

II-228 - PRODUCCIÓN DE RADICALES LIBRES A PARTIR DE UNA REACCIÓN FENTON HETEROGÉNEA PARA DESINFECCIÓN DE AGUA RESIDUAL TRATADA. ESTUDIO EN PLANTA PILOTO

Abelardo González Aragón⁽¹⁾

Ingeniero Ambiental egresado de la UAM. Maestro en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la UAM. Profesor-Investigador integrante del Área de Investigación en Tecnologías Sustentables del Departamento de Energía de la UAM Azcapotzalco. Coordinador de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental en la UAM Azcapotzalco. Integrante de la Red Temática de Agua CONACYT (RETAC). Miembro fundador del Colegio de Ingenieros Ambientales de México (CINAM).

Deisy Hernández Hernández

Ingeniera Química egresada de la UAM. Estudiante del programa de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales de la UAM Azcapotzalco.

Alethia Vázquez Morillas

Ingeniera Química egresada de la UAM. Maestra en Integración de Procesos por la Universidad de Manchester. Doctora en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la UAM. Profesora-Investigadora integrante del Área de Investigación en Tecnologías Sustentables del Departamento de Energía de la UAM Azcapotzalco

Margarita Beltrán Villavicencio

Ingeniera Química egresada de la UAM. Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la UAM. Profesora-Investigadora integrante del Área de Investigación en Tecnologías Sustentables del Departamento de Energía de la UAM Azcapotzalco

Raúl Hachec Luna

Ingeniero Químico egresado del IPN. Maestro en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la UAM. Profesor-Investigador integrante del Área de Investigación en Tecnologías Sustentables del Departamento de Energía de la UAM Azcapotzalco

Dirección⁽¹⁾: Av. San Pablo 180 - Col. Reynosa Tamaulipas - Delegación Azcapotzalco - C. P. 02200, México, D.F., México – Tel: 52 (55) 5318-9080 - e-mail: gaa@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

El proceso de desinfección es el último paso en cualquier sistema de tratamiento de agua, ya sea que se tenga como objetivo proteger la calidad de un cuerpo receptor, o sea necesario reutilizar el agua residual tratada. La desinfección con cloro, aunque efectiva y económica, es cuestionada por el potencial de daño a la salud humana y al ambiente que poseen los subproductos de su utilización, de ahí que la búsqueda de alternativas a este proceso sea tema de continua investigación.

Usualmente el proceso Fenton es un método basado en una reacción homogénea para la generación de radicales libres ($\cdot\text{OH}$) a partir de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) catalizado con iones de hierro (Fe^{2+}). También es posible producir $\cdot\text{OH}$ libres a partir de reacciones tipo Fenton en donde se utilicen materiales catalíticos heterogéneos. Este proceso se realiza comúnmente en operaciones por lotes y a escala laboratorio.

El presente trabajo se centra en la evaluación de la viabilidad de la desinfección de agua residual tratada mediante radicales libres producidos a través de una reacción Fenton heterogénea en flujo continuo, a escala piloto, utilizando viruta de hierro –residuo de la industria metal mecánica- como catalizador en la producción de radicales a partir del peróxido de hidrógeno.

Se realizaron pruebas para determinar la tasa de producción de radicales libres en continuo, a diferentes pH y relaciones H_2O_2 /viruta de hierro. Se utilizó una columna empacada con 250 g de viruta y una solución al 15% de H_2O_2 que varió de 0.405 a 1.14 mL/s. A partir de estos resultados se fijaron las condiciones en las que se llevó a cabo la prueba de desinfección. Se evaluó el efecto de la producción de radicales libres (baja, media y alta) y del tiempo de contacto (60 y 103 minutos) en la eficiencia de desinfección.

