

PROCESO HETEROGÉNEO SÍMIL FENTON (PHeSF) APLICADO AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES

Eduardo A. Bernatené¹, Daniel J. Endler² y Arturo A. Vitale¹

¹ Instituto de Bioquímica y Medicina Molecular [IBIMOL, ex PRALIB (UBA y CONICET)], Fac. de Farmacia y Bioquímica (FFyB), Univ. de Buenos Aires (UBA), Junín 956, C1113AAD C.A.B.A. - eabernatene@conicet.gov.ar

² Barrozero S.R.L., H. Yrigoyen 2344, C1089ATT C.A.B.A. - info@barrozero.com

Resumen

Los procesos industriales emplean importantes volúmenes de agua, pero cuando se descartan los efluentes líquidos residuales no siempre está garantizada que en la eliminación no se incorporen compuestos recalcitrantes y/o tóxicos en las aguas superficiales y subterráneas. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) brindan una herramienta muy dúctil para abatir la materia orgánica presente hasta CO₂ y H₂O, mediante la generación del potente radical hidroxilo (\bullet OH). Sin embargo, el Proceso Homogéneo Fenton (PHF) presenta algunos inconvenientes en su implementación a escala industrial que se evitan cuando se utilizan óxidos de Fe como catalizador, dando origen de este modo al Proceso Heterogéneo Símil Fenton (PHeSF). Con este objetivo se obtuvieron muestras de efluente industrial en 60 establecimientos. Se determinó la Demanda Química de Oxígeno (DQO) inicial y final para luego calcular el porcentaje de abatimiento. Finalizado el tratamiento, todos los efluentes alcanzaron un porcentaje de abatimiento superior al 80%, con excepción de la producción de Laboratorios de Medicina Humana (LMH) y Lavaderos Industriales (LIN) que presentaron un valor de abatimiento de 73%. El tratamiento de efluentes mediante el uso de PHeSF ha probado ser muy eficiente para distintos tipos de industrias. El método resultó efectivo para valores de DQO inicial de hasta aproximadamente 25.000 mg/L. Este

sistema propone una alternativa de sencilla implementación para el tratamiento de residuos líquidos de modo más acabado y limpio, que contribuye a disminuir la progresiva contaminación ambiental generada por los efluentes líquidos industriales.

Palabras clave: POAs, Efluentes líquidos, Fenton heterogéneo.

Abstract

Industrial processes use large volumes of water, but when the liquid effluents are discarded waste is not always guaranteed that not removing recalcitrant and/or toxic compounds, so, they will be incorporated into surface water and groundwater. Advanced Oxidation Processes (AOPs) provide a very ductile tool to bring down the organic matter to CO₂ and H₂O by generating potent hydroxyl radical (\bullet OH). However, the Process Homogeneous Fenton (PHF) has disadvantages in industrial-scale implementation avoided where Fe oxides are used as catalyst, giving rise thereby to Heterogeneous Fenton Process Simile (HeFPS). With this objective, industrial effluent samples from 60 establishments were obtained. The start and end value of the Chemical Oxygen Demand (COD) were determined and then the percentage of abatement was calculated. After treatment, all effluent reached a percentage of abatement more than 80 %, except for the production of Human Medicine Laboratory (HML) and Industrial Laundries (INL) that had a value of 73 % abatement. Wastewater treatment using HeFPS has proven very efficient for various types of industries. The method was effective for initial COD values up to about 25,000 mg / L. This system proposes a simple alternative implementation for the treatment of liquid waste more cleanly finished and that contributes to the progressive decrease environmental pollution caused by industrial effluents.

Keywords: AOPs, liquid effluents, heterogeneous Fenton.

Introducción

El tratamiento efectivo de las aguas residuales industriales representa un problema urgente que la investigación en ingeniería básica debe considerar. Con el propósito de preservar el medio ambiente las nuevas directivas de los organismos de fiscalización buscan reducir los límites máximos de concentración de los componentes peligrosos en las aguas residuales que ya han sido tratadas. A pesar que los tratamientos biológicos son en general los preferidos debido a su reducido costo e impacto ambiental, la presencia de compuestos tóxicos y de baja biodegradabilidad limita su aplicación en los efluentes con elevada carga de contaminantes. En particular, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), combinan las ventajas económicas y de efectividad en el abatimiento de los contaminantes presentes (Horácová y colaboradores, 2014).

