas sobre el carbón, resultan fácilmente accesibles a los radicales ( $\cdot OH$ ,  $\cdot OOH$ ) formados, aumentando la probabilidad de reacción. De este modo, se han obtenido eficiencias de consumo de oxidante muy altas ( $\eta=0,9-1$ ), con una conversión prácticamente completa (>97% en el caso del fenol) y un alto grado de mineralización (70%) tras 24 h de reacción (catalizador CA-P de la Figura 5).

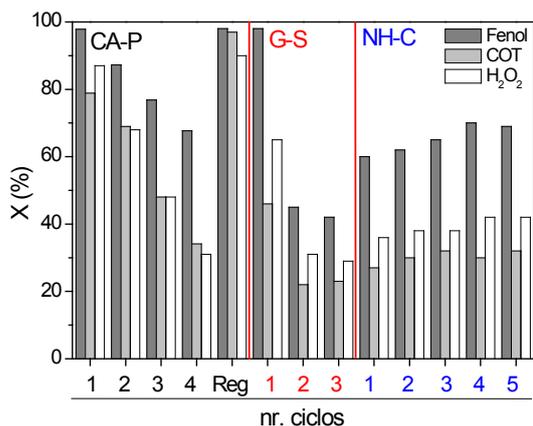
Este material (CA-P) sufre una progresiva desactivación con el número de ciclos de reacción (de 24 h cada uno) como muestra la Figura 6, debido a la adsorción de depósitos carbonosos sobre su superficie. No obstante, la actividad se recupera fácilmente mediante un tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera de aire. Por otro lado, dicha desactivación puede evitarse si los depósitos carbonosos son oxidados en el transcurso de la reacción. Esto es posible vía intensificación del proceso CWPO, alimentando oxígeno y aumentando la temperatura y presión de trabajo [16]. Los resultados obtenidos en un reactor de goteo son muy prometedores habiéndose alcanzado conversión completa de fenol y una reducción de COT del 70% a tiempos espaciales de  $160 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{fenol}}$  a 127 °C y 8 atm con la dosis estequiométrica de peróxido de hidrógeno. Se comprobó la estabilidad de este catalizador durante 135 h de operación en continuo, aunque sí se observaron algunos cambios en el carbón, como una reducción del área específica y un incremento importante de la concentración de grupos oxigenados en la superficie.

Dado que la desactivación de los carbones activados en el proceso CWPO está estrechamente relacionada con su capacidad de adsorción, cabe esperar que materiales carbonosos con menor desarrollo superficial y, por tanto, menor capacidad de adsorción, como los negros de humo y los grafitos, presenten una mayor resistencia a la misma. Se estudió la actividad de NH-C y G-S en CWPO de fenol (Figura 5) [17]. En las condiciones de operación empleadas, el catalizador G-S condujo a mayores conversiones de fenol y COT (98% y 60%) que NH-C (60% y 35%, a las 4 h de reacción) como consecuencia, en gran parte, de la contribución homogénea del Fe en disolución, procedente de las cenizas del carbón. Debido a ello, G-S mostró una acusada pérdida de actividad del primer al segundo ciclo (Figura 6). Por el contrario, NH-C se mantuvo estable durante cinco usos consecutivos, con una eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno superior a 0,9. Este material no contiene metales en su estructura y presenta una baja capacidad de adsorción. Se observó un aumento de su actividad en los primeros ciclos, gracias a un incremento del contenido de GSO, que mejora la difusión de los reaccionantes hacia los centros activos.



**Figura 5.** CWPO de fenol con distintos materiales carbonosos. Condiciones de operación:  $C_{\text{fenol},0}=5$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=25$  g/L (CA-P),  $C_{\text{fenol},0}=1$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=5$  g/L (NH-C y G-S),  $C_{\text{cat}}=2,5$  g/L,  $T=80$  °C,  $\text{pH}_0=3,5$ .

**Figure 5.** CWPO of phenol with different carbon materials. Operating conditions:  $C_{\text{fenol},0}=5$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=25$  g/L (CA-P),  $C_{\text{fenol},0}=1$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=5$  g/L (NH-C y G-S),  $C_{\text{cat}}=2,5$  g/L,  $T=80$  °C,  $\text{pH}_0=3,5$ .



**Figura 6.** Estabilidad de los materiales carbonosos ensayados en ciclos consecutivos de 24 h. Condiciones de operación:  $C_{\text{fenol},0}=1$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=5$  g/L,  $C_{\text{cat}}=2,5$  g/L,  $T=80$  °C,  $\text{pH}_0=3,5$ ,  $t=4$  h.

**Figure 6.** Performance of the carbon materials tested upon successive experiments of 24 h each at  $C_{\text{fenol},0}=1$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=5$  g/L,  $C_{\text{cat}}=2,5$  g/L,  $T=80$  °C,  $\text{pH}_0=3,5$  and  $t=4$  h.

