

II-220 - COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL POR EL MÉTODO FENTON EMPLEANDO LIMADURA DE HIERRO Y ÓXIDO DE HIERRO III COMO CATALIZADORES

Anel Cruz Ramírez

Ingeniera Química por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Lourdes Delgado Núñez ⁽¹⁾

Ingeniera Química por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México. Maestra y Doctora en Ingeniería de Procesos por la Universidad Claude Bernard (Lyon 1), Francia.

Margarita Beltrán Villavicencio

Ingeniera Química y Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Alethia Vázquez Morillas

Ingeniera Química, Maestra en Integración de Procesos por la Universidad de Manchester y Doctora en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Abelardo González Aragón

Ingeniero Ambiental y Maestro en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Dirección ⁽¹⁾: Av. San Pablo 180 - Col. Reynosa Tamaulipas - Delegación Azcapotzalco - C. P. 02200, México, D.F., México – Tel: 52 (55) 5318-9075 - e-mail: ldn@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación de fenol en soluciones acuosas mediante un proceso Fenton heterogéneo, en el cual se empleó como catalizador la limadura de hierro obtenida como residuo de la industria metal-mecánica y se comparó con el proceso catalizado por óxido de hierro (hematita) grado reactivo. Las reacciones de oxidación se realizaron en ambos casos en un reactor tipo Batch completamente agitado a temperatura ambiente. Se comparó la disminución de fenol en la solución de reacción en el tiempo así como la variación de fenoles totales, que incluyen además del fenol, los subproductos fenólicos de la oxidación, como el catecol y la hidroquinona. Se determinó que el proceso oxidación con ambos catalizadores sigue un mecanismo que privilegia la formación de hidroquinona sobre el catecol. Al emplear limadura de hierro el tiempo requerido para degradar el fenol y sus derivados fenólicos es menor que al emplear óxido de hierro III.

PALABRAS-CLAVE: Procesos de oxidación avanzada, Oxidación de fenol, Proceso Fenton heterogéneo, óxido de hierro.

INTRODUCCIÓN

El agua desempeña un papel importante en la industria, en donde es utilizada en múltiples formas, como en la limpieza de equipos y tuberías, procesos de enfriamiento y calefacción, generación de vapor, transporte de sustancias disueltas o partículas e incluso en su incorporación como solvente y materia prima. Este uso puede provocar la contaminación del agua, a través de la disolución o acarreo de diferentes sustancias químicas.

La mayoría de las descargas industriales son puntuales de forma que es posible tener una caracterización confiable de las mismas. Sin embargo de una industria a otra la composición y volúmenes generados son muy variados y las propiedades de cada efluente dependen esencialmente del proceso donde se generan.

A pesar del hecho de que cualquier sustancia o compuesto químico puede llegar a ser un contaminante, aquellos que son tóxicos a bajas concentraciones, se bio-acumulan, son persistentes, de difícil degradación o carcinogénicos, han sido identificados por acuerdos internacionales como “compuestos químicos tóxicos con alta prioridad de control” [5]. Entre estos compuestos se pueden mencionar los metales pesados, los hidrocarburos alifáticos halogenados, aromáticos mono y poli-cíclicos y los fenoles. La tabla 1 presenta una relación de las industrias que tienen mayor riesgo de generar compuestos tóxicos con alta prioridad de control en México, según los datos recabados por el Instituto de ingeniería de la UNAM.

Tabla 1 Industrias con mayor riesgo de contaminar con compuestos tóxicos prioritarios en México [9]

| Industria | Metales pesados | Hidrocarburos alifáticos halogenados | Aromáticos mono y policíclicos | Fenoles |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------|
| Química, petroquímica y farmacéutica | ► | ► | ► | ► |
| Refinación de petróleo | ► | ► | ► | ► |
| Textil | ► | ► | ► | ► |
| Fabricación de equipo electrónico | ► | ► | ► | |
| Plantas de celulosa y papel | ► | | | ► |
| Explotación minera | ► | | | |
| Metálica básica | ► | | | |

Los fenoles son compuestos de gran importancia en diferentes campos de la industria química; sin embargo es precisamente su utilidad en procesos de producción a gran escala, lo que los convierte en un problema de contaminación importante. La EPA, por ejemplo, ha marcado una lista de 11 compuestos fenólicos considerados contaminantes prioritarios y a nivel internacional el fenol ha sido posicionado como el compuesto más peligroso en 4 de 12 sistemas utilizados para medir el peligro potencial de un contaminante [11].

