

Optimización del proceso de ferroxidación para la eliminación de metales pesados de agua residual

Torres León Diego Abraham^{1*}, Vaca Mier Mabel¹, Rojas Valencia María Neftalí², López Callejas Raymundo¹, Terres Peña Hilario¹, Lizardi Ramos Arturo¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. CP. 02200, México.

² Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Ciudad de México. CP. 04510, México.

*Autor para correspondencia: torres.leon.diego29@gmail.com

Recibido:

16/julio/2019

Aceptado:

20/octubre/2019

Palabras clave:

Optimización,
ferroxidación,
metales pesados.

Keywords:

Optimization,
ferroxidation,
heavy metals

RESUMEN

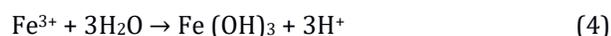
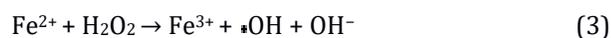
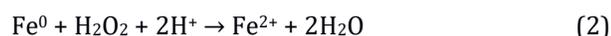
Se buscó optimizar un proceso de remoción de arsénico, cromo y vanadio disueltos en agua residual industrial, mediante ferroxidación con viruta de (Fe (0)). Aplicando un diseño factorial 2^k , se analizaron cuatro parámetros: concentración de contaminantes, tamaño y cantidad de viruta de hierro y tiempo de residencia. Solo el tiempo de residencia afectó significativamente la eficiencia. A partir de concentraciones iniciales de 14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L, se obtuvieron remociones de más del 98%, con 8 h y 16 h de tiempo de retención. Cuando se evaluaron tiempos menores a 8 h, en 4 h se observó una remoción mayor al 98% en As y 100% en V, sin embargo, la remoción de Cr sólo fue cercana al 90%, lo que implicó concentraciones finales que rebasan los límites de la NOM-001-SEMARNAT-1996, por lo que se propone combinar la ferroxidación con un proceso de precipitación química.

ABSTRACT

We aimed to optimize a process of removal of arsenic, chromium and vanadium dissolved in industrial wastewater by ferroxidation with Fe (0) chips. Applying a 2^k factorial design, four parameters were analyzed: pollutant concentration, size and amount of iron chips of and residence time. Only the residence time significantly affected efficiency. From initial concentrations of 14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L and 13.53 mg V/L, were removals of more than 98%, with 8 h and 16 h of retention time. When retention times were less than 8 h, in 4 h we observed 98% As and 100% V removals, however, the removal of Cr was only close to 90%, which meant final concentrations that exceed the limits of the NOM-001-SEMARNAT-1996, it was therefore proposed to combine the ferroxidation with a chemical precipitation process.

Introducción

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua se ha incrementado severamente debido a actividades antropogénicas, esto ha iniciado una preocupación ambiental y de salud pública a nivel mundial, debido principalmente a la persistencia, toxicidad y tendencia a la bioacumulación de compuestos de estos contaminantes (Bradl, 2002). En la última década se ha estudiado el uso de hierro de valencia cero para la remoción de contaminantes, esta tecnología es rentable debido a que el material es abundante, económico, fácil de producir y su proceso de regeneración requiere poco mantenimiento (Fu et al., 2014). El proceso fisicoquímico de adsorción y co-precipitación se fundamenta en la oxidación del hierro a especies de valencia (III), las cuales captan a los metales oxidados y finalmente precipitan (Abass et al., 2016). Por otro lado, el hierro cero requiere de la presencia de oxígeno disuelto, ya que transfiere dos electrones a la molécula de O₂ para producir H₂O₂ (Ec. 1). El H₂O₂ puede reducirse a agua mediante otra transferencia de dos electrones desde el hierro (Ec. 2). Además, la combinación de H₂O₂ y Fe²⁺ (conocida como reacción de Fenton) puede producir radicales hidroxilo (-OH) que poseen una fuerte capacidad de oxidación (Ec. 3). Se pueden formar lentamente fases coloidales debido a la insolubilidad de Fe³⁺ para valores de pH entre 5 y 9, típicos de aguas naturales (Ec. 4) (Trizcz et al., 2009).