Se observó que para alcanzar la calidad microbiológica del agua residual tratada para reuso con contacto indirecto u ocasional (1,000 UFC/100 mL, como coliformes fecales) a partir de un agua con una densidad microbiana promedio de $1.07 \pm 0.71 \times 10^5$ UFC/100 mL, se requiere una inactivación promedio de 2.03 logs, valor que se alcanzó en todas las condiciones probadas a excepción de la condición de radicales $\cdot\text{OH}$ bajo y el tiempo de contacto de 60 minutos.

PALABRAS CLAVE: Desinfección, Fenton heterogéneo, radicales libres, viruta de hierro.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación Fenton usan un método catalítico basado en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con iones de hierro (Fe^{2+}) que actúan como catalizador homogéneo en un pH ácido y en condiciones de temperatura y presión ambiente [6], [3], [9]. Su eficiencia depende del pH, la temperatura, la concentración y forma de los reactivos químicos. La relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalizador}$ es determinada por la función del tratamiento. Cuando la cantidad de $\text{H}_2\text{O}_2 \ll \text{Fe}^{2+}$ los tratamientos tienden a tener el efecto de coagulación química, mientras que en el caso contrario el tratamiento tiende a tener el efecto de oxidación [11].

El proceso Fenton tradicionalmente se lleva a cabo en una reacción homogénea, sin embargo esta aplicación requiere un estrecho control del pH y tiende a producir precipitados que es necesario separar y disponer posteriormente [11], [3]. También es posible producir radicales libres a partir de reacciones tipo Fenton en donde se utilicen materiales catalíticos heterogéneos que pueden ser recuperados mediante una separación simple, ser reutilizados y, además, cumplen con una relación eficiencia/actividad catalítica alta, bajo costo y son muy estables [8]. Este tipo de procesos usan hierro sólido, que no se disuelve. La hematita, magnetita, goetita y otros óxidos de hierro han sido usados para este propósito en donde se ha reportado que la generación de radicales es poco sensible a las variaciones de pH y no hay formación de lodos, aun cuando el proceso sea más lento que los procesos Fenton homogéneos [10].

Estas aplicaciones han sido principalmente a escala laboratorio, por lo que el presente trabajo muestra la viabilidad de la desinfección de agua residual tratada mediante radicales hidroxilo producidos a través de una reacción Fenton heterogénea en flujo continuo, a escala piloto, y muestra los resultados obtenidos al aplicar esta tecnología en un proceso de desinfección de agua residual tratada.

OBJETIVOS

En la presente investigación se plantearon los siguientes objetivos:

- Analizar la tasa de producción de radicales libres y oxidantes, en pruebas en flujo continuo realizadas en una planta piloto de tratamiento de aguas residuales, a partir de una reacción tipo Fenton heterogénea utilizando peróxido de hidrógeno y virutas de hierro como catalizador.
- Determinar, mediante pruebas de laboratorio, la eficiencia del proceso de desinfección con radicales libres producidos por la reacción tipo Fenton heterogénea utilizando virutas de hierro y peróxido de hidrógeno

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron determinaciones cualitativas de los radicales ($\cdot\text{OH}$) producidos a partir de una reacción tipo Fenton heterogénea siguiendo el método propuesto por Satoh y colaboradores [12]. Adicionalmente se siguió el procedimiento de Barashkov y colaboradores [2] quienes encontraron que los $\cdot\text{OH}$ pueden ser detectados mediante el método de atrapamiento de spin con N-N-dimetil-4-nitrosoanilina (RNO). El RNO es selectivo en la interacción con $\cdot\text{OH}$, tiene una coloración amarilla sensible en una banda de absorción a 440 nm, y su decoloración es debida a la aceptación de un electrón (e^-) proveniente de los radicales ($\cdot\text{OH}$), lo que es fácilmente observable mediante UV o espectrofometría. En este estudio se utilizó N-N-dimetil-4-nitrosoanilina (SIGMA-ALDRICH QUIMICA, S.A de C.V., 97%) y un espectrofotómetro UV/VIS Varian, modelo Cary 50 con monocromador Czemy-Turner a 440 nm para cuantificar los radicales ($\cdot\text{OH}$) producidos.