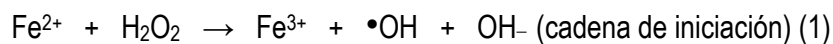
Los compuestos recalcitrantes son en general, moléculas de elevado peso molecular y de naturaleza hidrofóbica. La eliminación de estos compuestos recalcitrantes al ambiente, aún en pequeñas cantidades, puede causar su acumulación en los ecosistemas. Varios de estos compuestos recalcitrantes son capaces, directa o indirectamente, de afectar a los organismos vivos incluido el ser humano (Garrido-Ramírez y colaboradores, 2010).

Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

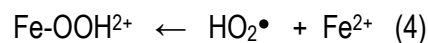
Los POAs son adecuadas alternativas para el tratamiento de los compuestos recalcitrantes que son resistentes a los procesos tradicionales biológicos y/o fisicoquímicos. Cuando las características tecnológicas y económicas son las adecuadas, la oxidación química es la elección preferida para el tratamiento de los efluentes industriales con compuestos biorefractarios, ya que su utilización involucra la total o parcial destrucción de los contaminantes a CO₂ y H₂O o en su defecto, a otros productos que son de menor peligrosidad para el ambiente y que pueden ser degradados

por otras tecnologías. Los POAs son definidos como los procesos oxidativos que generan la suficiente cantidad de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para tratar en forma efectiva el efluente industrial. El $\bullet\text{OH}$ es uno de los radicales libres más reactivos, posee el doble de poder reactivo del cloro y su potencial de oxidación se encuentra entre el flúor y el oxígeno (2,8 V) (Hermosilla y colaboradores, 2009).

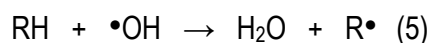
La oxidación utilizando los reactivos de Fenton, produce la disociación del oxidante y la formación de reactivos $\bullet\text{OH}$ que destruyen de manera no selectiva los contaminantes orgánicos hasta compuestos inocuos. Los reactivos de Fenton son el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ión ferroso (Fe^{2+}), ambos generan los $\bullet\text{OH}$ mediante la siguiente cadena de reacción:



Como se observa en las reacciones (1) y (2), el Fe^{2+} inicia la reacción y cataliza la descomposición del H_2O_2 en $\bullet\text{OH}$. Sin embargo, la formación de nuevos Fe^{3+} puede descomponer el H_2O_2 en H_2O y O_2 formando iones Fe^{2+} y radicales hidroxiperóxidos ($\text{HO}_2\bullet$).



En la reacción (5) se indica como los compuestos orgánicos (RH) son oxidados por los $\bullet\text{OH}$ mediante la sustracción de un protón culminando con la formación de radicales orgánicos ($\text{R}\bullet$) (Bianco y colaboradores, 2011).



Proceso Heterogéneo Símil Fenton (SHeSF)

Las tecnologías de reacción de Fenton heterogéneas utilizando óxidos de Fe como catalizadores han recibido una gran atención en la última década. Una variedad de contaminantes orgánicos (tinturas, agroquímicos y fenoles entre otros) pueden ser efectivamente degradados a través de un proceso heterogéneo utilizando óxidos de Fe como catalizadores (lepidocrocita, goetita, hematita y magnetita). Comparada con los otros óxidos de Fe, la actividad catalítica de la magnetita presenta el mayor interés, ya que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} que son los cationes cruciales para la iniciación de la reacción de Fenton. Además, como la magnetita posee propiedades magnéticas, puede ser de fácil recuperación en la soluciones terminales a través de una separación magnética, haciéndola disponible por medio de la utilización de tecnologías de “lecho móvil”. Con las ventajas de una actividad catalítica fuerte, grandes reservas disponibles y una excelente armonía con el medioambiente, la magnetita es reconocida como el material catalítico ideal (Liang y colaboradores, 2010).

