

**Colección
Ciencias
Básicas**

**Evaluación del método
Fenton para tratamientos
de aguas industriales
en ingeniería**

Autores
*Gerardo Avendaño
Maritza Reyes*



Catalogación en la fuente: Biblioteca Universidad EAN

Evaluación del método Fenton para tratamientos de aguas industriales en ingeniería

[Recurso electrónico] / Gerardo Avendaño, Maritza Reyes. --
Bogotá : Universidad EAN, 2012. -- (Colección Ciencias Básicas)

34 p.

ISBN: 978-958-756-192-0

1. Tratamiento del agua I. Reyes, Maritza

628.162 CDD 21



Edición

Dirección Gestión del Conocimiento

Revisor Estilo

Jhony Leonardo Caicedo

Diagramación

Mónica Rincón

Publicado por Ediciones EAN 2013.
Todos los derechos reservados.
ISBN: 978-958-756-192-0

Universidad EAN, Carrera 11 No. 78-47 Bogotá D.C., Colombia, 2013

Prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin autorización de la Universidad EAN®

Producido en Colombia.

Contenido

Resumen.....	5
1.	
Introducción	7
2.	
Planteamiento del problema.....	9
3.	
Objetivos.....	11
4.	
Desarrollo.....	13
5.	
Metodología.....	21
6.	
Resultados.....	27
7.	
Conclusiones.....	39
8.	
Recomendaciones.....	41
Referencias bibliográficas.....	43
Anexos.....	45



Resumen

El presente trabajo se evaluó, a nivel de laboratorio un tratamiento químico para vertimientos industriales conocido como método Fenton, que está basado en el hecho de que el peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos produce iones y radicales hidróxilo. El principal aporte de esta investigación radica, en que los resultados ofrecen una nueva alternativa para el tratamiento de vertimientos industriales mediante un método que a diferencia de los tradicionales, es más efectivo y genera menos contaminación en el proceso. Se evaluó el tratamiento en aguas que contenían 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L de Ácido Para-hidroxibenzóico. Se determinó que las dosis con las que se obtenían mejores resultados son 5%v/v de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) y 200mg/L de iones ferrosos (Fe^{+2}), y se logró una eficiencia de remoción del 83% del ácido Para-hidroxibenzóico, disminución del 81% en la DQO y del 77% en la DBO-5.



1.

Introducción

Existe un gran interés por parte del sector industrial y de investigación en el uso de alternativas económicas, que posibiliten una degradación efectiva de la carga contaminante de las aguas residuales, sin producir efectos colaterales que trasladan el problema pero no lo resuelven. Una alternativa, es el tratamiento con agentes químicos que transforman contaminantes, como el ácido Para-hidroxibenzóico, de difícil degradación, en compuestos menos tóxicos.

Un procedimiento altamente efectivo para el tratamiento de contaminantes orgánicos, como los fenoles, es el método Fenton, basado en el uso de peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos para producir radicales hidróxilos, altamente reactivos, que dan inicio a una serie de reacciones de oxidación que degradan eficientemente la materia orgánica.

En la presente investigación se evalúa la eficiencia del método Fenton, para lograrlo, se determinaron las dosis de iones ferrosos y Peróxido de Hidrógeno, requeridas para lograr una alta eficiencia en el tratamiento de aguas que contenían ácido Para-hidroxibenzóico como contaminante. Los resultados de esta investigación, ofrecen una nueva alternativa para el tratamiento de vertimientos industriales mediante un método, que a diferencia de los tradicionales, es más efectivo y genera menos contaminación en el proceso.



2.

Planteamiento del problema

El sector industrial preocupado por innovar y responder, a los cada vez más exigentes requerimientos ambientales, centra su interés en aplicar alternativas económicas que posibiliten una degradación efectiva de la carga contaminante de las aguas residuales, sin producir efectos colaterales que trasladan el problema pero no lo resuelven. Una alternativa es el tratamiento con agentes químicos que transforman contaminantes, como el Ácido Para-hidroxibenzóico de difícil degradación en compuestos menos tóxicos. Es así, como este trabajo evalúa la eficiencia del método Fenton para tratar aguas industriales, cuya contaminación es difícil de remover mediante los métodos tradicionales de tratamiento de aguas.



3.

Objetivos

3.1 General

Evaluar la eficiencia del reactivo Fenton en el tratamiento de aguas residuales de organizaciones industriales.

3.2 Específicos

- Evaluar, a nivel de laboratorio, la eficiencia del reactivo Fenton en la remoción de Ácido Para-hidroxibenzóico presente en diferentes concentraciones de soluciones preparadas.
- Determinar las dosis óptimas de Peróxido de Hidrógeno y Sulfato Ferroso, que se requieren para la aplicación eficiente del reactivo Fenton en la remoción de Ácido Para-hidroxibenzóico en solución acuosa.
- Evaluar el efecto del tratamiento con el método Fenton en la remoción de la DQO y la DBO5 presente en las soluciones de Ácido Para-hidroxibenzóico.



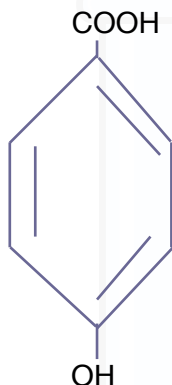
4.

Desarrollo

Dentro de las tecnologías avanzadas aplicadas al tratamiento de aguas de vertimientos industriales se están investigando diferentes métodos alternativos, como por ejemplo el Método Fenton, que consiste fundamentalmente en tratar las aguas residuales con una combinación de Peróxido de Hidrógeno y Sulfato Ferroso (reactivo Fenton) para producir un sistema redox con una mínima pero permanente cantidad de radicales hidroxilos $\bullet\text{OH}$, usualmente a presión atmosférica y temperatura entre 20°C y 40°C . En condiciones ácidas y con control de temperatura, el proceso puede alcanzar una significativa degradación, causando un cambio estructural de los compuestos orgánicos, facilitando un tratamiento secundario, una oxidación parcial, que disminuye la toxicidad del efluente o una oxidación total en sustancias de muy baja toxicidad y que podrían ser vertidas sin ningún otro tratamiento (Badaway, et al, 2006; Lipczynska-Kochany, et al, 2008; Francesc, et al, 2012).

4.1 Ácido para-hidroxibenzóico

FIGURA 1. ESTRUCTURA DEL ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO



Fuente. Elaboración propia.

El Ácido Para-hidroxibenzóico es un derivado fenólico. Los fenoles son hidroxiderivados del benceno y sus núcleos condensados, son compuestos en los cuales, los átomos de Hidrógeno de sistemas aromáticos han sido remplazados por hidroxilos. Son sustancias sólidas, cristalinas e incoloras, aunque a veces aparecen coloreadas debido a fenómenos de oxidación. Poseen olor característico, pueden destilarse sin lugar a descomposición y con frecuencia pueden ser arrastrados por vapor de agua (Lipczynska-Kochany, et al, 2008).

