

TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS POR FOTO FENTON CON LUZ ARTIFICIAL

Sandra Milena Silva A*
Julián Trujillo S**
Luis Guillermo Aguilar M***
Margarita Hincapié P****

Recibido: 12/12/2008

Aceptado: 05/10/2009

RESUMEN

El objetivo principal de la investigación que da lugar a este escrito fue minimizar el efecto contaminante de los residuos líquidos orgánicos solubles y medianamente solubles generados en los laboratorios del Centro de Laboratorios de la Universidad de Medellín (Medellín, Antioquia, Colombia), por medio de la fotodegradación sensibilizada (foto-fenton), usando luz artificial como fuente de radiación. Las concentraciones de hierro se variaron entre 5 y 50 mg/L y las de peróxido de hidrógeno entre 200 y 500 mg/L, y se encontró un valor óptimo para la remoción del Carbono Orgánico Total (COT) de 27.5 mg/L de Fe y 300 mg/L de H₂O₂, que corresponde a un 80% de mineralización, alcanzado en 150 minutos de irradiación.

Palabras clave: agua residual, foto fenton, luz artificial, materia orgánica, tratamiento de aguas

* Grupo de Investigaciones y Mediciones Ambientales (GEMA), Universidad de Medellín, Carrera 87 N° 30 - 65 Medellín - Colombia - 3405178. smsilva@udem.edu.co

** Grupo de Investigaciones y Mediciones Ambientales (GEMA), Universidad de Medellín, Carrera 87 N° 30 - 65 Medellín - Colombia - 3405178. jtrujillo@udem.edu.co

*** Grupo de Investigaciones y Mediciones Ambientales (GEMA), Universidad de Medellín, Carrera 87 N° 30 - 65 Medellín - Colombia - 3405178. laguilar@udem.edu.co

**** Grupo de Investigaciones y Mediciones Ambientales (GEMA), Universidad de Medellín, Carrera 87 N° 30 - 65 Medellín - Colombia - 3405178. mhincapie@udem.edu.co

ORGANIC POLLUTANT TREATMENT BY PHOTOFENTON WITH ARTIFICIAL LIGHT

ABSTRACT

The main purpose of this work was to minimize the polluting effect of organic soluble liquid wastes and moderately soluble, generated at the University of Medellín laboratories (Medellín, Antioquia, Colombia), through sensitized photo degradation (photo Fenton), using artificial light as the source of radiation. Fe concentration was changed from 5 to 50 mg/L and for H₂O₂, from 200 to 500 mg/L, finding an optimum value for Total Organic Carbon (TOC) removal of 27.5 mg/L Fe and 300 mg/L H₂O₂, which corresponds to 80% of mineralization reached in 150 min of irradiation.

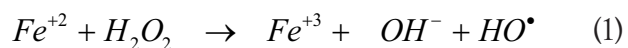
Key words: waste water, photofenton, artificial light, organic matter, water treatment

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales que generan los laboratorios químicos tienen gran cantidad de residuos orgánicos, biológicos e inorgánicos, generados estos por diferentes análisis. Muchos de estos residuos son vertidos al alcantarillado sin ningún tratamiento o solo con neutralización, situación que puede llegar a deteriorar las redes de alcantarillado e impactar negativamente las aguas receptoras donde finalmente son dispuestos.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) que involucran la generación in situ de radicales hidroxilos han tomado importancia por sus posibles aplicaciones en la descontaminación de aguas residuales. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón), y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Específicamente, el proceso fenton hace referencia a la reacción del peróxido de hidrógeno con sales ferrosas [1, 2], que genera radicales hidroxilo en condiciones de pH ácido a temperaturas moderadas y la descomposición foto-asistida del peróxido de hidrógeno con sales ferrosas (reacción de foto-fenton), los cuales forman parte de los PAO. Este proceso se convierte en catalítico cuando el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} (reacción 1), que se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación (reacción 2).



Las reacciones de fenton y foto-fenton presentan mayor actividad a pH alrededor de 2.5; a pH mayores a 3 la reacción es más lenta debido a que se presentan hidróxidos de hierro insolubles que disminuyen la concentración del ión Fe^{3+} en solución y se dificulta la transmisión de radiación, además

de que al insolubilizarse deja de estar disponible para la reacción [3]. La concentración de H_2O_2 y de hierro también influye en las velocidades de degradación debido a que la constante de velocidad de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno varía con las concentraciones iniciales de los dos reactivos [4].