El fenol es empleado como materia prima para la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, textiles, adhesivos, medicamentos, papel, jabones, reveladores fotográficos, esmaltes para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho, tinta, perfumes, juguetes, resinas fenólicas y epóxicas, anilina, alquilfenoles, xilenoles entre muchos otros productos. El fenol es considerado uno de los compuestos orgánicos con mayor explotación industrial dentro de la gama de los hidrocarburos [3]. La figura 1 ilustra algunos de los productos en cuya fabricación interviene el fenol, y su participación en el sector industrial para el caso particular de México.

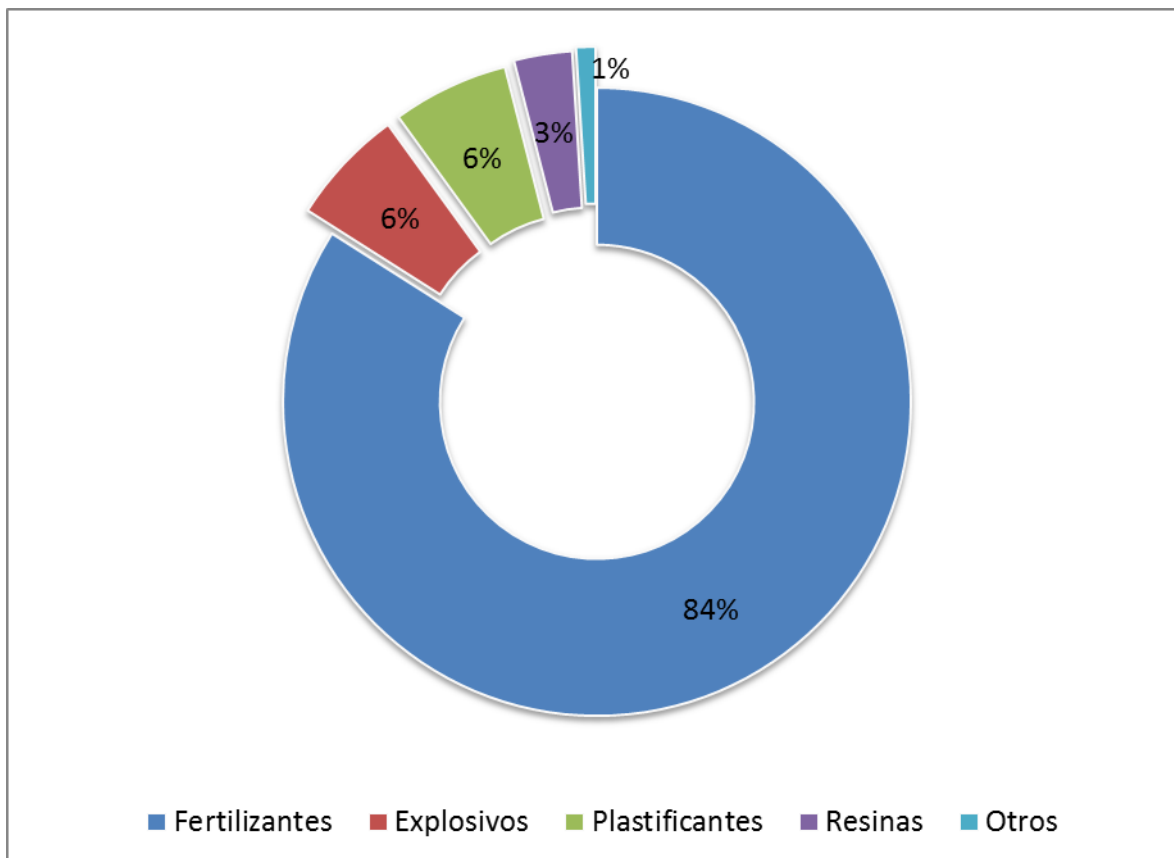


Figura 1: Materiales procesados con fenol en México 2007 [7].