Para las pruebas de eficiencia de desinfección se determinaron los coliformes totales de acuerdo con la técnica de filtración en membrana [4]. La calidad del agua fue determinada utilizando las técnicas enlistadas en la Tabla 1.

Las pruebas de desinfección a flujo continuo se realizaron al efluente de una planta piloto de tratamiento químico de aguas residuales, diseñada para tratar 30 L/min (gasto medio de diseño). El agua pretratada (rejillas

gruesas y desarenador) se bombea a la unidad de mezcla rápida en donde se le aplica sulfato de aluminio (110 mg/L en promedio). El agua coagulada pasa a dos unidades de floculación, en serie, que proporcionan un tiempo total de retención de 30 minutos, equipadas con impulsores tipo "Hidrofoil" acoplados a moto-reductores de velocidad variable que permiten un ajuste independiente del gradiente de velocidad en cada cámara de floculación. En la segunda cámara de floculación se aplica floculante (2.4 mg/L en promedio). El agua floculada pasa a una unidad de sedimentación de alta tasa y, posteriormente, a un filtro de antracita antes de ser almacenada, previo a su desinfección (Figura 1). El agua filtrada se desinfectó con los radicales libres producidos en una columna experimental empacada con viruta de hierro (residuo sólido de una empresa metal mecánica) a la que se le hacía pasar un flujo de solución de peróxido de hidrógeno, a fin de llevar a cabo la reacción tipo Fenton. El reactivo de Fenton se aplicó en el mezclador estático y el agua desinfectada se retuvo en un tanque de contacto, de flujo horizontal tipo pistón, con un tiempo de retención promedio de hasta 103 minutos.

Tabla 1 Métodos utilizados para la caracterización del agua

Parámetro	Método	Referencia
pH	Método 4500 B (H ⁺)	[1]
Conductividad eléctrica	Método 2510 B	[1]
Turbiedad	Método 2130 B HACH método 8237	[1] [7]
Sólidos suspendidos totales	HACH método 8006	[7]
Demanda Química de Oxígeno	HACH método 8000	[7]
Coliformes totales	NMX-AA-102-1987	[4]



Figura 1 Planta Piloto de tratamiento de agua de la UAM-A en donde se realizó la experimentación

Se realizaron pruebas variando la relación H₂O₂/catalizador (virutas), a diferentes pH, con el fin de establecer, por una parte, la producción de radicales (·OH), y por otro lado, verificar la estabilidad de dicha producción respecto al tiempo. En estas pruebas se utilizó una columna empacada con 250 g de virutas y una solución de H₂O₂ al 15% en un flujo que se varió a fin de modificar la relación peróxido/virutas (ver Figura 2 y Figura 3).

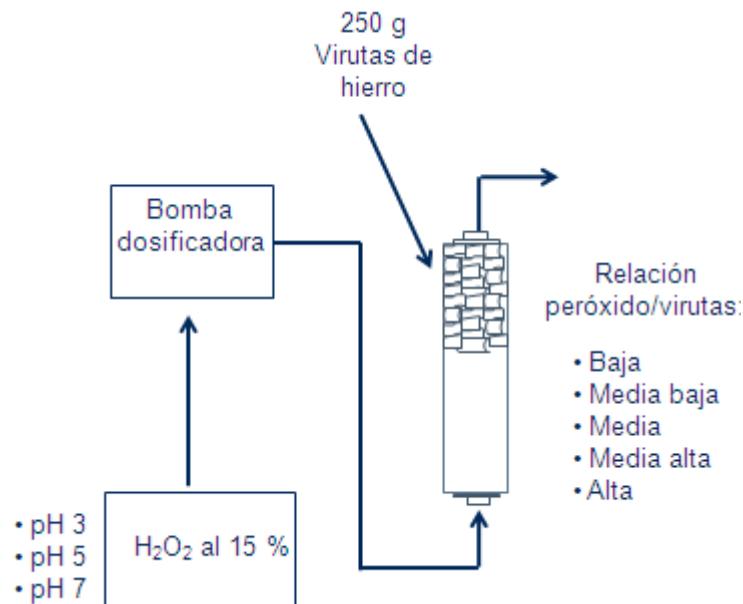


Figura 2 Diagrama del dispositivo para producción de radicales 'OH



Figura 3 Dispositivo para producción de radicales 'OH

Los flujos utilizados y las condiciones de las pruebas realizadas se indican en la Tabla 2.