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1 Reactivos del proceso foto-fenton

El radical OH^{\bullet} fue generado in situ, por la adición de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 protoquímica[®], 35% (V/V) y sulfato ferroso, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Merck[®], 99.5% en solución acuosa. Adicionalmente, en el proceso se empleó ácido sulfúrico, H_2SO_4 2 N y óxido de manganeso (MnO_2).

1.2 Foto-reactor. Lámpara de mercurio

Los diferentes ensayos de foto-fenton que se realizaron con radiación artificial se hicieron con una lámpara de mercurio de baja presión Atlantic Ultraviolet[®], modelo MP36B, la cual está rodeada por una carcasa de acero inoxidable, con una entrada y salida de agua y con una capacidad volumétrica de 7 L. El tubo de la lámpara es de 86 cm de largo y 1.5 cm de diámetro y la salida máxima es de 38 watts. La lámpara tiene una radiación UV monocromática a una longitud de onda de 254 nm.

El sistema incluye además un tanque de almacenamiento, una bomba de recirculación sumergible y un sistema de agitación, para garantizar la homogeneización y la turbulencia para proveer oxígeno disuelto en la solución. En las figuras 1 y 2 se puede observar un diagrama de flujo del sistema foto-reactor y una fotografía del sistema fotocatalítico.

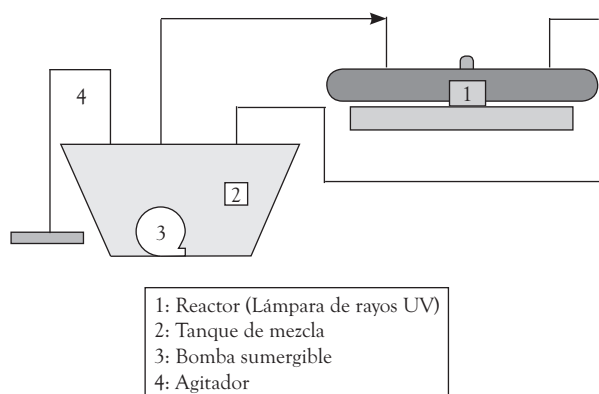


Figura 1.

Diagrama de flujo del sistema, foto-reactor.

Fuente: elaboración propia

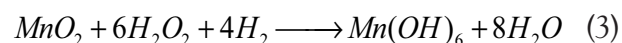
En el tanque de mezcla se homogeneizó y recirculó el agua residual a un caudal de 80 mL/s pasando por la irradiación UV. Las muestras fueron tomadas en el efluente de la lámpara cada hora.

1.3 Análisis

El carbono orgánico total (COT) fue determinado con un analizador Shimadzu TOC - VCHP. La demanda química de oxígeno (DQO [mg/L O₂]) se midió con el método colorimétrico a reflujos cerrado con un espectrofotómetro spectronic 601 Milton Roy. El consumo de peróxido de hidrógeno fue determinado por titulación yodométrica y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) se realizó por el método Winkler APHA-AWWA-WPCF, 2005.

1.3.1. Eliminación del peróxido de hidrógeno

Se utilizó óxido de manganeso para eliminar el peróxido de hidrógeno que quedó sin reaccionar en las muestras, como lo indica la reacción 3 [5].



Se tomaron 25 mL de la muestra y se le adicionaron aproximadamente 0.5 g de MnO₂, se agitó magnéticamente por 15 minutos hasta desaparición

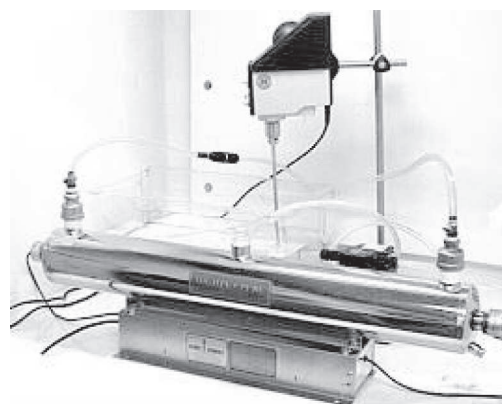


Figura 2.

Imagen del Sistema fotocatalítico.