El tratamiento de aguas residuales industriales con concentraciones de fenol o compuestos fenólicos superiores a 100 mg/L por métodos biológicos convencionales se dificulta debido a la toxicidad de estos compuestos sobre los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica. En estos casos es necesario adoptar sistemas reactivos más efectivos como son los procesos de oxidación avanzada.

Caracterizados por trabajar a condiciones de presión y temperatura normales, los procesos de oxidación avanzada (POA) generan radicales libres hidroxilo, los $\bullet\text{OH}$. Estos radicales son considerados especies altamente reactivas, lo que les otorga la capacidad de oxidar casi cualquier compuesto orgánico, incluyendo aquellos que normalmente se consideran muy estables como el benceno y tolueno [1].

El Proceso Fenton es un método de oxidación avanzada permite degradar materia orgánica por la acción de los radicales libres $\bullet\text{OH}$ que se generan al descomponer el peróxido en presencia de hierro. El mecanismo que sigue la reacción es bastante complejo y se sabe que las rutas para generar radicales libres dependen de factores como pH o el estado de oxidación del catalizador [10].

En el presente trabajo se estudia la reacción de oxidación de fenol mediante un proceso Fenton en el que el catalizador es limadura de hierro generada como residuo de la industria metal-mecánica y se compara los resultados con los de la reacción de oxidación del fenol al emplear óxido de hierro III comercial (Hematita) como catalizador.

METODOLOGÍA

La composición química de cada catalizador se determinó por absorción atómica, en tanto que el área superficial se obtuvo a través del método de Fisisorción de nitrógeno con el analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000 a una temperatura de adsorción de 350°C.

Los reactores utilizados para la degradación de fenol se ensamblaron a partir de matraces Erlenmeyer de 125 mL, con las paredes exteriores cubiertas con papel aluminio para evitar la incidencia de rayos UV durante la reacción, que se sellaron herméticamente con una capa de parafilm y otra de papel aluminio. Las pruebas se realizaron a una temperatura de $24.3 \pm 2.3^{\circ}\text{C}$ y a una presión atmosférica de 78 kPa. Cada reactor se mantuvo agitado magnéticamente a 750 rpm sobre una parrilla marca IKAMAG modelo C-MAG HS7. El volumen de la mezcla de reacción fue de 100 mL con concentraciones iniciales de fenol y peróxido de hidrógeno de 500 ppm y 5000 ppm, respectivamente. Se empleó fenol marca Sigma-Aldrich en forma de cristales con un 99% de pureza y peróxido de hidrógeno marca J.T. Baker al 30%, valorado periódicamente a través de titulación permanganométrica.

A cada reactor se le adicionaron 7 g de limadura de hierro en la primera serie de experimentos y 9.2 g de óxido de hierro para la segunda serie. Estas masas de catalizador corresponden a cantidades equivalentes de hierro en el reactor [6].

Se determinó la concentración del fenol en el reactor a distintos tiempos por cromatografía de alta presión, HPLC, con un equipo marca Hitachi, modelo Elite LaChrom L-2300. La separación se logró utilizando una columna MicroPack 5 μ , C18 y una fase móvil compuesta por 50% v/v de Acetonitrilo-Agua, ambos grado HPLC marca J.T. Baker. Se inyectaron muestras de 10 μL y la fase móvil fluyó a razón de 1 mL/minuto, mientras que el horno se mantuvo a 50 $^{\circ}\text{C}$ (Realini, 1981). El tiempo de retención para el fenol fue de 1.34 min. A partir de soluciones de concentración conocida de fenol (Sigma-Aldrich), se preparó una curva de calibración que posteriormente sirvió para cuantificar el fenol presente en las muestras.

Para determinar la concentración de fenoles totales en el reactor, se tomaron muestras de la mezcla de reacción a diferentes tiempos y se analizaron por el método Folin-Ciocalteu, empleando un espectrofotómetro UV-Visible marca Genesys a 740 nm. En cada análisis, la muestra obtenida del reactor se mezcló con el reactivo Folin-Denis (Fluka), tras 8 minutos se mezcló con una solución saturada, de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) y la mezcla final se mantuvo en reposo a temperatura ambiente por dos horas antes de medir su absorbancia en el espectrofotómetro. Los resultados de las mediciones se interpretaron con ayuda de la curva de calibración elaborada a partir de soluciones de fenol de concentración conocida.