La viruta de hierro se mandó analizar a un laboratorio externo para determinar su composición. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

A fin de establecer la efectividad de inactivación de microrganismos al aplicarles los radicales OH producidos, se diseñó un experimento categórico multifactorial, considerando como factores a la cantidad de radicales aplicados (3 niveles: bajo, medio y alto) y al tiempo de contacto (2 niveles: bajo y alto). El experimento se

realizó con tres réplicas. La Figura 4 muestra la salida del tanque de contacto en donde se tomaron las muestras de agua desinfectada para su análisis.

Tabla 2 Condiciones experimentales utilizadas en la prueba de producción de radicales ·OH

Condición	Relación peróxido/viruta	Q mL H ₂ O ₂ /s	pH
1	Baja	0.405	3
2	Media baja	0.626	3
3	Media	0.846	3
4	Media alta	0.993	3
5	Alta	1.140	3
6	Media	0.846	5
7	Alta	1.140	5
8	Media	0.846	7
9	Alta	1.140	7

Nota:

Se utilizó una columna empacada con 250 g de viruta y una solución al 15% de H₂O₂

Tabla 3 Composición de la viruta de hierro utilizada en esta experimentación

Metales	mg/kg
Bario	< 150.00
Cadmio	5.28
Cromo	1,034.00
Hierro	759,000.00
Plomo	< 50.00
Níquel	893.60
Plata	5.98
Arsénico	45.78
Selenio	0.25
Mercurio	< 0.25



Figura 4 Salida del tanque de contacto. Sitio de la toma de muestra de agua desinfectada

El nivel de inactivación de microrganismos (efecto germicida) se expresa en unidades logarítmicas (log), y se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$I = -\log (N/N_0) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde I es el nivel de inactivación (unidades logarítmicas, logs); N_0 corresponde a la cuenta de microrganismos al inicio de la prueba (UFC/100 mL) y N representa el número de microrganismos remanentes después de la aplicación del desinfectante al final de la prueba (UFC/100 mL).

RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta la comparación de los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos con diversas relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalizador}$ (virutas) en pruebas realizadas a pH = 3 unidades. En la Figura 2 se muestra el efecto del pH en la producción de los radicales libres.

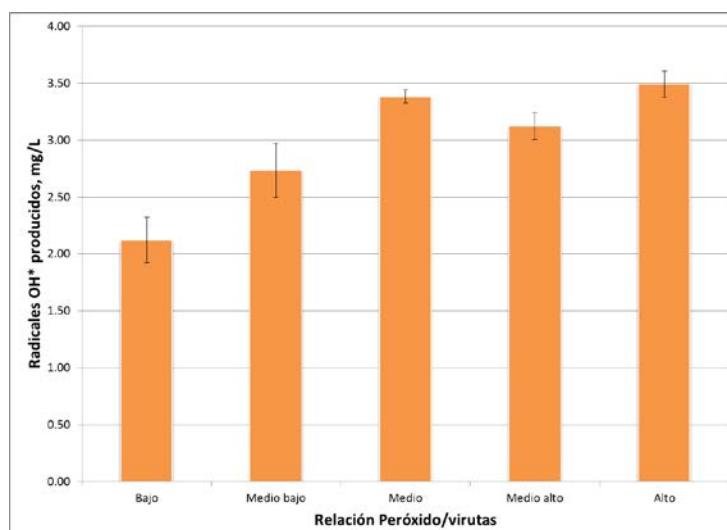


Figura 5 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en función de la relación peróxido/virutas a pH = 3