Los PHeSF han ganado un amplio grado de aceptación para lograr elevadas eficiencias de remoción de los contaminantes orgánicos recalcitrantes bajo un amplio rango de pH comparados con las reacciones homogéneas. Convencionalmente, los óxidos de Fe son utilizados como catalizadores heterogéneos para el Sistema de Oxidación Fenton debido a su abundancia, sencilla separación y costo reducido. La reacción de Fenton en la cual las sales de Fe son utilizadas como catalizadores es definida como proceso Fenton homogéneo, las limitaciones a la transferencia de masa son despreciables y el ión Fe fácilmente disponible en el medio donde se produce la reacción. Sin embargo, existen algunos inconvenientes: i) dependencia del pH del sistema (2,5-4); ii) formación de barros que contienen $Fe(OH)_3$ a valores de pH cercanos a 4; iii) dificultad en la recuperación del catalizador y iv) el costo asociado a la acidificación y posterior neutralización puede limitar la utilización del sistema de oxidación Fenton homogéneo a escala industrial.

Por estos motivos, la utilización de la reacción Fenton heterogéneo es una posible alternativa para superar los inconvenientes descritos. En la catálisis heterogénea, el Fe es estabilizado dentro de los espacios intersticiales de la estructura del catalizador y puede efectivamente producir radicales $\bullet\text{OH}$ a partir de la oxidación del H_2O_2 bajo condiciones no controladas de pH y evitar la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Pouan y colaboradores, 2010).

Magnetita

Los óxidos de Fe son minerales disponibles en abundancia en la corteza terrestre. Debido a que la Fe_3O_4 es un constituyente natural del suelo y los sedimentos, puede ser potencialmente considerada como un material benigno desde el punto de vista ambiental para el tratamiento de los suelos y aguas contaminadas. La Fe_3O_4 presenta una mezcla de valencias y propiedades de óxido-reducción únicas. Se puede formar de modo natural a través de varios caminos, incluidos la corrosión del Fe metálico, la oxidación de especies ferrosas y la reducción química y biológica de especies férricas (Sun y Lemley, 2011).

Diferentes características físicoquímicas de este óxido lo propone como más atractivo para las reacciones de oxidación. El área superficial, la relación tamaño de poro/volumen y el tipo de estructura cristalina son los principales responsables de su actividad catalítica oxidativa. La fórmula química de la Fe_3O_4 es $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ donde los cationes Fe^{3+} ocupan equitativamente tanto los sitios octahédricos como los sitios tetrahédricos y los cationes Fe^{2+} sólo se ubican en los sitios octahédricos. En el proceso Fenton, la Fe_3O_4 ha ganado una importante atención respecto del resto de los óxidos debido a sus características particulares: i) es el único óxido de Fe más abundante con Fe(II) presente en su estructura para la producción de $\bullet\text{OH}$ a través de la reacción de Fenton; ii) la presencia de sitios octahédricos en su estructura que están ubicados principalmente en la superficie del cristal y que la actividad catalítica está en relación principalmente con los cationes octahédricos; iii) la sencilla separación

magnética del catalizador Fe_3O_4 del sistema de reacción a partir de sus propiedades magnéticas, iv) la producción de sistemas más activos por la modificación de las propiedades físicoquímicas de la Fe_3O_4 a través del reemplazo isoestructural del Fe por diferentes metales de transición, v) alta tasa de disolución de la magnetita comparada con otros óxidos de Fe (Hou y colaboradores, 2014; Liang y colaboradores, 2010).

Desarrollo

Material de estudio

Durante los años 2012 y 2013 se obtuvieron sesenta muestras de efluentes correspondientes a doce tipos de producción. Dentro de cada uno de ellos, se contó con efluente industrial de cinco empresas con el propósito de obtener una mayor amplitud de los perfiles de las muestras (Tabla 1).