RESULTADOS

De acuerdo a los resultados de la absorción atómica, el contenido de hierro en la limadura es de 92%w en comparación con el 70%w presente en la hematita. Con esta prueba además se descartó la presencia de metales pesados y potencialmente tóxicos como As, Cd, Cr, Pb y Hg, entre otros.

El análisis de área superficial a través del método de Fisisorción de nitrógeno a 350 $^{\circ}\text{C}$ a su vez mostró que ambos catalizadores tienen áreas superficiales similares e inferiores a los 15m²/g, por lo que ambos materiales se consideran no porosos. Esta similitud permitió validar la comparación realizada en el presente estudio (Figuras 2 y 3).

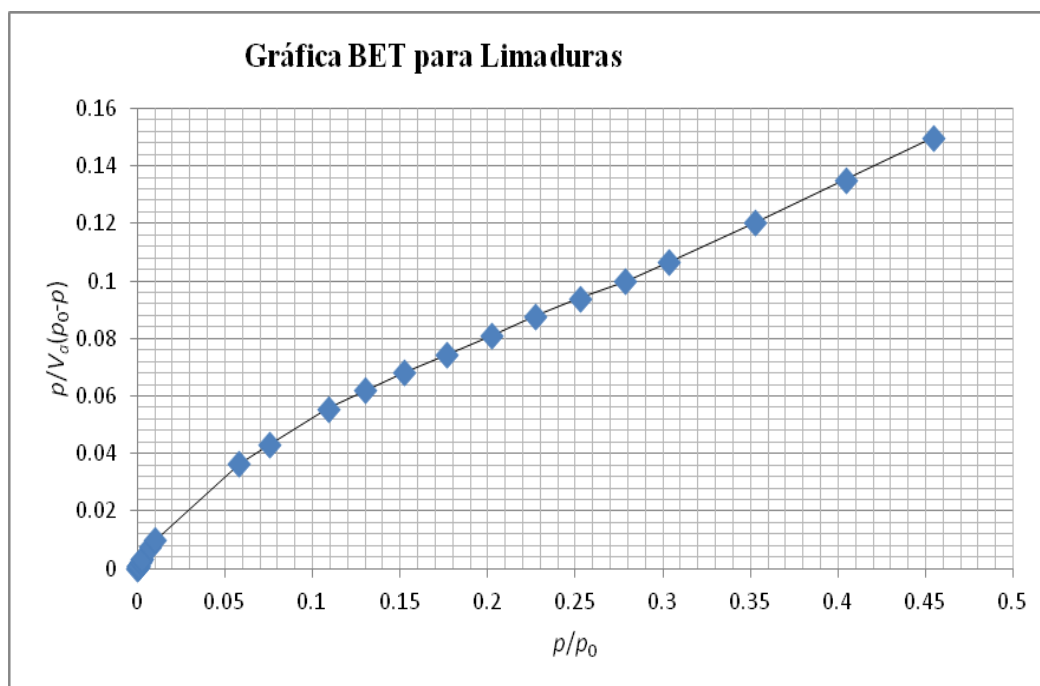


Figura 2: Curva de fisisorción de nitrógeno a 350°C para la limadura de hierro.