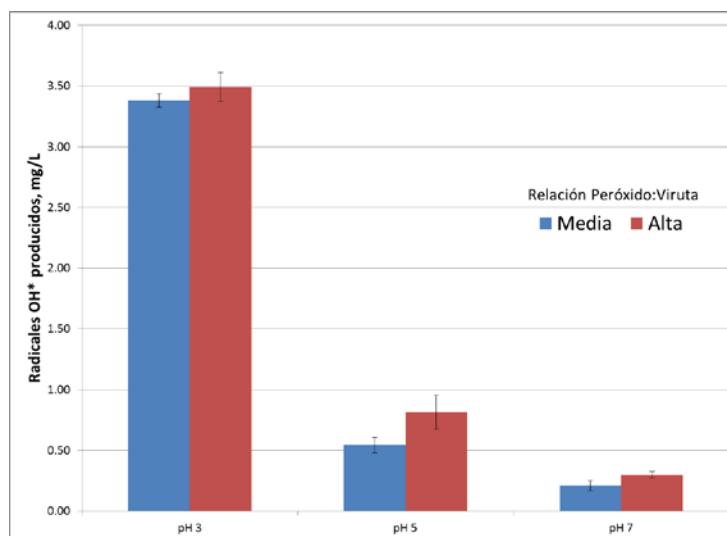


Figura 6 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en función del pH y la relación peróxido/virutas

Los análisis de calidad del agua utilizada en las pruebas de desinfección mostraron que, en promedio, se tenía un pH de 6.0 ± 0.39 unidades, concentración de sólidos suspendidos totales de 5.77 ± 3.27 mg/L, turbiedad de 9.72 ± 6.69 UT, DQO de 153.83 ± 25.23 mg/L y color de 108.23 ± 56.57 unidades Pt-Co. En promedio, la

densidad de coliformes totales antes de aplicar el reactivo tipo Fenton y llevar a cabo el proceso de desinfección era de $1.07 \pm 0.71 \times 10^5$ UFC/100 mL.

La eficiencia de inactivación promedio observada (efecto germicida expresado en unidades logarítmicas), en función de la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ aplicados y el tiempo de contacto, es la mostrada en la Tabla 3. A partir de esta información se obtuvo una superficie de respuesta (Figura 7) que muestra como la combinación de factores favorecen la eliminación de bacterias coliformes totales.

Tabla 4 Efecto germicida promedio

Efecto germicida promedio Coliformes Totales, logs		Tiempo de contacto, min	
		60	103
Radicales OH \cdot	Bajo	1.433 ± 1.17	2.172 ± 1.17
	Medio	2.327 ± 0.96	2.226 ± 0.96
	Alto	2.104 ± 1.17	3.052 ± 1.17

Nota:
Las pruebas fueron realizadas con solución de H_2O_2 a pH = 3

Cabe mencionar que, en algunas pruebas de desinfección se llegó a la inactivación total, aunque estos datos no se pueden incluir en el cálculo del efecto germicida promedio.

Como referencia, para alcanzar la calidad microbiológica del agua residual tratada para reuso con contacto indirecto u ocasional (1,000 UFC/100 mL, como coliformes fecales) indicado en la normativa mexicana [5], se requiere una inactivación promedio de 2.03 logs, valor que se alcanza en todas las condiciones probadas a excepción de la condición de radicales $\cdot\text{OH}$ bajo y el tiempo de contacto de 60 minutos.