Con respecto al hidrocarburo de donde proviene cada fenol, el grupo hidroxilo tiene influencia sobre las propiedades físicas de dichos compuestos: el punto de fusión y el punto de ebullición son considerablemente elevados, igualmente la solubilidad en agua aumenta a medida que aumenta el número de hidroxilos presentes, en el caso de los fenoles la formación de asociaciones moleculares

mediante puentes de Hidrógeno, es más fuerte en comparación con los alcoholes alifáticos (Lipczynska-Kochany, et al, 2008).

La solubilidad de los homólogos del fenol en agua disminuye a medida que aumenta el peso molecular y es insignificante para moléculas con más de ocho carbonos.

4.2 Factores sanitarios de seguridad

Los fenoles son venenos protoplasmáticos y si la exposición es fuerte, produce descenso en la presión sanguínea, perturbación circulatoria y baja temperatura corporal, además, la respiración se hace lenta. Los fenoles y bifenoles son bactericidas y fungicidas activos. Pueden aparecer en las aguas residuales domésticas e industriales, en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La cloración de tales aguas puede producir clorofenoles olorosos y que producen mal sabor (Ewa Lipczynska-Kochany, et al, 2008).

El límite permisible de fenoles, según la Secretaría Distrital de Medio Ambiente, es 0,2 mg/L.

El proceso de extracción de fenol en el tratamiento de aguas puede incluir la supercloración, tratamiento con Dióxido de Cloro o Cloramina, la ozonización y la absorción con carbón activado (Badaway, et al, 2006).

La determinación total de fenoles en diversos tipos de aguas se realiza por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, que determina los fenoles sustituidos en orto y meta, y bajo condiciones apropiadas de pH, los sustituidos en para, en los que los sustituyentes son el grupo carboxilo, halógeno, metoxilo o Ácido Sulfónico. El método no determina los fenoles para-sustituidos donde la sustitución es un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso o aldehído (*Standard Methods*, 1992).

4.3 Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales que presentan contaminación fenólica

En procesos de tratamiento de aguas residuales es muy común la combinación de métodos químicos, fisicoquímicos y biológicos para dar solución a los problemas ambientales que estas generan, ya que, en ellas se vierten sustancias orgánicas e inorgánicas que debido a su complejidad no son fáciles de eliminar por un sólo método.

4.3.1 Tratamiento de aguas usando radicales libres

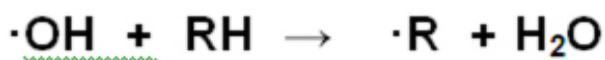
Técnicas de oxidación a través de las cuales las sustancias contaminantes son convertidas en dióxido de carbono y agua, empleadas en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos. Entre estas tenemos procesos de oxidación biológica y química, absorción sobre resinas poliméricas, catálisis heterogénea foto-asistida, oxidación térmica en fase líquida oxidación de soluciones acuosas de contaminantes orgánicos, diluidos empleando oxidantes como aire, ozono y peróxido de hidrógeno, sobre catalizadores sólidos (Badaway, et al, 2006).

En procesos de polimerización por emulsión, en los cuales por lo general, se debe trabajar a temperaturas bajas y en los que se hace necesario activar o iniciar una reducción, es posible producir radicales libres a las temperaturas ordinarias o más bajas, utilizando una interacción de donadores de electrones, como el Fe^{2+} con aceptores de electrones como H_2O_2 y establecer un sistema rédox como el siguiente:

Este sistema produce una pequeña pero permanente cantidad, de radicales libres, los cuales inician la polimerización a temperaturas de hasta -20°C .

La ozonización, la oxidación con peróxido, *WPO* (*wet peroxide oxidation*) y con oxígeno del aire, *WAO* (*wet air oxidation*), son los principales procesos empleados en la oxidación por vía húmeda. Sin embargo, la activación del H_2O_2 vía catálisis homogénea requiere la presencia de iones metálicos solubles, que deben ser separados y reciclados porque generan contaminación adicional. Estos procesos de oxidación en fase líquida con peróxido de hidrógeno (*WPO*) adaptados a partir del reactivo Fenton (H_2O_2 - Fe^{2+}) permiten una oxidación eficiente en condiciones relativamente suaves (0,1-0,5 mPa y temperaturas menores de 100°C) (Badaway, et al, 2006).

La oxidación de materia orgánica con Peróxido de Hidrógeno, supone primero la adsorción de la molécula a oxidar en la superficie del catalizador a proximidad del sitio activo, sobre el cual tiene lugar la activación del peróxido produciendo radicales ($HO\cdot$) los cuales, reaccionan con las sustancias orgánicas para producir un radical orgánico reactivo ($\cdot R$) y así empezar toda la secuencia de oxidación, el radical orgánico puede reaccionar de nuevo con el peróxido para producir un radical hidroxilo adicional.



En algunos estudios se han identificado intermediarios de los productos de oxidación en fase líquida, muchos de los cuales desaparecen en la primera hora de reacción. Estos intermediarios son: Hidroquinona, Catecol y el Ácido maléico, que es oxidado a Ácido Acrílico y Acético (Badaway, et al, 2006; Lipczynska-Kochany, et al, 2008; Francesc, et al, 2012).

Se ha demostrado que en tratamientos *in situ*, el Peróxido de Hidrógeno ha sido efectivo oxidando por ejemplo, compuestos orgánicos del suelo. *Watts y Col.* presentan un 99% de degradación de pentaclorofenol (PCF) en suelos contaminados, teniendo en cuenta que la reacción en carbón orgánico total acompaña la eliminación de PCF. Posteriormente, proponen que el fenómeno por el cual el carbono orgánico es eliminado rápidamente, después de la degradación del PCF, consiste en que el radical hidroxilo ataca más rápidamente a los productos que a los componentes generadores. Las velocidades altas de degradación del producto pueden ser explicadas mediante la hidroxilación de anillos (es decir se añade un hidroxilo), debido a su estado de oxidación más bajo y al incremento de la solubilidad en agua de los productos (Badaway, et al, 2006; Lipczynska-Kochany, et al, 2008).

4.4 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO-5)

Esencialmente, determina la cantidad de oxígeno utilizado por los microorganismos en la estabilización de la materia orgánica biodegradable, bajo condiciones aeróbicas, en un período de cinco días y a 20°C.

En aguas residuales domésticas, el valor de la DBO a cinco días representa en promedio un 65 a 70 % del total de la materia orgánica oxidable (Badaway, et al, 2006).