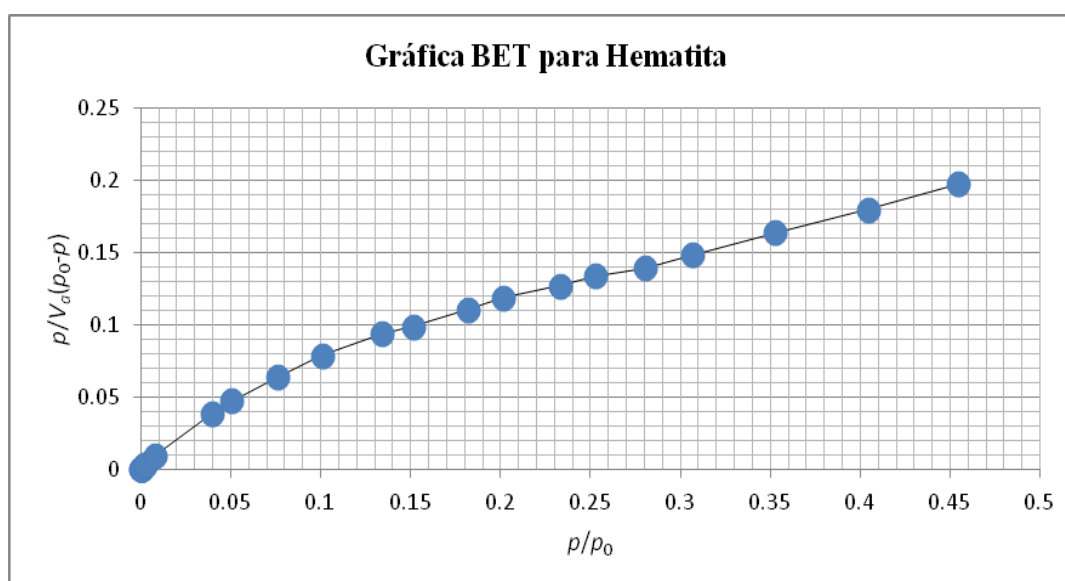


Figura 3: Curva de fisisorción de nitrógeno a 350°C para el óxido de hierro III.

La figura 4, obtenida a partir del análisis por HPLC, muestra la concentración relativa de fenol en el reactor, definida como el cociente de la concentración remanente de fenol y la concentración inicial de este compuesto, a diversos tiempos para los dos catalizadores estudiados. Se puede observar que la velocidad de reacción utilizando hematita decrece rápidamente, alcanzándose eficiencias de remoción de fenol de 75% después de 90 minutos. Por su parte, en la reacción con limadura de hierro, todo el fenol presente reacciona al cabo de 30 minutos.

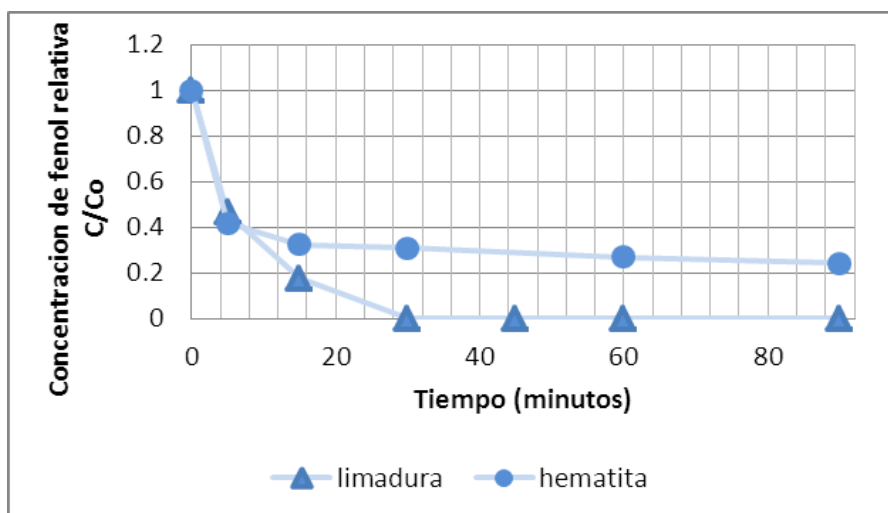


Figura 4: Disminución de la concentración relativa de fenol para ambos catalizadores.

La figura 5 muestra que la degradación de fenol en medio acuoso puede seguir dos rutas de acuerdo a la posición en que el segundo $\bullet\text{OH}$ es sustituido, esta sustitución da paso a la formación de catecol o hidroquinona, cada uno de los cuales se oxida hasta obtener ácidos orgánicos de cadenas cortas, principalmente ácido maléico, fórmico, oxálico y malónico y la subsecuente mineralización de los compuestos en CO_2 y H_2O . La cromatografía HPLC se empleó para determinar compuestos secundarios formados durante la degradación de fenol en medio acuoso.