Fuente: elaboración propia

de burbujas y se filtró con papel de filtro de 0.45 μm. Se verificó la ausencia del peróxido de hidrógeno, por medio de titulación yodométrica.

1.3.2. Biodegradabilidad de la muestra tratada

Se usó el test de Zanh-Wellens como indicador de la biodegradabilidad de la muestra; esta fue evaluada a dos concentraciones de COT, 47 y 16 mg/L.

1.3.3. Determinación de las concentraciones óptimas para la fotodegradación

Para encontrar las concentraciones óptimas de Fe²⁺ y H₂O₂ en la degradación de los compuestos orgánicos, se trabajó el diseño de experimentos factorial en tres niveles. Las variables de entrada fueron la concentración de hierro y la concentración de peróxido de hidrógeno. El pH se fijó en 2.8, al igual que la concentración inicial del COT a 100 mg/L. Las concentraciones de Fe variaron entre 5 y 50 mg/L y las de H₂O₂ entre 200 y 500 mg/L.

1.3.4. Caracterización de las aguas residuales

Las aguas residuales a tratar provenían de los residuos líquidos orgánicos generados en el Centro

de Laboratorios de la Universidad de Medellín. Esta agua fue caracterizada mediante la determinación del COT, DQO, DBO₅, nitrógeno amoniacal, nitritos, nitratos, cloruros y pH.

1.3.5. Metodología experimental de foto-fenton

A la muestra a tratar se le ajustó el pH en todos los experimentos de foto-fenton a 2.8 para evitar la formación de hidróxidos de hierro que se precipitarían en el medio. Para ello, se utilizó una solución de ácido sulfúrico 2 N. Se añadió al tanque de mezcla la cantidad necesaria de ácido y se recirculó el agua por todo el sistema durante 15 minutos para homogeneizar la solución. Transcurrido este tiempo se comprobó que el pH del agua fuera el correcto.

Con el pH de 2.8, se añadió al tanque el hierro necesario en cada caso en forma de solución concentrada de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄ • 7H₂O), para realizar las experiencias con foto-fenton. Se esperó nuevamente 15 minutos para que se homogeneizara la concentración.

El último reactivo que se adicionó al sistema (tanque de mezcla que contiene la solución acidulada con el agua residual y la sal de Hierro), fue el H₂O₂ el cual, en cada experimento, fue analizado permanentemente para garantizar la cantidad suficiente de este reactivo durante la reacción fenton y foto-fenton. Posteriormente, se hizo recircular toda la solución, y se dio inicio al proceso fenton (en la oscuridad); luego de 60 minutos de recirculación, se encendió la lámpara, dando inicio a la reacción foto-fenton.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Caracterización del agua residual

Al realizar la caracterización de las aguas residuales se encontraron los siguientes valores (tabla 1)

Tabla 1. Características del efluente

Parámetro	Valor (mg/l)
COT	496
DQO	114.8
DBO ₅	104.6
pH	3.53
NH ₄ ⁺	22.4
NO ₃ ⁻	0
NO ₂ ⁻	0
Cl ⁻	1.43

Fuente: elaboración propia

En la tabla 1 se muestran las concentraciones halladas de algunos parámetros fisicoquímicos de esta agua residual, donde se encontró un agua ácida con una carga considerable de materia orgánica e inorgánica. Adicionalmente, puede decirse que en el agua residual hay poca presencia de cloruros y ninguna de nitritos y nitratos. Con respecto al nitrógeno amoniacal, se evidencia una alta concentración, asociada a la presencia de compuestos nitrogenados.

Asimismo, la existencia de un pH de 3.53, hizo necesaria la adición de ácido sulfúrico 2N, con el fin de disminuir este valor y evitar así la formación de hidróxidos de hierro.

2.2 Proceso foto-fenton con el agua residual

Inicialmente se realizaron ensayos de fotólisis para comprobar el comportamiento de la mezcla a la longitud de onda de 254nm que tiene la lámpara utilizada y se comprobó que fue mínimo el efecto de esta sobre el contenido orgánico de la solución, por lo tanto, se puede decir que no se presenta fotólisis (figura 3).

Igualmente se realizaron ensayos con fenton, y se observó una ligera disminución en el COT de aproximadamente el 20% en 500 minutos de tratamiento.