Los ensayos para su cuantificación dan la medida de la cantidad de oxígeno consumido por organismos vivos en la utilización de la materia orgánica presente en un residuo, por lo tanto, es necesario garantizar que durante todo el período del ensayo exista suficiente Oxígeno disuelto, para ser utilizado por los organismos. Además, debe garantizarse que se suministren las condiciones ambientales adecuadas para el desarrollo y trabajo de los microorganismos, así que se debe proporcionar los nutrientes necesarios para el desarrollo bacterial, tales como N y P y eliminar cualquier sustancia tóxica

en la muestra. Es también necesario, que exista una población de organismos suficiente en cantidad y en variedad de especies, comúnmente llamada simiente durante la realización del ensayo (Badaway, et al, 2006). El procedimiento para la determinación de la DBO-5 se referencia en el *Standard Methods*, (1992).

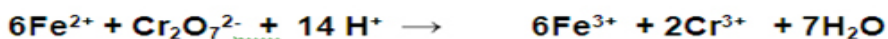
El límite permisible de la DBO-5 según Secretaría Distrital de Medio Ambiente, es 1000 mg/L.

4.5 Demanda química de oxígeno (DQO)

El Dicromato de Potasio, es la sustancia usada actualmente en el procedimiento estándar para determinar DQO, por ser la más práctica y porque produce resultados reproducibles, además es capaz de oxidar una gran variedad de sustancias orgánicas casi completamente a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, debe anotarse que no todos los compuestos orgánicos son oxidables por Dicromato de Potasio, compuestos como los hidrocarburos aromáticos y la piridina, no son oxidados. La reacción fundamental puede representarse así:



Después de la digestión de la materia orgánica con Dicromato de Potasio, se determina la concentración de dicromato residual mediante sulfato ferroso amoniacal, el cual suministra los iones ferroso reductores, Fe^{2+} , la oxidación procede según la reacción siguiente:



El punto final de la titulación ferrosa del dicromato se determina colorimétricamente usando ferroína como indicador, el cual contiene 1,10-fenantrolina, la que forma un complejo de color rojo con el ión

ferroso. A medida que el dicromato, color naranja, es reducido a Cr^{3+} , color verde, los iones Fe^{2+} forman un complejo con el indicador de ferroína para producir un color pardo rojizo. El viraje final es muy claro, de un color azul verdoso a rojo-pardo. El procedimiento para la determinación de la DQO se encuentra referenciado en el *Standard Methods*, (1992).

El límite permisible de DQO según Secretaría Distrital de Medio Ambiente, es 2000 mg/L

5.

Metodología

5.1 Determinación de parámetros de control

Los parámetros de control del trabajo experimental serán la determinación de la concentración de fenoles, la determinación de DQO, DBO y pH, antes y después de la aplicación del reactivo Fenton en muestras de agua que contienen Ácido-p-hidroxibenzóico.

Las concentraciones de Ácido-p-hidroxibenzóico, medida como fenoles, por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, a las cuales se les aplicó el tratamiento con reactivo Fenton fueron: 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L. Adicionalmente, también se hicieron ensayos con muestras de agua que presentaban concentraciones superiores de Ácido para-hidroxibenzóico con el fin de evaluar la efectividad del método a concentraciones más altas de carga contaminante.

Las dosificaciones de reactivos que se utilizarán para el ataque químico con reactivo Fenton son: peróxido de hidrógeno grado industrial, en proporciones de 5% v/v, 10% v/v y 20% v/v.

Después de determinar la dosis más efectiva de peróxido de hidrógeno, se evaluará la efectividad de tres dosis de sulfato de hierro, que generarán concentraciones de iones ferroso de: 50mg/L, 100mg/L,

250mg/L. Adicionalmente, también se hicieron ensayos usando concentraciones superiores de iones ferroso (300, 500, 1000 y 2000 mg/L de Fe^{+2}) con el fin de evaluar de manera más amplia la efectividad del método usando concentraciones mas altas de iones ferrosos.

5.2 Técnica de análisis para la determinación de fenoles

Teniendo en cuenta que el Ácido para-hidroxibenzóico, es un fenol para-sustituido, se ha seleccionado el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina para la determinación de fenoles, ya que esta técnica es la recomendada por la Secretaría Distrital de Medio Ambiente, ente vigilante y supervisor sobre el cumplimiento de las industrias en materia de vertimientos hídricos.

5.2.1 Método de la 4-aminoantipirina

5.2.1.1 Preparación de reactivos

Para la preparación de todas las soluciones se empleó agua destilada, confirmando que estuviera libre de fenoles y de Cloro.

- Solución stock de fenol 1000mg/L: se disolvió 1,00 g de fenol en agua destilada y se diluyó hasta 1000 mL.
- Soluciones para curva de calibración método fotométrico: a partir de la solución stock de fenol, por dilución se prepararon soluciones de fenol de 1, 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mg/L.
- Hidróxido de Amonio: se preparó 1L de solución de NH_4OH , 0.5 N.
- Solución buffer de fosfatos: se preparó 1L de solución buffer de $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, con pH de aproximadamente 6.8.

- Solución de 4-aminoantipirina: teniendo en cuenta que esta solución acuosa, tiende a descomponerse con el tiempo, debe ser preparada reciente para el análisis de fenoles. Para la construcción de la curva de calibración del método, se preparó 100mL de solución acuosa con 2.0 g de 4-aminoantipirina, esta solución debe ser calentada y filtrada. Para análisis futuros esta solución debe ser reciente.
- Solución de Ferricianuro de Potasio: se prepararon 100mL de solución acuosa a partir de 8.0 g de $K_3Fe(CN)_6$. Se filtró y se envasó en recipiente de vidrio ámbar. Esta solución debe ser reciente, tiene una vida útil de aproximadamente una semana.

5.2.1.2 Procedimiento para el análisis

Los patrones de distintas concentraciones de fenoles, el blanco se trataron de la siguiente forma (esta metodología también se aplica a las muestras de estudio):

- Añadir 12.0 ml de NH_4OH 0.5N y ajustar inmediatamente el pH a 7.9 \pm 0.1 con buffer de fosfato. Bajo algunas circunstancias, puede que se requiera un pH mayor. Agregar aproximadamente 10 ml de buffer de fosfato.
- Trasvasar a un embudo de separación de 1L, añadir 3.0 ml de solución de 4-aminoantipirina, mezclar vigorosamente.
- Añadir 3.0 mL de solución de $K_3Fe(CN)_6$, mezclar y dejar que aparezca el color durante 15 minutos. La solución debe tornarse amarillo claro.
- Extraer inmediatamente con 25 mL de $CHCl_3$. Agitar vigorosamente el embudo de separación y dejar en reposo.
- Filtrar cada extracto de $CHCl_3$ a través del papel filtro que contengan una capa de 5g de Na_2SO_4 anhidro. Recoger los extractos secos en celdas limpias para medir su absorbancia; no añadir más $CHCl_3$ ni lavar los papeles filtro ni los embudos con $CHCl_3$.