Por lo tanto, NH-C ha demostrado ser un catalizador activo, eficiente y estable para CWPO. El análisis de las condiciones de operación mostró que bajo las más adecuadas:  $C_{\text{fenol}}=1$  g/L,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5$  g/L,  $C_{\text{cat}}=5$  g/L,  $\text{pH}=3,5$  y  $90$  °C, es posible alcanzar conversión completa de fenol y una reducción de COT del 70%, en 16 h, con una eficiencia máxima en el consumo de peróxido de hidrógeno [19]. La actividad exhibida y, sobre todo, la eficiencia en el consumo de oxidante, con este tipo de catalizador, negro de humo, material que no ha sido estudiado con anterioridad, son muy elevadas en comparación con los resultados recogidos en la bibliografía para otros materiales carbonosos. Se trata, por tanto, de un catalizador prometedor para el tratamiento de aguas residuales industriales mediante CWPO. En la actualidad trabajamos en el desarrollo de un modelo cinético con vistas a su aplicación para el diseño del proceso CWPO para el tratamiento de aguas residuales reales, con las que venimos ensayando.

### 3. Agradecimientos

Las investigaciones resumidas en este trabajo han sido financiadas por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyectos CTQ2008-03988 y CTQ2010-14807) y la Comunidad de Madrid (consorcio REMTAVARES, S2009/AMB-1588).

Nuestro agradecimiento a P. Ocón catedrática del Dpto. de Química-Física Aplicada de la UAM, y a los doctores S. Blasco y S. García por su colaboración que ha hecho posible la realización de este trabajo.

### 4. Referencias

- [1] Matatov-Meytal YI, Sheintuch M. Catalytic abatement of water pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998; 37: 309-26.
- [2] Domínguez CM. Catalizadores basados en materiales carbonosos para procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno. Universidad Autónoma de Madrid. Tesis Doctoral 2014.
- [3] Aguado J. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Universidad Rey Juan Carlos, Colección Ciencias Experimentales y Tecnología 2012.
- [4] Rokhina EV, Virkutyte J. Environmental Application of Catalytic Processes: Heterogeneous Liquid Phase Oxidation of Phenol With Hydrogen Peroxide. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 2012; 41: 125-167.
- [5] Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/Active carbon catalyst. *App. Catal. B Environ.* 2006; 65: 261-268
- [6] Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Improvement of Fe/activated carbon catalyst for CWPO upon oxidative treatment. *Proceedings of Carbon Conference*, 2008.
- [7] Zazo JA, Fraile AF, Rey A, Bahamonde A, Casas JA, Rodríguez JJ. Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal. Today* 2009; 143: 341-346.
- [8] Rey A., Faraldos M, Casas JA, Zazo JA, Bahamonde A, Rodríguez JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/ac catalysts: influence of iron precursor and Activated carbon surface. *App. Catal. B Environ.* 2009; 86: 69-77.
- [9] Zazo JA, Bedia J, Fierro CM, Pliego G, Casas JA, Rodríguez JJ. Highly stable Fe on activated carbon

catalysts for CWPO upon  $\text{FeCl}_3$  activation of lignin from black liquors. *Catal. Today* 2012; 187(1): 115-121.

[10] Rodríguez JJ, Zazo JA, Fierro CM, Bedia J, Casas JA. Procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo. Patente española, 201131674. 18 de octubre de 2011.

[11] Quintanilla A, García-Rodríguez S, Domínguez CM, Blasco S, Casas JA, Rodríguez JJ. Supported gold nanoparticle catalysts for wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 2012; 111: 81-89.

[12] Quintanilla A, Domínguez, CM Blasco, S Casas, JA Rodríguez, JJ. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Organic Pollutants by Gold. 2nd European conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 2009.

[13] Domínguez CM., Quintanilla A, Casas JA, Rodríguez JJ. Kinetics of wet peroxide oxidation of phenol with a gold/activated carbon catalyst. *Chem. Eng. J.* *Submitted*.

[14] Domínguez CM, Ocón P, Quintanilla A, Casas JA, Rodríguez JJ. The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition. *Carbon* 2013; 60: 76-83.

[15] Domínguez CM, Ocón P, Quintanilla A, Casas JA, Rodríguez JJ. Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 2013; 140–141 (0): 663-670.

[16] Quintanilla A, Fraile A, Casas JA, Rodríguez JJ. Phenol oxidation by a sequential CWPO–CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. *J. Hazard. Mater.* 2007; 146: 582-588.

[17] Domínguez CM, Ocón P, Quintanilla A, Casas JA, Rodríguez JJ. Graphite and carbon black materials as catalysts for wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 2014; 144: 599-606.