Se han realizado investigaciones enfocadas a la remoción de metales pesados y metaloides como cromo hexavalente, plomo o arsénico; por ejemplo, Olea-Mejía et al. (2017) estudiaron la remoción de cromo (VI) de agua mediante hierro cero nano estructurado, de una concentración inicial de 50 mg/L de Cr (VI), reportando una remoción de 100%; Wang et al. (2017) prepararon hierro cero valente (ZVI por sus siglas en inglés) nano escala, recubierto con Mg para la remoción de Cr⁶⁺, variaron el pH en la disolución entre 3 a 11 y encontraron co precipitados de Cr (III)-Fe (III) adsorbidos en la superficie del ZVI nano escala recubierto con Mg. Existen algunas investigaciones donde se han optimizado los procesos de remoción de contaminantes o recuperación de algunos materiales, como el trabajo realizado por Rangel et al. (2015), quienes optimizaron un proceso de lavado con diferentes disoluciones para recuperar cromo hexavalente de un residuo industrial y observaron que el factor determinante fue la relación solvente/residuo, logrando recuperar 5394.73 mg/kg de Cr.

En este trabajo se presenta una optimización del proceso de ferroxidación en la remoción de arsénico, cromo y vanadio, disueltos en agua residual proveniente de una industria metal mecánica.

Se optimizó el proceso variando diferentes parámetros, tiempo de residencia, concentración de contaminantes, tamaño de viruta y cantidad de hierro utilizado.

Metodología

Se utilizaron dos muestras de agua residual de una industria metal mecánica contaminada con arsénico, cromo y vanadio, la caracterización fue llevada a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Varian SpectrAA 200, según se describe más adelante, los resultados se muestran en la tabla 1. Se evaluó la técnica con cuatro parámetros como variables, concentración de contaminantes, tamaño de viruta, cantidad de hierro utilizado y el tiempo de residencia.

La viruta utilizada fue de origen comercial y se tamizó obteniendo dos tamaños de partícula diferente, menor a 1 mm y mayor a 1.6 mm.

Los tratamientos se basaron en un diseño factorial 2^k, para conocer los efectos que tienen los parámetros mencionados sobre el proceso de ferroxidación, se evaluaron cuatro parámetros (k=4) por lo que se tuvieron un total de 16 experimentos o tratamientos.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de agua industrial.

Contaminante	Concentración (mg/L)	
	C1	C2
As	14.16	7.08
Cr	12.82	7.44
V	13.53	5.67

Se colocaron las virutas de hierro comercial y 100 mL del agua a tratar en un reactor sellado herméticamente, se inyectó un flujo constante de aire, que serviría para la oxidación del hierro. El hierro se oxidó hasta formar la especie Fe(OH)₃ predominantemente, este compuesto es insoluble en agua, se flocula y posteriormente precipita junto con los metales, que retiene por adsorción (Trizcz et al., 2009). Pasado el tiempo de retención el agua del reactor se filtró para separarla de los lodos generados.

Para comprobar la remoción de metales pesados se realizó una caracterización del agua tratada por medio de espectrometría de absorción atómica de acuerdo a la norma NMX-AA-051-SCFI-2016.

Resultados y discusión

Las pruebas de ferroxidación se realizaron con tiempos de residencia de ocho y dieciséis horas variando el tamaño (menor a 1 mm y mayor a 1.6 mm) y la cantidad de viruta de hierro (10 g y 20 g) y la concentración de la muestra, en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los primeros 8 tratamientos donde se usó un tiempo de retención de 8 h, también se detalla cada tratamiento. Se observa que la cantidad de viruta utilizada no afecta a la eficiencia del proceso, por lo que se puede inferir que el hierro no es el reactivo limitante en cualquiera de los tratamientos. Los experimentos 5, 6, 7 y 8 resultaron los más eficientes, en éstos se utilizó al inicio la concentración C2 (7.0 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.67 mg V/L), la remoción de As y V fue del 100% mientras que se alcanzó una remoción del 98% en estos experimentos. En los tratamientos 1, 2, 3 y 4 la concentración inicial fue C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), con el tratamiento 1 se logró una remoción mayor al 98% para los tres contaminantes, siendo éste el más efectivo cuando se tiene la concentración C1 y 8 h.