La figura 3 compara los comportamientos de la fotólisis, fenton y foto-fenton y a partir de ella se puede ver claramente el comportamiento del tratamiento foto-fenton con respecto a la fotólisis y al fenton, donde se evidencia que la mineralización de los contaminantes ocurre muy rápidamente en 180 minutos.

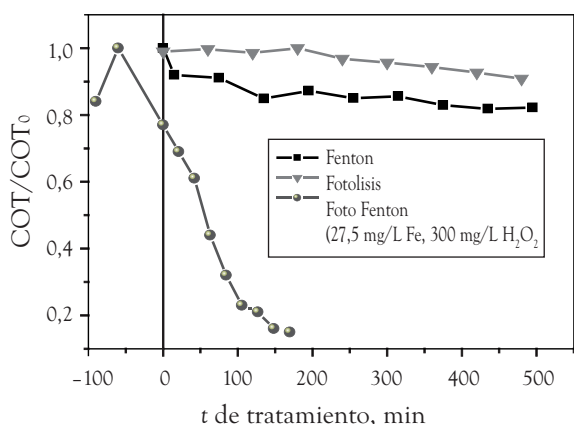


Figura 3. Comparación del efecto de la variación de la concentración de hierro en el proceso foto-fenton, con 300 mg/L de H₂O₂ usando una lámpara de mercurio.

Fuente: elaboración propia

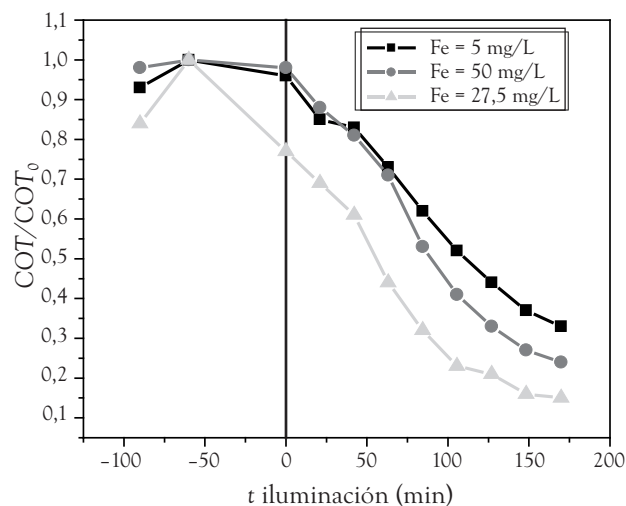


Figura 4. Comparación del efecto de la variación de la concentración de hierro en el proceso foto-fenton, con 300 mg/L de H₂O₂ usando una lámpara de mercurio

Fuente: elaboración propia

2.2.1. Efecto de la concentración de la sal de hierro

Se ha demostrado que la cantidad de hierro necesaria para realizar óptimamente la degradación está en el rango de unas pocas decenas de mg/L [6-8].

Los resultados de los ensayos de fotodegradación realizados (figura 4) mostraron que al inicio del tratamiento sin radiación (proceso fenton), la mezcla presentó una ligera mineralización, que es mayor con 27,5 mg/L de hierro. En el momento en que se dio inicio al proceso foto-fenton el carbono orgánico total (COT) en la mezcla disminuyó rápidamente hasta los 150 minutos de tratamiento, con un 80 % de mineralización.

Comparando los valores normalizados de COT en foto-fenton con las diferentes concentraciones de Fe y aplicando un análisis de ANOVA simple, se encontró que cuando se varía la concentración de hierro (5, 27,5 y 50 mg/L), para la remoción del carbono orgánico total, con un 95% en el nivel de confianza, en cualquiera de los valores de hierro usados, los datos no presentan variabilidad significativa entre sí, dado que el valor P obtenido en el análisis es mayor de 0.05 (tabla 2, figura 5).