- Leer la absorbancia de la muestra y los patrones contra el blanco a 460 nm.
- Elaborar la curva de calibración.

5.3 Técnica para la medición de la DQO

Para el análisis de DQO, se implementó el método de reflujo abierto..

5.3.1 Método de reflujo abierto:

- Se preparó 1L de solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ 0,0417M.
- Se preparó el reactivo Ag_2SO_4/H_2SO_4 . La proporción es de 5,5g de Ag_2SO_4 /Kg de H_2SO_4 . Se dejó en reposo 2 días para la disolución del Ag_2SO_4 .
- Se preparó solución indicadora de ferroina. Se disolvió 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 695 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua destilada, se diluyó a 100 mL.
- Se preparó 1L de solución de sulfato ferroso amónico (FAS), 0,25 M, a partir de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, se agregaron 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Esta solución debe valorarse con solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ antes de ser usada para el análisis.
- Se preparó reactivo de sulfato mercúrico, $HgSO_4$, en cristales o en polvo.
- Ácido Sulfámico. Requerido solamente para eliminar la interferencia de nitritos.

5.3.1.1 Procedimiento para el análisis de DQO

- Colocar 50,0 mL de muestra en un balón de reflujo de 500-mL.
- Agregar 1 g de HgSO_4 , en presencia de perlas de vidrio para controlar la ebullición, y muy lentamente agregar 5,0 mL del reactivo de ácido sulfúrico, mientras se agita para disolver el HgSO_4 .
- Enfriar y agitar para evitar la posible pérdida de materiales volátiles.
- Agregar 25 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0417 M y mezclar.
- Acoplar el balón al condensador y abrir el flujo de agua refrigerante.
- Agregar el remanente del reactivo de ácido sulfúrico (70 mL) a través del extremo superior del condensador.
- Continuar la agitación mientras se agrega el reactivo de ácido sulfúrico. Se debe tener precaución sobre agitar muy bien la mezcla de reflujo antes de suministrar calor para prevenir el sobrecalentamiento en el fondo del balón y la formación de espuma.
- Cubrir el extremo superior del condensador con un vaso pequeño para prevenir la entrada de materiales extraños a la mezcla y dejar en reflujo durante 2 h.
- Enfriar y enjuagar el condensador desde la parte superior con agua destilada.
- Desconectar el condensador y diluir la muestra al doble de su volumen con agua destilada.
- Enfriar hasta temperatura ambiente y valorar el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con FAS en presencia de 0,10 a 0,15 mL (2 o 3 gotas) de indicador de ferroina.

- Se recomienda siempre usar el mismo volumen de ferroina para todas las titulaciones.
- Tomar como punto final de la titulación el primer cambio nítido de color azul-verdoso a café-rojizo; el color azul-verdoso puede reaparecer. El cambio de color no es tan marcado como en la titulación del blanco de reactivos debido a la mayor concentración de ácido en la muestra.
- De la misma manera, someter a reflujo y titular un blanco que contenga los reactivos y un volumen de agua destilada igual al volumen de muestra.

5.4 Técnica de análisis DBO-5

La demanda bioquímica de Oxígeno (DBO) es una prueba usada para la determinación de los requerimientos de Oxígeno para la degradación bioquímica de la materia orgánica, dados los requerimientos de equipo que precisa el análisis de la DBO-5, se consideró, que resulta más efectivo usar los servicios de un laboratorio que ya tiene implementada la técnica de análisis químico.

6.

Resultados

6.1 Determinación de la dosis de peróxido de hidrógeno

Inicialmente, se realizaron por triplicado ensayo con 500,0 mL de aguas que contenían 845,8 mg/L de Ácido Para-hidroxibenzóico determinado como fenoles. Las muestras fueron tratadas con solución de peróxido de hidrógeno comercial al 40%, en proporciones del 5%, 10% y 20% V/V en las muestras de agua, obteniéndose los resultados que se indican a continuación:

TABLA 1. REMOCIÓN DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO AL 40%

TRATAMIENTO CON H_2O_2 EN PROPORCIONES V/V	ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO (mg/L)		
	CONCENTRACIÓN INICIAL	CONCENTRACIÓN FINAL	PORCENTAJE DE REMOCIÓN
5%	100,0	62,0	38,0
10%	100,0	31,0	69,0
20%	100,0	10,0	90,0
5%	250,0	153,8	38,5
10%	250,0	75,0	70,0
20%	250,0	22,5	91,0
5%	500,0	312,5	37,5
10%	500,0	154,0	69,2
20%	500,0	48,0	90,4
5%	845,8	524,4	38,0
10%	845,8	256,3	69,7
20%	845,8	72,7	91,4

Fuente. Elaboración propia.

Estos datos demuestran, que el Peróxido de Hidrógeno es un agente oxidante efectivo en la eliminación de Ácido Para-hidroxibenzóico. Teniendo en cuenta que en ensayos preliminares donde se utilizó el reactivo Fenton para degradar Ácido Para-hidroxibenzóico, suministró resultados positivos cuando se utiliza una relación del 5% v/v de Peróxido de Hidrógeno. Se optó por trabajar todos los ensayos con una relación del 5% para estudiar la eficiencia de su acción conjunta con iones ferrosos como catalizador.

6.2 Determinación de la dosis de Fe^{+2} a partir de sulfato ferroso

El ión ferroso (Fe^{+2}), como materia prima indispensable en la activación del H_2O_2 , debe ser suficiente para lograr la mayor cantidad de radicales libres hidroxilo y así garantizar la eliminación de los fenoles. Tales iones deben ser aportados por una fuente cuyo contenido sea el apropiado para tal fin, pero que además, sea económicamente asequible a nivel industrial.

Se utilizó sulfato ferroso, grado técnico, como fuente suministradora de Fe^{2+} , de tal manera que el uso de este producto permitiera evaluar la acción del hierro en la degradación del ácido para-hidroxibenzóico cuando es aplicado con un agente oxidante como H_2O_2 .

Es claro que, para obtener mayor degradación de ácido para-hidroxibenzóico, se requiere que en la etapa inicial del tratamiento se genere la mayor cantidad posible de radicales hidroxilos, responsables de la degradación, los cuales, a su vez dependen de las concentraciones de H_2O_2 y Fe^{+2} en las muestras de agua. De esta manera, con el uso de concentraciones altas, se obtiene un nivel superior de eliminación de ácido para-hidroxibenzóico.