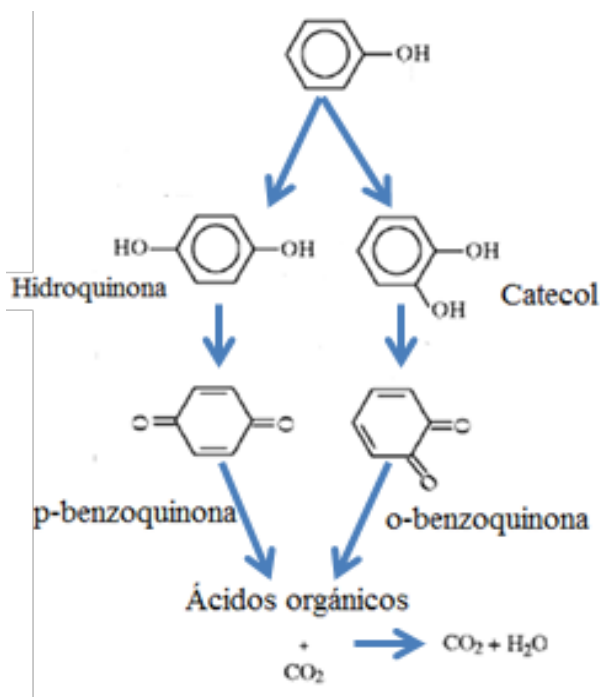


Figura 5: Mecanismo de reacción para la oxidación de fenol en medio acuoso [13].

La figura 6 muestra que con ambos catalizadores se ve favorecida la formación de hidroquinona frente al catecol; se observa además, que mientras en la reacción catalizada por la limadura de hierro el tiempo de vida de la hidroquinona es muy corto, para la hematita la formación y posterior oxidación se lleva a cabo en forma lenta.

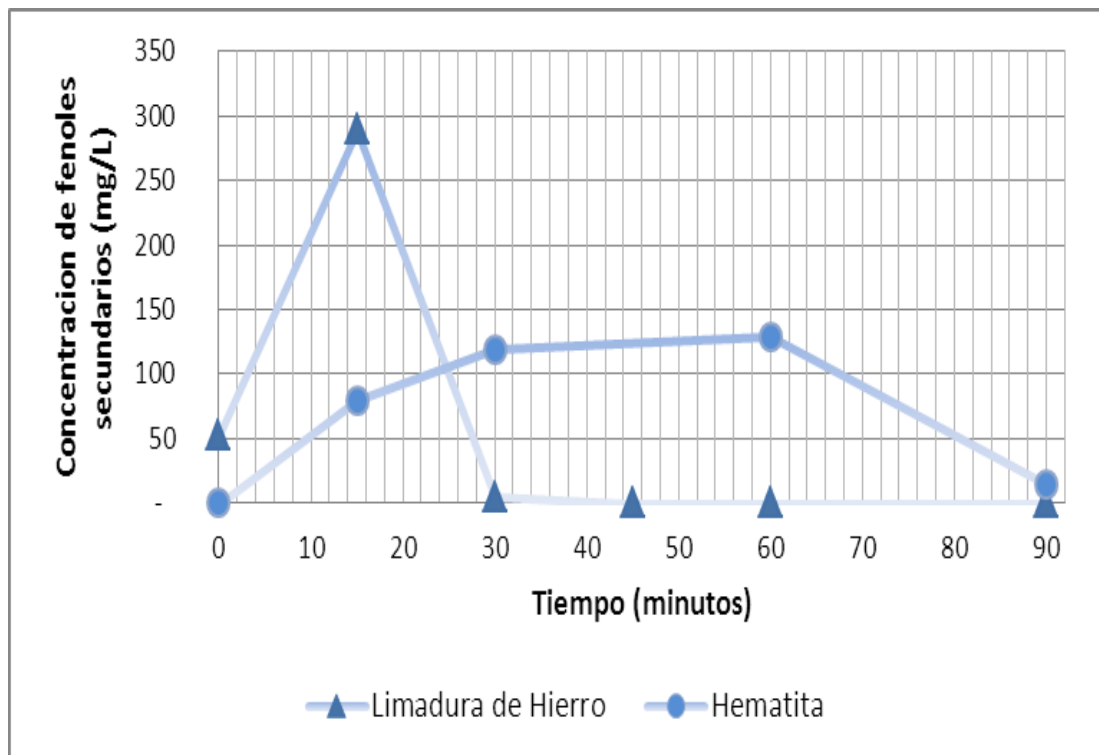


Figura 6: Formación de hidroquinona durante la oxidación de fenol.