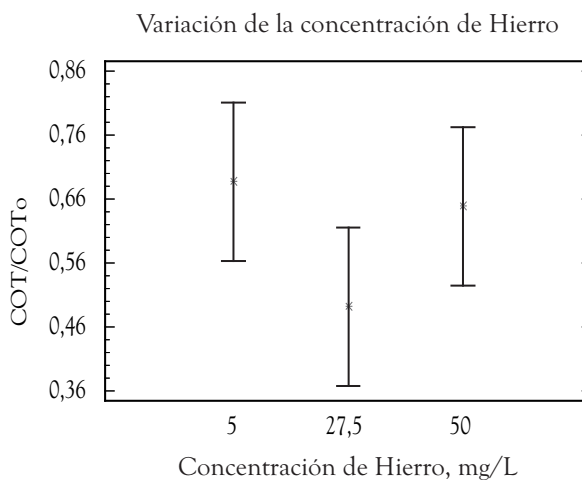


Figura 5. Comportamiento estadístico en la variación de hierro del proceso foto-fenton

Fuente: elaboración propia

Tabla 2. Análisis de varianza del carbono orgánico total con diferentes concentraciones de hierro

factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
Entre grupos	0,235319	2	0,11766	1,46	0,2493
Sin grupos	2,42554	30	0,0808515		
Total (corr)	2,66086	32			

Fuente: elaboración propia

2.2.2 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

La figura 6 muestra cómo con la adición de peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de mineralización, siendo más efectiva la concentración de 300 mg/L de H₂O₂.

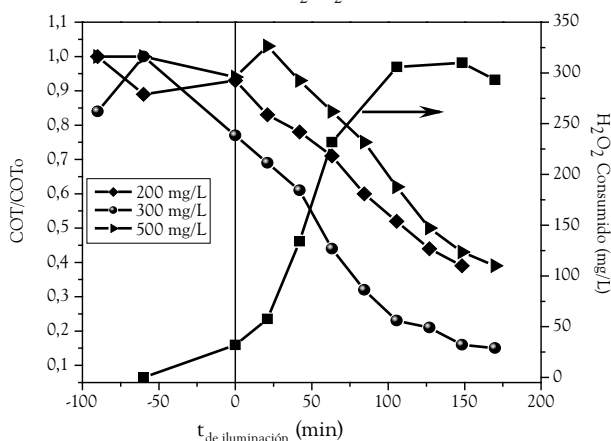


Figura 6. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno a una concentración de 27,5mg/L de hierro.

Fuente: elaboración propia

A partir de la información de la tabla 3 puede decirse que entre las variables analizadas para distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno:

Tabla 3. Análisis de varianza del carbono orgánico total con diferentes concentraciones de peróxido

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
Entre grupos	0,455406	2	0,227703	3,47	0,0445
Sin grupos	1,90205	29	0,0655878		
Total (corr)	2,35745	31			

Fuente: elaboración propia

200, 300, 500 mg/L y carbono orgánico total, estadísticamente existen diferencias significativas en el comportamiento del COT, según las concentraciones del peróxido de hidrógeno 300 y 500mg/L empleadas en el proceso. Esta situación se evidencia en la figura 7, donde se observa claramente cómo la concentración promedio normalizada de COT, varía considerablemente de un nivel a otro del peróxido analizado, dado que el valor P obtenido en el análisis es menor de 0.05.

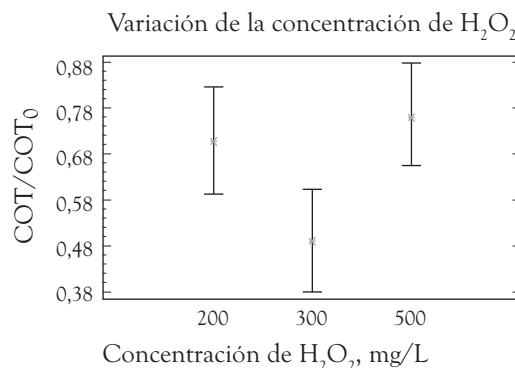


Figura 7. Comportamiento estadístico en la variación de peróxido de hidrógeno en el proceso foto-fenton a una concentración de 27,5mg/L de hierro.

Fuente: elaboración propia

2.2.3. Cálculo de la velocidad de reacción

El cálculo de las velocidades de degradación se ha llevado a cabo graficando el $\ln(C/C_0)$ versus el tiempo de tratamiento y se encontró que sigue una cinética de primer orden. Para el caso de los experimentos de foto-fenton, se asume que la reacción determinante en este proceso es la reacción de los radicales hidroxilos (HO^\bullet) con el contaminante.

La velocidad de reacción se define entonces según la ecuación 4.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K * t \quad (4)$$

Según esto, la pendiente de la gráfica del $\ln(C/C_0)$ frente a $t_{\text{iluminación}}$, proporciona la constante cinética de primer orden.