Para determinar el contenido necesario de Fe^{2+} , que junto con el H_2O_2 permitiera remover la mayor cantidad de los contaminantes fenólicos, se procedió de la siguiente manera: Se prepararon muestras de agua con diferentes concentraciones de ácido para-hidroxibenzóico: 100, 250, 500, 1624,6; 1336,0; 806,0 y 500,0 mg/L, se adicionó H_2O_2 en proporción al 5% (v/v) en todas las muestras.

Posteriormente, a cada una de las muestras se adicionaron cantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en diferentes proporciones, de tal manera que se generara una concentración de Fe^{+2} de: 50, 100, 250, 300, 500, 1000 y 2000 mg/L; y seguidamente se determinó el contenido de ácido para-hidroxibenzóico en las aguas. Los resultados que se obtuvieron se muestran en las siguientes tablas:

TABLA 2. REMOCIÓN DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO EN LAS MUESTRAS DE AGUA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO

Dosis Fe^{+2} (mg/L)	ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO mg/L		PORCENTAJE DE REMOCIÓN
	CONCENTRACIÓN INICIAL	CONCENTRACIÓN FINAL	
50,0	100,0	61,0	39,0
100,0	100,0	42,0	58,0
250,0	100,0	14,3	85,7
300,0	100,0	12,2	87,8
500,0	100,0	12,0	88,0
1000,0	100,0	11,0	89,0
2000,0	100,0	9,9	90,1
50,0	250,0	151,2	39,5
100,0	250,0	104,2	58,3
250,0	250,0	212,5	85,0
300,0	250,0	29,5	88,2
500,0	250,0	29,5	88,2
1000,0	250,0	25,0	90,0
2000,0	250,0	23,0	90,8
50,0	500,0	322,5	35,5
100,0	500,0	195,5	60,9
250,0	500,0	74,0	85,2
300,0	500,0	65,5	86,9
500,0	500,0	58,5	88,3
1000,0	500,0	50,0	90,0
2000,0	500,0	38,5	92,3

DOSIS Fe^{2+} (mg/L)	ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO mg/L		PORCENTAJE DE REMOCIÓN
	CONCENTRACIÓN INICIAL	CONCENTRACIÓN FINAL	
50,0	806,6	509,8	39,8
100,0	806,6	253,3	58,6
250,0	806,6	115,3	85,7
300,0	806,6	100,8	87,5
500,0	806,6	97,5	88,0
1000,0	806,6	81,5	89,9
2000,0	806,6	74,2	90,8
50,0	1366,0	863,3	36,8
100,0	1366,0	428,9	68,6
250,0	1366,0	170,8	87,5
300,0	1366,0	170,8	87,5
500,0	1366,0	163,9	88,0
1000,0	1366,0	137,9	89,9
2000,0	1366,0	125,7	90,8
50,0	1624,6	1067,4	34,3
100,0	1624,6	648,2	60,1
250,0	1624,6	224,2	86,2
300,0	1624,6	191,2	88,2
500,0	1624,6	178,2	89,0
1000,0	1624,6	162,5	90,0
2000,0	1624,6	146,2	91,0

Fuente. Elaboración propia.

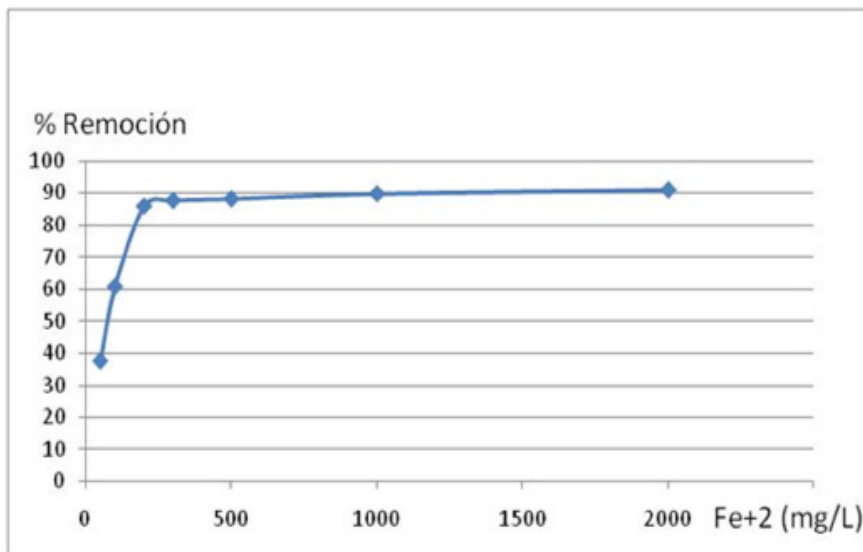
Los datos promedio obtenidos para los valores de porcentaje de disminución de fenoles con cada concentración de Fe^{2+} , se muestran en la tabla 3 y se ilustran en la figura 2.

TABLA 3. PORCENTAJES PROMEDIO DE REMOCIÓN DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IONES FERROSOS

(Fe ²⁺) mg/L	% DISMINUCIÓN DE ÁCIDO PARA-HIDROXI-BENZÓICO
50	37,5
100	60,8
200	85,9
300	87,7
500	88,2
1000	89,8
2000	91,0

Fuente. Elaboración propia.

FIGURA 2. PORCENTAJES PROMEDIO DE DISMINUCIÓN DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO



Fuente. Elaboración propia.

Los resultados indican que con 5% de H_2O_2 en el sistema y utilizando 200 mg/L de Fe^{+2} , se elimina aproximadamente el 86% del Ácido Para-hidroxibenzóico. Utilizando concentraciones superiores de Fe^{+2} , los fenoles tienden a seguir degradándose en aproximadamente la misma proporción (86%). Esto indica, que la concentración necesaria de iones ferrosos para que reaccionen con el reactivo limitante, que en este caso es el H_2O_2 , es de 200 mg/L.

La dosificación más apropiada para los ensayos que se realizaron, con la cual es posible alcanzar una degradación del 86% de Ácido Para-hidroxibenzóico contenido en el agua, se obtiene con la aplicación del reactivo Fenton con concentraciones de hierro de 200mg/L, y peróxido de hidrógeno al 5% v/v.

6.3 Determinación del pH óptimo

Con base en los resultados encontrados para la dosificación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los iones ferrosos (200mg/L), se procedió a evaluar por triplicado la efectividad del método en condiciones de acidez, neutralidad y basicidad, con los valores de pH: 5, 7 y 8. Los experimentos se realizaron sobre una muestra de agua que contenía 250mg/L de Ácido Para-hidroxibenzóico.