La variación de la viruta parece no afectar el rendimiento del proceso al igual que las cantidades de hierro evaluadas en este trabajo.

Tabla 2. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación con 8 horas de tiempo de retención, C se refiere a la concentración utilizada.

No.	% Remoción			Detalle del tratamiento			
	As	Cr	V	Tiempo (h)	Cantidad de viruta (g)	Tamaño de viruta (mm)	C
1	98.2	98.6	98.0	8	10	<1	C1
2	94.5	97.3	93.9	8	10	>1.6	C1
3	97.8	97.7	97.2	8	20	<1	C1
4	89.4	95.7	82.2	8	20	>1.6	C1
5	100	98.4	100	8	10	<1	C2
6	100	98.4	100	8	10	>1.6	C2
7	100	98.6	100	8	20	<1	C2
8	100	98.4	100	8	20	>1.6	C2

Los resultados de los tratamientos con dieciséis horas de retención son mostrados en la tabla 3, al igual que con los tratamientos previos se observa que la cantidad de hierro no es un reactivo limitante pues la variación utilizada no afecta al rendimiento del proceso, de igual forma la variación del tamaño de viruta no causa efecto en el proceso.

Cuando se usó la concentración C2 (tratamientos 13, 14, 15 y 16) se alcanzó una remoción del 100% en As y V, siendo éstos los más eficientes. Mientras que al utilizarse la concentración C1 (tratamientos 9, 10, 11 y 12), la remoción fue de 100% en vanadio en los 4 casos, se alcanzó la mayor remoción en Cr con el tratamiento 12, 20 g de viruta y tamaño mayor a 1.6 mm, aunque se tiene una mínima diferencia con los demás tratamientos.

Tabla 3. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 16 horas de tiempo de retención, C se refiere a la concentración utilizada.

No.	% Remoción			Detalle del tratamiento			
	As	Cr	V	Tiempo (h)	Cantidad de viruta (g)	Tamaño de viruta (mm)	C
9	97.7	99.8	100	16	10	<1	C1
10	100	99.9	100	16	10	>1.6	C1
11	98.8	98.8	100	16	20	<1	C1
12	99.1	100	100	16	20	>1.6	C1
13	100	99.9	100	16	10	<1	C2
14	100	98.6	100	16	10	>1.6	C2
15	100	99.6	100	16	20	<1	C2
16	100	99.1	100	16	20	>1.6	C2

Con los resultados obtenidos experimentalmente y con ayuda del software Minitab v18.1 se llevó a cabo el análisis estadístico del diseño factorial, obteniendo el diagrama de Pareto de los efectos de las variables, este diagrama determina la importancia de los efectos, en la figura 1 se observa que la variable t (tiempo de retención) es la única que cruza la línea de referencia por lo que es estadísticamente significativa en el nivel de $\alpha=0.05$, mientras que las demás variables no son significativas para este sistema.

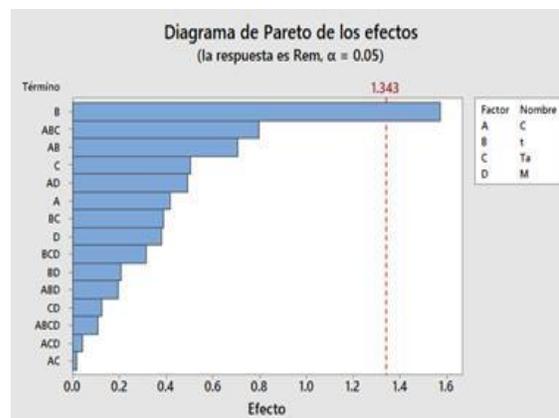


Figura 1. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.

Debido a los largos tiempos de retención y la alta generación de lodos considerados como residuos peligrosos por su concentración de arsénico, se propuso optimizar el proceso de ferroxidación, por lo que se evaluó disminuyendo el tiempo de residencia. Con base en los resultados del diagrama de Pareto se utilizó sólo un tamaño de viruta (mayor a 1.6 mm) y una sola concentración (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L) pues son variables sin efecto en el proceso de ferroxidación. Se redujo la cantidad de viruta a un gramo pues el hierro se encontró en exceso en los tratamientos anteriores, esto además de generar menos lodos también genera una disminución en los costos al requerir comprar una cantidad menor de hierro, lo que podría hacer más rentable el proceso. La reducción del tiempo de retención también disminuye costos, pues se reduciría el gasto para suministrar oxígeno al reactor.