Si se utiliza para el cálculo cinético un COT_0 que corresponde al carbono orgánico total de la mezcla al principio de la iluminación y no se tiene en cuenta la reacción en la oscuridad se confirma el comportamiento lineal de $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ en función del tiempo de iluminación, como se observa en la figura 8. De este modo, se calcularon las constantes de velocidad de mineralización a concentraciones de 5, 27.5 y 50 mg/L de Fe, las cuales fueron $k'_{\text{COT}} = 0.007 \text{ min}^{-1}$, $k'_{\text{COT}} = 0.0112 \text{ min}^{-1}$ y $k'_{\text{COT}} = 0.009 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, indicando esto que la concentración óptima de hierro es de 27.5ppm y se presenta un decrecimiento en la k'_{COT} con un aumento en la concentración de hierro; esto se puede deber: a) a un incremento en la turbiedad de la solución durante el foto tratamiento, la cual disminuye la absorción de la luz UV requerida para el proceso foto-fenton; b) el Fe^{2+} puede competir con los compuestos orgánicos en solución por radicales HO^\bullet o c) la concentración de H_2O_2 fijada, puede llegar a ser el factor limitante de la reacción redox cuando se usa una alta concentración de hierro.

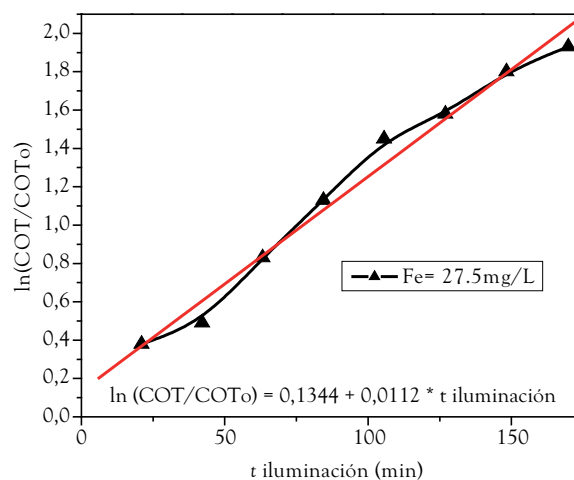


Figura 8. Comportamiento lineal del COT de 27.5 mg/L de hierro en el proceso foto fenton, usando una lámpara de mercurio

Fuente: elaboración propia

Los análisis de la constante aparente de velocidad de mineralización $k_{\text{ap,COT}}$ halladas con la ecuación $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$, mostraron que la eficiencia de la mineralización aumentó cuando la concentración de H_2O_2 se incrementó a 300 mg/L y disminuyó con 500 mg/L. La disminución posiblemente se debe a reacciones competitivas entre el exceso de H_2O_2 y los radicales HO^\bullet y a la auto descomposición de H_2O_2 en oxígeno y agua, produciendo un efecto inhibitorio en la degradación [9].

2.2.4. Biodegradabilidad de la muestra tratada

Una característica importante de analizar en las aguas tratadas es su biodegradabilidad con el test de Zanh's Wellens, cuyo objetivo es evaluar el potencial de la biodegradabilidad final de sustancias orgánicas no volátiles y solubles en agua cuando se exponen a una concentración relativamente alta de microorganismos.

En este ensayo, las muestras se mezclan con medio mineral y con una cantidad relativamente alta de biomasa o lodos activos en una solución acuosa que es agitada y aireada (para asegurar

una concentración de oxígeno disuelto), entre 20 y 25° C en la oscuridad o bajo luz difusa durante un período de 28 días; además se preparan varios blancos (dependiendo de las diferentes cantidades de biomasa adicionada) que sólo contienen lodos activos y medio mineral en agua destilada.

La biomasa se preparó con una muestra fresca de lodos activos procedentes de la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) de San Fernando de las Empresas Públicas de la ciudad de Medellín, la cual se dejó reposar durante 30 minutos y se eliminó luego el sobrenadante. Las bacterias decantadas se centrifugaron durante 3-5 minutos a unas 1000-1500 rpm. Se resuspendió la biomasa en agua mineral por agitación. Por último se volvió a centrifugar, se eliminó el sobrenadante y quedó la biomasa lista para pesarse y mezclarse con la muestra correspondiente.