TABLA 4. INFLUENCIA DEL pH EN LA EFICIENCIA DEL MÉTODO FENTON

	Ácido para-hidroxibenzóico (mg/L)					
pH	CONCENTRA- CIÓN INICIAL	CONCENTRACIÓN FINAL				100% DE REMOCIÓN
		RÉPLICA 21	RÉPLICA 2	RÉPLICA 3	PROMEDIO	
5	250,0	45,0	43,1	46,0	44,7	82,1
7	250,0	57,0	57,1	52,6	55,6	77.8
8	250,0	72,5	70,8	75,2	72,8	70,9

Fuente. Elaboración propia.

Con base en los resultados reportados en la Tabla 4, el pH óptimo para la aplicación del método Fenton es pH 5,0. Esto se debe probablemente a que las condiciones ácidas, favorecen la formación de radicales hiroxilos, responsables directos de la degradación de contaminantes fenólicos como el Ácido Para-hidroxibenzóico.

6.4 Efecto del tratamiento con reactivo Fenton sobre la DQO y la DBO-5

Para evaluar el efecto que tiene el tratamiento con reactivo Fenton, con las dosis determinadas de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno, sobre parámetros de control ambiental como la DQO y la DBO-5, se trataron por triplicado muestras de agua que contenían 100, 250 y 500 mg/L de Ácido Para-hidroxibenzóico, respectivamente. Se aplicó el método Fenton con la dosificación de 200mg/L de Fe^{+2} , 5% v/v de H_2O_2 y pH: 5.0. Los experimentos se realizaron por triplicado, obteniéndose los resultados que se reportan en las tablas 5,6 y 7.

TABLA 5. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON REACTIVO FENTON SOBRE LA DQO Y LA DBO-5. EN AGUA QUE CONTIENE 100MG/L DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO Y LA DOSIFICACIÓN DE 200MG/L DE Fe^{+2} , 5% v/v DE H_2O_2 Y pH: 5.0

PARÁMETRO	RÉPLICA 1	RÉPLICA 2	RÉPLICA 3	PROMEDIO	% DE DISMINUCIÓN
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L inicial	100	99,8	98,7	99,5	
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L final	13,5	14,0	14,1	13,9	86,0
DQO mgO_2/L inicial	1013,0	1120,0	1056,0	1063,0	
DQO mgO_2/L final	202,0	195,1	228,0	208,4	80,4
DBO-5 mgO_2/L inicial	180,0	211,2	198,0	196,4	
DBO-5 mgO_2/L final	66,0	50,1	52,3	56,1	71,4

Fuente. Elaboración propia.

TABLA 6. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON REACTIVO FENTON SOBRE LA DQO Y LA DBO-5. EN AGUA QUE CONTIENE 250MG/L DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO Y LA DOSIFICACIÓN 200MG/L DE Fe^{+2} , 5% v/v DE H_2O_2 Y pH: 5.0

PARÁMETRO	RÉPLICA 1	RÉPLICA 2	RÉPLICA 3	PROMEDIO	% DE DISMINUCIÓN
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L inicial	250,0	248,2	250,1	249,4	
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L final	55,5	53,0	54,1	54,2	78,3
DQO mgO_2/L inicial	1985,0	1956,2	1980,0	1973,7	
DQO mgO_2/L final	386,0	318,1	301,0,0	335,0	83,0
DBO-5 mgO_2/L inicial	175,0	201,2	197,0	191,1	
DBO-5 mgO_2/L final	60,0	52,1	55,3	55,8	70,8

Fuente. Elaboración propia.

TABLA 7. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON REACTIVO FENTON SOBRE LA DQO Y LA DBO-5. EN AGUA QUE CONTIENE 500MG/L DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO Y LA DOSIFICACIÓN DE 500MG/L DE ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZÓICO; 200MG/L DE Fe^{+2} , 5% v/v DE H_2O_2 Y pH: 5.0

PARÁMETRO	RÉPLICA 1	RÉPLICA 2	RÉPLICA 3	PROMEDIO	% DE DISMINUCIÓN
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L inicial	498,0	501,2	499,0	499,4	
Ac.p-hidro-xibenzóico mg/L final	78,1	79,0	78,0	78,4	84,3
DQO mgO_2/L inicial	2215,0	2014,2	1994,2	2074,5	
DQO mgO_2/L final	445,0	398,2	406,5	416,6	79,9
DBO-5 mgO_2/L inicial	180,1	197,2	201,0	192,8	

PARÁMETRO	RÉPLICA 1	RÉPLICA 2	RÉPLICA 3	PROMEDIO	% DE DISMINUCIÓN
DBO-5 mgO ₂ /L final	12,0	20,1	18,3	16,8	91,2

En las tablas, se observa que la aplicación del reactivo Fenton con dosis de 200mg/L de Fe^{+2} y 5%v/v de H_2O_2 , sobre muestras de agua que contienen las diferentes concentraciones de Ácido Para-hidroxibenzóico, tiene un efecto de remoción de la DQO del 81% y disminución de la DBO-5 del 77%, Aproximadamente.



7.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en la investigación, puede concluirse que el uso de reactivo Fenton para tratamiento de vertimientos industriales es un método que presenta alta eficiencia en la remoción de contaminantes de difícil degradación, como el Ácido Para-hidroxibenzóico. El porcentaje de remoción de este contaminante es de aproximadamente el 83%.

El tratamiento de vertimientos industriales con reactivo Fenton, presenta alta eficiencia en la disminución de parámetros indicadores de contaminación como la DQO, donde se obtuvo una disminución de aproximadamente el 81%; y de la DBO-5, de aproximadamente 77%.

La alta eficiencia del método Fenton se logra usando una dosificación en las aguas a tratar de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) del 5%v/v, 200mg/L de iones ferrosos (Fe^{+2}) y aplicando el tratamiento en condiciones de acidez (pH 5,0).



8.

Recomendaciones

Se recomienda evaluar la efectividad del método Fenton sobre otros contaminantes de difícil degradación, como fenoles sustituidos con grupos halogenuros.