Debido a que los compuestos fenólicos que se forman como intermediarios de reacción también son considerados contaminantes recalcitrantes, la determinación de fenol remanente en la mezcla de reacción no es suficiente para evaluar la eficiencia del tratamiento de efluentes que contienen este compuesto o sus derivados. Es por ello que se requiere determinar la cantidad de compuestos fenólicos totales presentes en la solución de reacción. El método de Folin-Ciocalteu permite determinar la concentración de fenoles totales, es decir fenol, hidroquinona, catecol y otros compuestos orgánicos de tipo fenólico derivados de la reacción de oxidación de fenol, por lo cual es una medida indirecta de la eficiencia del tratamiento.

La figura 7 muestra los resultados de la evaluación de fenoles totales a lo largo de la reacción Fenton empleando limadura y hematita como catalizador. Al igual que con la concentración de fenol, se observa que al emplear limadura de hierro se logra una mayor y más rápida degradación de los compuestos fenólicos que cuando se utiliza la hematita comercial. Al cabo de 360 minutos la concentración de fenoles remanentes cuando se emplea limadura de hierro es 5 veces menor que para cuando se utiliza hematita.

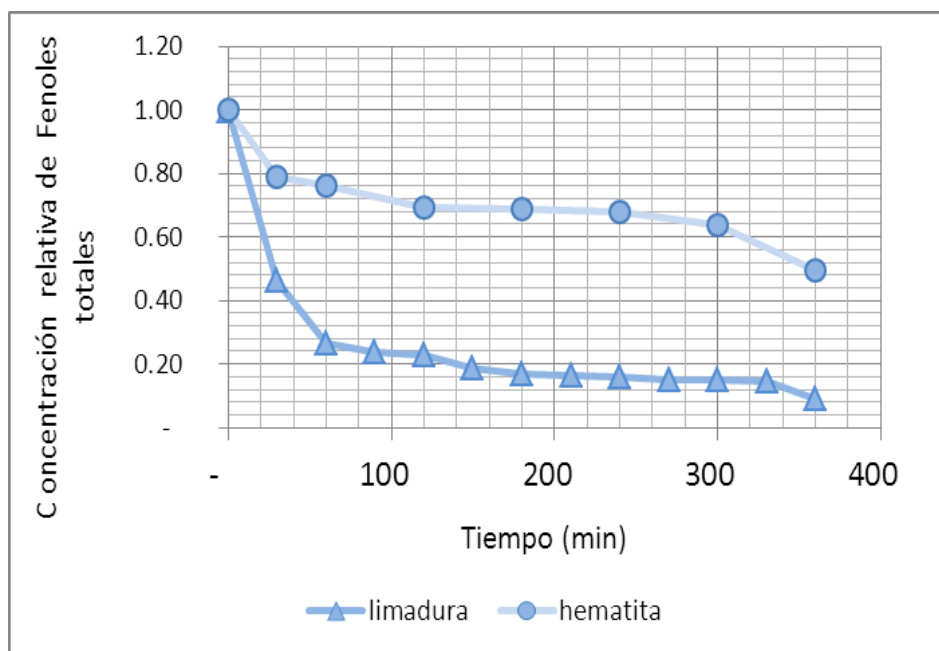


Figura 7: Concentración relativa de fenoles totales durante la reacción de oxidación de fenol.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos es posible concluir que la limadura de hierro es un catalizador eficiente en la degradación de fenol mediante la reacción Fenton, logrando una remoción de fenol de 100% en 30 minutos, cuando se tienen concentraciones iniciales de 500 ppm del compuesto aromático y 5000 ppm de peróxido de hidrógeno. Estos resultados son mejores que los obtenidos al emplear hematita grado reactivo como catalizador, con la que se obtiene una remoción de fenol del 75% en 90 minutos bajo las mismas condiciones de reacción.