Tabla 1: Detalle de los diferentes tipos de producción analizados.

| Producción | Abreviatura | Producción | Abreviatura | Producción | Abreviatura |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|
| Ad. Alimentarios | AAL | Frigorífico | FRI | Lácteos | LAC |
| Bijouterie | BIJ | Galletitas | GAL | Lab. Farmacéutico | LFA |
| Cosméticos | COS | Helados | HEL | Lav. Industrial | LIN |
| Curtiembre | CUR | Impresiones | IMP | Lab. Veterinario | LVE |

Las muestras se recolectaron en las cámaras de inspección, se trasladaron al laboratorio y luego se almacenaron en heladera a 5-6 °C. Se procesaron dentro de las 24 horas de su ingreso al laboratorio, efectuando tres repeticiones de cada tratamiento. El proceso consistió en las siguientes etapas:

1° Etapa: En el efluente crudo se determinaron el pH, Potencial de Óxido-Reducción (POR) y Demanda Química de Oxígeno (DQO).

2° Etapa: Se procedió a llevar a cabo la reacción, iniciando la misma con pequeñas cantidades de Fe^{2+} (sulfato de hierro heptahidratado p.a. ENSURE® y H_2O_2 30% (Perhydrol®), durante 24 hs. En esta etapa se incluyó dentro del circuito de recirculación, un cartucho conteniendo Fe_3O_4

que colaboró en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$. Se controló continuamente el POR mediante un equipo de medición marca Ludwig modelo ORP 206. Se agregó H_2O_2 para mantener la reacción dentro de los valores de la reacción de Fenton, hasta no observar variación apreciable en el valor del POR.

3º Etapa: Se ajustó el pH a un valor entre 9 y 9,5; se dejó precipitar el ión Fe^{3+} hasta obtener una porción sobrenadante traslúcida que cumpliera con los siguientes requisitos: i) DQO ≤ 700 mg/L; pH entre 7-10 y finalmente la temperatura inferior a 40 °C. El porcentaje de abatimiento del DQO se calculó según la fórmula:

$$\% \text{ Abatimiento} = [(DQO_i - DQO_f) / DQO_i] \times 100$$

En la Figura 1, se detalla el dispositivo en el cual se llevaron a cabo los ensayos con los diferentes efluentes.

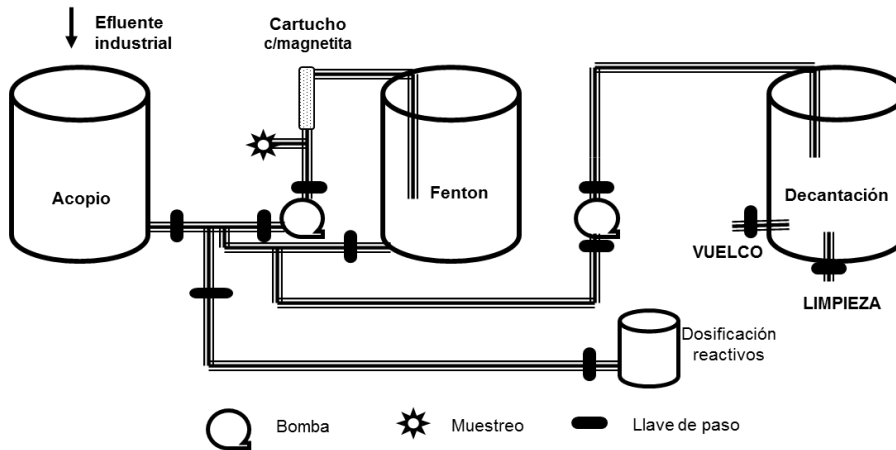


Figura 1: Dispositivo en el cual se ensayaron los efluentes industriales.

Resultados

En la Figura 2 se observan, para cada tipo de producción, los valores promedio, máximo y mínimo de DQO inicial, como así también los % de Abatimiento promedio logrado en cada tipo de producción.