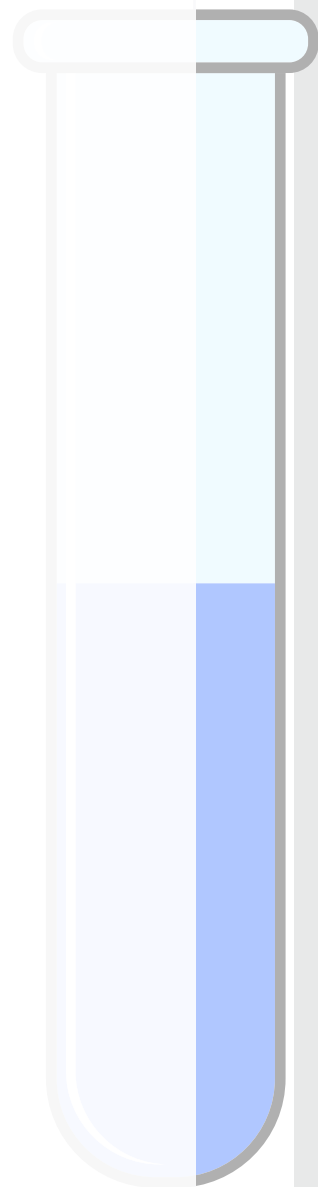
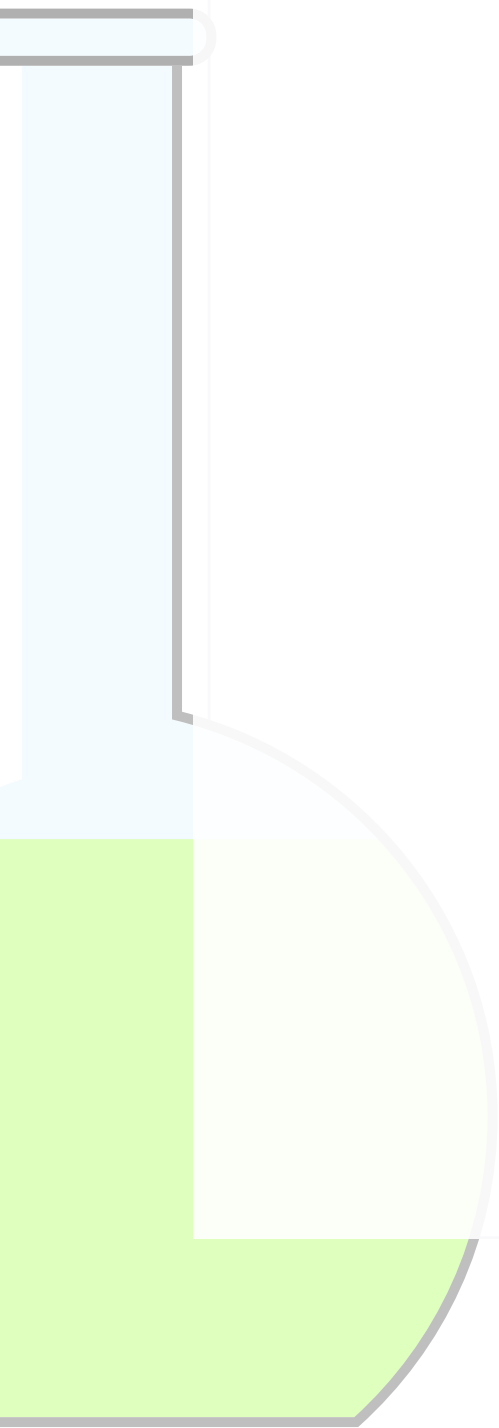
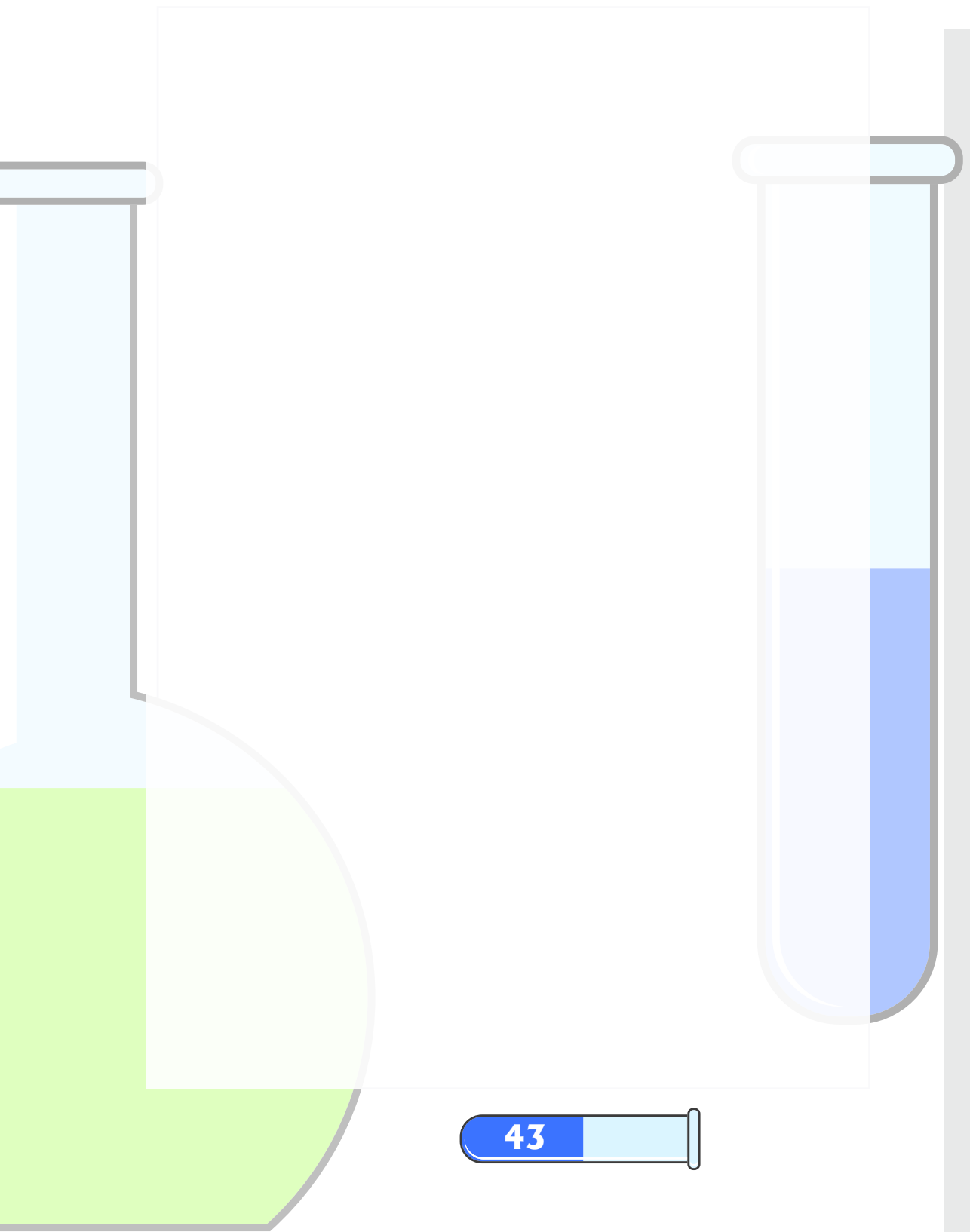
Referencias bibliográficas

Standard methods for the examination of water and wastewater. (1992). APHA, AWWA, WPCF, 17^a ed. Ediciones Díaz de Santos, Madrid.