El medio mineral corresponde a compuestos que sirven como nutrientes para la biomasa, los cuales corresponden a la mezcla en agua desionizada de sustancias como KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10]

La degradación biológica se sigue mediante la medición del COT a diferentes intervalos de tiempo. La razón del COT después de cada intervalo de tiempo, con respecto al valor tomado tres horas y 30 minutos después del comienzo del ensayo, se expresa en forma de porcentaje de biodegradabilidad (ecuación 5).

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] * 100 \quad (5)$$

D_t es el porcentaje de biodegradación medido en el intervalo de tiempo t ; C_A es la concentración (mg/L) de COT en la suspensión medido después de 3 horas y 30 minutos de incubación; C_t es la concentración (mg/L) de COT en la suspensión a tiempo t ; C_{BA} es la concentración (mg/L) de COT en los blancos medidos después de 3 horas y 30 minutos de incubación; C_B es la concentración (mg/L) de COT en los blancos a tiempo t .

Aquellos contaminantes cuyo porcentaje de biodegradación supera el 70% son considerados biodegradables después de un determinado número de días (máximo 28) en contacto con los lodos activos procedentes de la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) de San Fernando, como lo muestra la figura 9.

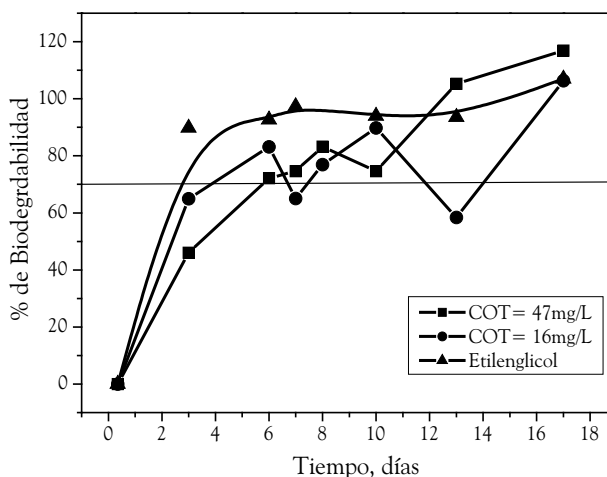


Figura 9. Porcentaje de biodegradación obtenido mediante Zahn-Wellens. Etilenglicol: sustancia patrón utilizada en este método.

Fuente: elaboración propia

3. CONCLUSIONES

El tratamiento con foto-fenton con radiación artificial es viable para depurar las aguas residuales con compuestos orgánicos solubles en agua, provenientes del laboratorio químico.

Las concentraciones que mineralizan en menor tiempo el agua tratada son 27.5 mg/L de Fe y 300mg/L de H_2O_2

Las aguas tratadas en esta investigación con el proceso foto-fenton son biodegradables.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de Medellín por la financiación del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] R. G. Zepp, B. C. Faust, and J. Hoigné, "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (ph = 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction," *Environmental Science and Technology*, vol. 26, no. 2, pp. 313-319, 1992.
- [2] R. Bigda, "Consider fenton 's chemistry for wastewater treatment," *Chemical Engineering Progress*, vol. 91, no. 12, pp. 61-66, 1995.
- [3] S. P. Parra, "Coupling of photocatalytic and biological proceses as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects," École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2001.
- [4] J. De Laat, and H. Gallard, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling," *Environmental Science and Technology*, vol. 33, pp. 2726-2732, 1999.
- [5] I. A. Balcioglu, and I. Arslan, "Treatment of textile industry wastewater by enhanced photocatalytic oxidation reaction," *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 4, no. 2, pp. 189-195, 1999.
- [6] D. Barceló, and M. Petrović, "Emerging contaminants in wastewaters," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 11, pp. 1019, 2007.
- [7] P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods," *Advances in Environmental Research*, vol. 8, pp. 553-597, 2004.
- [8] M. Hincapié, M. I. Maldonado, I. Oller *et al.*, "Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances," *Catalysis Today*, vol. 101, pp. 203-210, 2005.
- [9] V. Sarria, M. Deront, P. Péringer *et al.*, "Degradation of biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 40, no. 231-246, 2003.
- [10] E. Unión Europea, "Zahn-Wellens biodegradability test. Directiva 88/302/EEC," 1988.