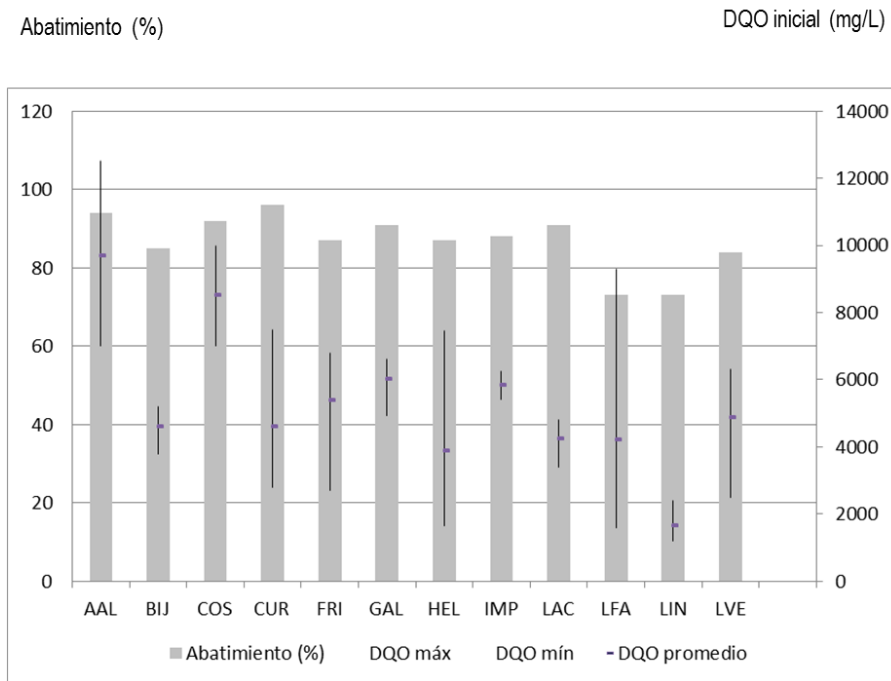


Figura 2: Valores de DQO inicial y % de Abatimiento logrados.

De los doce tipos de producción, LFA y LIN lograron un % de Abatimiento del 73%, los restantes diez alcanzaron valores superiores al 80% de Abatimiento. La mayor dispersión del valor de DQO inicial cuantificada a través del CV% (valores no presentados), se observó en las producciones de HEL (84%) y LFA (104%). La producción más uniforme en la variación del DQO inicial fue IMP (7%), mientras que el resto de las producciones se ubicaron entre 15 y 55 % de CV%.

Discusión

La tecnología Fenton es una de las más potentes y ampliamente utilizada en los POAs para el tratamiento de las aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos no-biodegradables. Sin embargo, el proceso Fenton homogéneo clásico presenta dos desventajas a evaluar: i) se presenta limitado a un rango estrecho de pH (2-3) y ii) la producción de un considerable volumen de barro al final del proceso que incrementa el costo del tratamiento. Para sortear estos inconvenientes, la potencial aplicación de catalizadores heterogéneos es una interesante herramienta alternativa (Wang y colaboradores, 2014).

En años recientes, se ha incrementado la atención en la investigación de los PHeSF con el propósito de rectificar los inconvenientes del PHF. Un catalizador sólido óptimo para los PHeSF debe ser capaz de: a) formar $\bullet\text{OH}$ a partir de H_2O_2 en un amplio rango de valores de pH; b) mostrar una elevada eficiencia en la degradación del contaminante y en el uso del H_2O_2 ; c) reducir la generación de los barros del ión metálico y presentar una estabilidad de largo plazo (Rusevova y colaboradores, 2014).

Ha sido demostrado que la combinación de tratamientos biológicos y POAs presentan las siguientes ventajas: i) el pretratamiento químico puede proteger a los microorganismos de la acción de los compuestos inhibidores y/o tóxicos, ii) el costo del tratamiento químico puede reducirse utilizando un pre- o postratamiento biológico que desde el punto de vista económico resulte rentable, iii) el tiempo de residencia es más flexible como resultado de diferentes elecciones para los tiempos de residencia en el reactor biológico y en el reactor químico, iv) los compuestos orgánicos pueden alcanzar la total mineralización, mientras que el costo total puede ser minimizado.