Los resultados obtenidos en la optimización del proceso de ferroxidación se muestran en la figura 2. Se observa que la concentración de vanadio disminuye en un porcentaje cercano al 95% en una hora de tiempo de residencia, a las cuatro horas el porcentaje de remoción para este metal pesado es de 100%. Con una hora del proceso de ferroxidación se alcanza una remoción cercana a 80% de arsénico, esta remoción aumenta a un 98% pasadas cuatro horas y se mantiene esta concentración hasta las ocho horas.

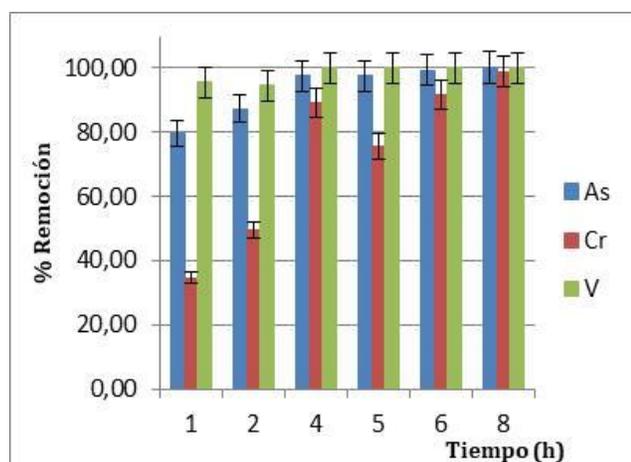


Figura 2. Remoción de arsénico, Cromo y vanadio a diferentes tiempos de residencia.

Se removió cerca del 35% de cromo con una hora de retención, la concentración disminuye hasta alcanzar una remoción de 90% en seis horas y cerca del 98% pasadas ocho horas, siendo este el porcentaje de remoción más alto para este contaminante. De acuerdo con estos resultados el proceso de ferroxidación se podría utilizar con cuatro horas de tiempo de residencia para alcanzar remociones cercanas al 98% de arsénico (0.3 mg/L) y remociones del 100% de vanadio. Sin embargo, la

remoción de cromo con este tiempo es del 90%, alcanzando una concentración de 1.2 mg/L.

Con este tiempo de retención, ambas concentraciones, la de As y la de Cr, se encuentran por encima de los límites establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (0.1 mg As/L y 0.5 mg Cr/L), por lo que se propone combinar este proceso con una precipitación química, aumentando el pH hasta la neutralidad para precipitar los remanentes de los dos contaminantes. Al respecto, se han reportado estudios para la remoción de metales y metaloides mediante precipitación química, por ejemplo, Meneses et al. (2018) removieron cromo total adicionando cal (CaO), de una concentración inicial de 24.7 mg/L removieron el 99.6% quedando una concentración de 0.1 mg/L; Torres et al. (2019) trataron un agua industrial contaminada con arsénico, con una concentración inicial de 15.27 mg/L y pH inicial de 2.15, agregaron NaOH 0.2 M para aumentar el pH y promover una precipitación química, obtuvieron una concentración de 0.002 mg As/L, es decir una remoción del 99.99% en un pH=7.

El remover la mayor cantidad de arsénico durante la ferroxidación permitiría que los lodos generados en la precipitación se puedan considerar como un subproducto del proceso y no como residuos peligrosos, pues éstos tendrían en su mayoría Cr y una baja cantidad de As, lo que representa una oportunidad para recuperar el cromo (Meneses et al., 2018). Los compuestos de Cr tienen importancia industrial principalmente el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y el óxido de cromo (CrO_3), se utilizan para la generación de pinturas, pigmentos y recubrimientos plásticos, el dicromato de sodio ($Na_2Cr_2O_7$) y los sulfatos de Cr son utilizados en la industria de curtidos de pieles, catalizadores y conservadores de maderas (Miller, 1992; Albert, 1997).