El análisis con HPLC demostró que la ruta de oxidación del fenol para ambos catalizadores es a través de la hidroquinona y en ninguno de las reacciones se obtuvieron cantidades cuantificables de catecol. Se pudo determinar además, que en presencia de limadura de hierro la concentración de hidroquinona alcanza una concentración máxima a los 15 minutos de reacción la cual disminuye rápidamente, de forma que a los 30 minutos se ha agotado el compuesto. En el caso del óxido de hierro III la formación y degradación de la hidroquinona son lentas, a los 90 minutos de reacción se tiene una concentración de hidroquinona cercana a las 15 ppm.

A través de la determinación de fenoles totales, se observa que al emplear limadura de hierro como catalizador no sólo se degrada el fenol, sino también la mayor parte de sus intermediarios fenólicos de reacción, con una velocidad elevada al inicio, que decae en torno a los 90 minutos. La concentración relativa de fenoles totales a las 6 horas de reacción al utilizar limadura de hierro es de 0.1. En el caso de la reacción en la que se emplea hematita como catalizador, la degradación de fenol es más lenta que al emplear limadura de hierro y se observa que la concentración relativa de compuestos fenólicos totales se mantiene por encima de 0.5 aun después de 6 horas de reacción.

Si se considera que la reacción Fenton se propone como alternativa a los tratamientos biológicos convencionales, para efluentes con elevadas concentraciones de compuestos fenólicos, que son recalcitrantes y que incluso pueden llegar a inhibir la actividad de los microorganismos responsables de la biodegradación, el empleo de limadura de hierro como catalizador de la reacción parece prometedor no sólo por su actividad química, sino también por su costo, debido a que la limadura tiene la ventaja de ser un residuo de la industria metalmeccánica que puede conseguirse a bajo costo.

Como perspectivas de este estudio se plantea verificar la pérdida de actividad de ambos catalizadores cuando se emplean sucesivamente, así como realizar la implementación de un proceso continuo empleando un reactor de lecho fijo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., & MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. CATALYSIS TODAY, 1999, 53, 51-59.
2. BAUTISTA P., MOHEDANO A., CASAS J., ZAZO J., RODRÍGUEZ J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. JOURNAL CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, 2008, 83, 1323-1338.
3. EICH. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 24 5ta ed. B. Elvers, S. Hawkins , Edits.) New York, USA.1989.
4. FLUKA. Folin-Ciocalteu's phenol reagent (Product description sheet). Switzerland: Sigma-Aldrich Chemie. 2011.
5. HARRISON, R. Pollution: causes, effects and control. ENGLAND: ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 2001.
6. HERNÁNDEZ-GORDILLO LAVANA U. O., VÁZQUEZ MORILLAS A., DELGADO NUÑEZ M. L., BELTRÁN VILLAVICENCIO M. Estudio de la relación másica de virutas de Hierro en un proceso Fenton Modificado para degradar Fenol. MEMORIAS DEL XXXI ENCUENTRO NACIONAL DE LA AMIDIQ. Huatulco, Oaxaca, México. 2010.
7. INEGI. La Industria Química en México 2010. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 2010.
8. INTERTEK, T. Reporte de resultados de las muestras analizadas para la Universidad Autónoma Metropolitana. 2010.
9. JIMÉNEZ, B. La contaminación Ambiental en México. México D.F. Ed. Limusa. 2001.
10. KANG, Y., HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process. WATER RESEARCH, 2000, 34, 2786-2790.
11. MEP. Water Quality Guidelines for Phenols. CANADÁ: MINISTRY OF WATER, LAND AND AIR PROTECTION. 2002.
12. REALINI, P. Determination of Priority Poullant Phenols in Water by HPLC. JOURNAL OF CHROMATOGRAPHIC SCIENCE, 1981. March 124-129.
13. SANTOS A. YUSTOS P., QUINTANILLA A., RODRÍGUEZ S., GARCÍA-OCHOA F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. 2002, 39, 97-113.
14. SIGMA-ALDRICH. Material Safety Data Sheet, Iron II Oxide. SIGMA-ALDRICH. 2010.