La correcta elección del sistema combinado puede ser llevada a cabo considerando diversos aspectos, tanto técnicos (eficiencia del

tratamiento, simplicidad de la planta, flexibilidad, etc.), como económicos (capital necesario, costo operativo que incluye el valor de los reactivos y el consumo energético, disposición de los barros, etc.). La adecuada conjunción de un pretratamiento de oxidación química con un post tratamiento biológico es conceptualmente correcta para alcanzar un incremento global de las eficiencias de los tratamientos comparada con la eficiencia individual de cada uno de ellos. El principal rol del tratamiento químico es promover la oxidación de las moléculas bioresistentes. El porcentaje de mineralización puede ser mínimo en la etapa de oxidación química con el propósito de evitar un gasto innecesario de reactivos y energía, alcanzando de este modo una reducción en el costo operativo. Sin embargo, hay que considerar que si el tiempo del pretratamiento químico es demasiado pequeño, las reacciones intermedias generadas pueden mantener a los compuestos tóxicos o no-biodegradables, con una estructura muy similar a la que tenían en el momento inicial. (Ioannou y Fatta-Kassinos, 2013).

Conclusiones

Si bien las muestras evaluadas presentaron una variación importante en el valor de DQO inicial, tanto inter- como intraproducción, los % de abatimiento logrados resultan muy promisorios en el tratamiento de efluentes líquidos industriales con compuestos biorefractarios. Además, el proceso se caracteriza por ser sustentable desde su evaluación ambiental, debido a su reducido consumo de energía.

La eficiencia del PHeSF está en relación con la tasa de generación de radicales libres y el contacto extendido de las especies químicas oxidantes con las moléculas contaminantes. La total eliminación de los compuestos carbonados orgánicos requiere importantes cantidades de oxidantes y prolongados tiempos de residencia. Por lo tanto, la oxidación parcial de los compuestos recalcitrantes incrementa su biodegradabilidad. El PHeSF puede ser utilizado como una etapa previa a un método biológico o

como una herramienta final para degradar los compuestos recalcitrantes residuales de un pretratamiento biológico o de coagulación-floculación. El método resultó efectivo para valores de DQO inicial de hasta aproximadamente 25.000 mg/L.

Este sistema propone una alternativa de sencilla implementación para el tratamiento de residuos líquidos de modo más acabado y limpio, que contribuye a disminuir la progresiva contaminación ambiental generada por los efluentes líquidos industriales.

Referencias

BIANCO, B.; DE MICHELIS, I; VEGLIÒ, F. (2011). *Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method*. Journal of Hazardous Materials 186, 1733–1738.

GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. (2010). *Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like Reactions - A review*. Applied Clay Science 47, 182–192.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. (2009). *The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes*. Chemical Engineering Journal 155, 637–646.

HORÁKOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, S.; KŘIŽ, P.; BALAKRISHNA, S.K.; ŠPATENKA, P.; GOLOVKO, O.; HÁJKOVÁ, P., EXNAR, P. HOU, L.; ZHANG, Q.; JERÔME, F.; DUPREZ, D.; ZHANG, H.; ROYER, S. (2014). *Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 144, 739– 749.

IOANNOU, L.A.; FATTA-KASSINOS, D. (2013). *Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater*. Journal of Environmental Chemical Engineering 1, 703-712.

LIANG, X.; ZHU, S.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. (2010). *The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue*. Applied Catalysis B: Environmental 97, 151–159.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. (2014). *Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*. Journal of Cleaner Production 64, 24-35.

RUSEVOVA, K.; KÖFERSTEIN, R.; ROSELL, M.; RICHNOW, H.H.; KOPINKE, F.-D.; GEORGI, A. (2014). *LaFeO₃ and BiFeO₃ perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions*. Chemical Engineering Journal 239, 322–331.

SUN, S.-H.; LEMLEY, A.T. (2011). *p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 349, 71– 79.

WANG, Y.; ZHAO, H.; LI, M.; FAN, J.; ZHAO, G. (2014). *Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid*. Applied Catalysis B: Environmental 147, 534–545.