Conclusiones

En las pruebas de ferroxidación con 8 h de tiempo de retención se obtuvo mayor remoción con la concentración C2 (7.0 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.67 mg V/L), con el tratamiento 7 (cantidad de viruta de 20 g y un tamaño de viruta de 0.1mm).

Para As y V la concentración fue menor al límite de detección del espectrómetro y se alcanzó una remoción del 98.5% para el Cr. Tratando la concentración C1(14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), se obtuvo mayor eficiencia de remoción con el primer tratamiento (tamaño de viruta de 0.1 mm y 10 g); se lograron eficiencias de remoción mayores a 98% en los tres contaminantes.

Al tener un tiempo de retención de 16 h y C2 como concentración, se obtuvo una remoción del 99% en Cr, las concentraciones de As y V se encontraron por debajo del límite de detección del equipo. Tratando C1 y 16 h el

mejor tratamiento fue el 10 (10 g de viruta mayor a 1.6 mm) obteniendo una remoción de 100% de As y V y 99% de Cr.

Se optimizó el proceso buscando reducir tiempos y costos, para esto se evaluó la ferroxidación en diferentes tiempos de residencia y se redujo la cantidad de viruta de hierro. Se alcanzó una remoción del 97% de arsénico y 100% de vanadio con cuatro horas de tiempo de retención y utilizando un gramo de viruta de hierro, a pesar de esto la remoción de cromo en este tiempo es cercana al 90% llegando a una concentración de 1.2 mg/L, lo cual resultó por encima del límite (0.5 mg Cr/L) establecido en la NOM-001-SEMARNAT-1996, por lo que se propone utilizar este tiempo de retención y combinar el proceso de ferroxidación con una precipitación química, aumentando el pH hasta 7 para remover el remanente de los contaminantes. El utilizar el proceso combinado ayudará a reducir el gasto de energía utilizado para la oxigenación en la ferroxidación, por otro lado, el remover una gran cantidad de arsénico en la ferroxidación permitirá obtener lodos de la precipitación química con una concentración baja en As y alta en Cr, por lo que estos lodos podrían considerarse subproductos y se pueden tratar para recuperar el cromo.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo con la Beca CONACYT Nacional otorgada al primer autor, lo que permitió la realización de este proyecto.

Referencias

Albert L. (1997). Introducción a la toxicología ambiental. 1ª Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, p. 46-227.

Abass, O. K., Zhuo, M., Zhang, K. (2017). Concomitant degradation of complex organics and metals recovery from fracking wastewater: Roles of nano zero valent iron initiated oxidation and adsorption. *Chem. Eng. J.*, 328: 159-171.

Bradl (2002). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. 1ª Ed. Volume 6. Academic Press.

Fu F., Dionysiou D., Liu H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mat.*, 267: 194-205.

Meneses Y., Patiño P., Betancur J. (2018). Removal of chromium in industrial wastewater using biomass of spirulina sp, primary sedimentation and chemical precipitation. *Rev. Inv. Agr. Amb.* 10: 141-152.

Miller N. (1992). Chromium. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Stoeppler Ed, p 540.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.

Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.

Olea-Mejía O., Cabral-Prieto A., Salcedo-Castillo U., López-Téllez G., Olea-Cardozo O., López-Castañares R. (2017). Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water. *Appl. Surf. Sci.*, 423: 170-175.

Rangel A., Isarain E., Maldonado M. (2015). Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 4: 427-437.

Torres-León D. A, Vaca-Mier M., Rojas-Valencia M. N., Islas-Olvera J, Ortiz-Reyes, T. (2019) Remoción de arsénico, cromo y vanadio de agua residual mediante un proceso de ferroxidación. Memorias del XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ, México.

Tricz J., Porta A., García F. (2009). Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems. *Chem. Eng. J.*, 150: 431-439.

Wang R., Jing G., Zhou X., Lv B. (2017). Removal of chromium (VI) from wastewater by Mg-aminoclay coated nanoscale zero-valent iron. *J. Wat. Proc. Eng.*, 18: 134-143.