Badawy, M.I. y Ali. M.E.M. (2006). *Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater.* *Journal of Hazardous Materials* B136. P 961–966.

Lipczynska-Kochany E. y Kochany J. (2008) *Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH.* *Chemosphere* 73 p 745–750.

Francesc Torrades, J.B., De la Varga, M. y García-Montaña, J. *Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse.* *Desalination* 286 (2012) 394–399.



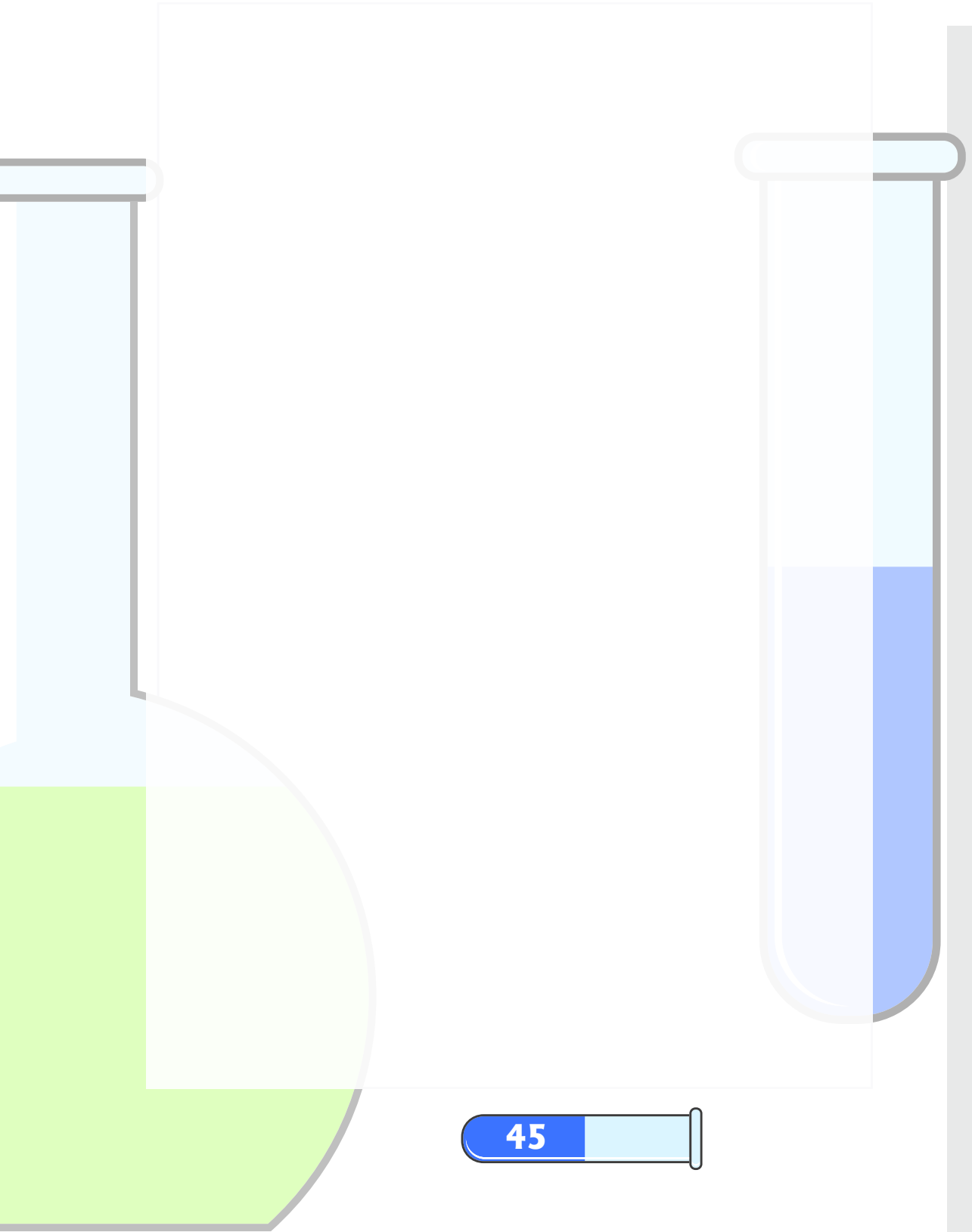
Anexos

PONENCIA EN PROCESO DE EVALUACIÓN PARA SER PRESENTADA EN EL 4º CONGRESO, INTERNACIONAL: TECNOLOGÍAS PARA LA COMPETITIVIDAD GLOBAL, AGOSTO 22 Y 23 DE 2012, UNIVERSIDAD EAN, BOGOTÁ (COLOMBIA)

Resumen de la ponencia titulada: Tecnología Fenton para descontaminar vertimientos industriales.

Se evaluó una tecnología avanzada, más limpia y económica, para tratamiento de vertimientos industriales que tengan cargas contaminantes difíciles de remover o degradadas mediante los métodos tradicionales de tratamiento de aguas. El Método Fenton, que está basado en el hecho de que el peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos produce iones y radicales hidroxilo. El principal aporte de esta investigación radica en que los resultados ofrecen una nueva alternativa para el tratamiento de vertimientos industriales mediante un método que a diferencia de los tradicionales es más efectivo y genera menos contaminación en el proceso. El trabajo se enfocó en el tratamiento químico de contaminantes como el Ácido Para-hidroxibenzóico. Se evaluó el tratamiento en aguas que contenían 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L de esta sustancia, determinado como fenoles. Se determinó que las dosis con las que se obtenían mejores resultados son 5%v/v de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) y 200mg/L de iones ferrosos (Fe^{+2}), lográndose una eficiencia de remoción del 83% del ácido para-hidroxibenzóico, disminución del 81% en la DQO y del 77% en la DBO-5.

Gerardo Avendaño Prieto, PhD.
Maritza Reyes Guzmán, MSc.





Misión

"Contribuir a la formación integral de la persona y estimular su aptitud emprendedora, de tal forma que su acción coadyuve al desarrollo económico y social de los pueblos".

Visión

"Ser líder en la formación de profesionales, reconocidos por su espíritu empresarial".

Carrera 11 No. 78-47 Bogotá D.C.
Telefono: 5936464 Ext. 1469 - 1455
Bogotá D.C. - Colombia - Sur América