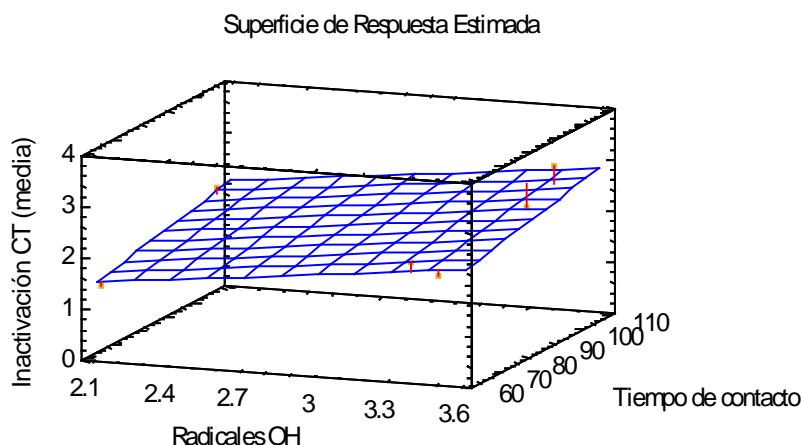


Figura 7 Inactivación de CT en función del tiempo de contacto y la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$

CONCLUSIONES

En el proceso de producción de radicales libres ($\cdot\text{OH}$) se pone de manifiesto que un pH de 3 y una relación peróxido/virutas alta o media alta son las mejores condiciones para obtener una mayor producción. La eficiencia del proceso de producción se mantiene constante a pesar de que el valor de la relación peróxido/virutas aumente. El efecto del pH en el proceso de producción de $\cdot\text{OH}$ es el factor determinante. Cuando se trabaja con un pH de 5 o 7 el efecto de la relación peróxido/virutas no es significativo.

Este proceso permite el uso de un residuo sólido de la industria metal-mecánica como catalizador y se demostró que es posible alcanzar, consistentemente en pruebas de operación en continuo, el nivel de desinfección bacteriológico requerido por las normas mexicanas para reúso del agua en actividades con contacto indirecto u ocasional, cuando se produce un reactivo tipo Fenton heterogéneo.

La evaluación económica del proceso y la búsqueda de métodos de control y automatización del proceso de desinfección con radicales libres formados con el H₂O₂ catalizado con virutas de hierro, son los siguientes pasos en esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, USA, 2005
2. BARASHKOV, N.N., EISENBERG, D., EISENBERG, S., SHEGEBAEVA, G. SH., IRGIBAEVA, I.S., BARASHKOVA, I.I. Electrochemical Chlorine-Free AC Disinfection of Water Contaminated with *Salmonella typhimurium* Bacteria. RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY, 46(3), 306-311, 2010
3. BAUTISTA, P., MOHEDANO, A. F., CASAS, J. A., ZAZO, J. A., RODRÍGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY. 83: 1323 – 1338, 2008
4. DOF [Diario Oficial de la Federación]. Norma Mexicana NMX-AA-102-1987 Calidad del Agua - Detección y enumeración de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva.- Método de filtración en membrana, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de agosto de 1987.
5. DOF [Diario Oficial de la Federación]. Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público, publicada el 21 de septiembre de 1998
6. ENSING, B., BUDA, F., BAERENDS, E. Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis by Fe (III) and H₂O₂. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 107, 5722 – 5731, 2003
7. HACH Co. DR/890 Colorimeter Procedures Manual, 7 ed, 48470-22, USA, 2005
8. HERNEY, J., MADEIRA, L. Use of Pillared Clay-Based Catalysts for Wastewater Treatment Through Fenton – Like Processes. Springer Science+Business Media. Cap. 6, 2010
9. NIETO, J., PIERZCHLA, K., KOHN TAMAR. Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 44, 3351 – 3356, 2010
10. OSADA VELÁSQUEZ, M. H., BELTRÁN VILLAVICENCIO, M., VACA MIER, M., VÁZQUEZ MORILLAS, A. Fenton process using iron swarf as catalyst: effect of temperature, pH and UV. 2nd IWA YOUNG WATER PROFESSIONAL CONFERENCE 2010
11. PARADOWSKA, M. A. Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI. 54 – 63, 2004
12. SATOH, Y. A., TROSKO, R.J., MASTEN, J.S. Methylene Blue Dye Test for Rapid Qualitative Detection of Hydroxyl Radicals Formed in a Fenton's Reaction Aqueous Solution. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 41, 2881-2887, 2007