



*Tendencias en el tratamiento
Integral de Aguas Residuales*

Congreso Internacional Ambiental Manizales

*“Tendencias en el tratamiento integral de
aguas residuales”*

Manizales, septiembre 18 - 21 de 2017



Instituto de Estudios Ambientales IDEA
Sede Manizales



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA



Universidad[®]
Católica
de Manizales





Congreso Internacional Ambiental

Tendencias en el Tratamiento de Aguas
Residuales

Septiembre, 2017



Oxidación Catalítica de Fenol Empleando un Subproducto de la Industria Metalmeccánica Como Catalizador

MSc. Ángela María Salazar Arias

amsalazara@unal.edu.co



Marco Legal



REPÚBLICA DE COLOMBIA



Libertad y Orden

SECRETARÍA DE LA PRESIDENCIA
SECRETARÍA GENERAL

Resolución No. 0631

del 17 de marzo de 2015

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y
DESARROLLO TERRITORIAL

DECRETO NÚMERO 3930

(25 OCT 2010)

"Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones"



MINAMBIENTE

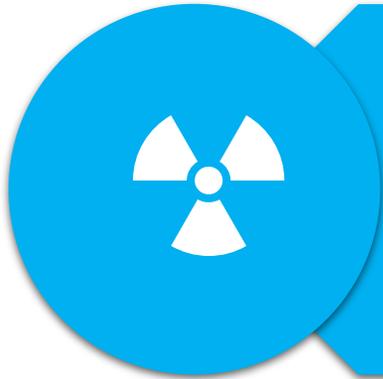
MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE

RESOLUCIÓN No. 0631

(17 MAR 2015)

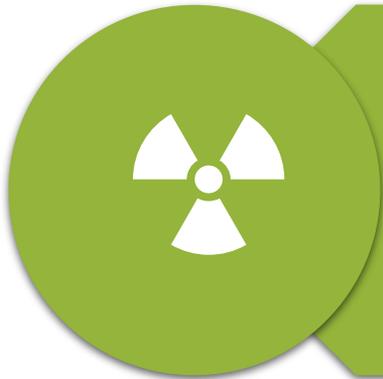
"Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones"

Fenol y Toxicidad



Efectos en la Salud Humana

Irritación de mucosas, anorexia, dolor muscular, glucosa en orina, ceguera, muerte (concentración de 140 mg/Kg).



Efectos en el Medio Ambiente

Agua: Tóxico 10 – 100 mg.L⁻¹ en 96 horas.

Atmosfera: Vida media menor a un día.

Suelo: Vida media de aprox. 10 días.

Fuentes Industriales



Tratamientos de Remoción de Fenol

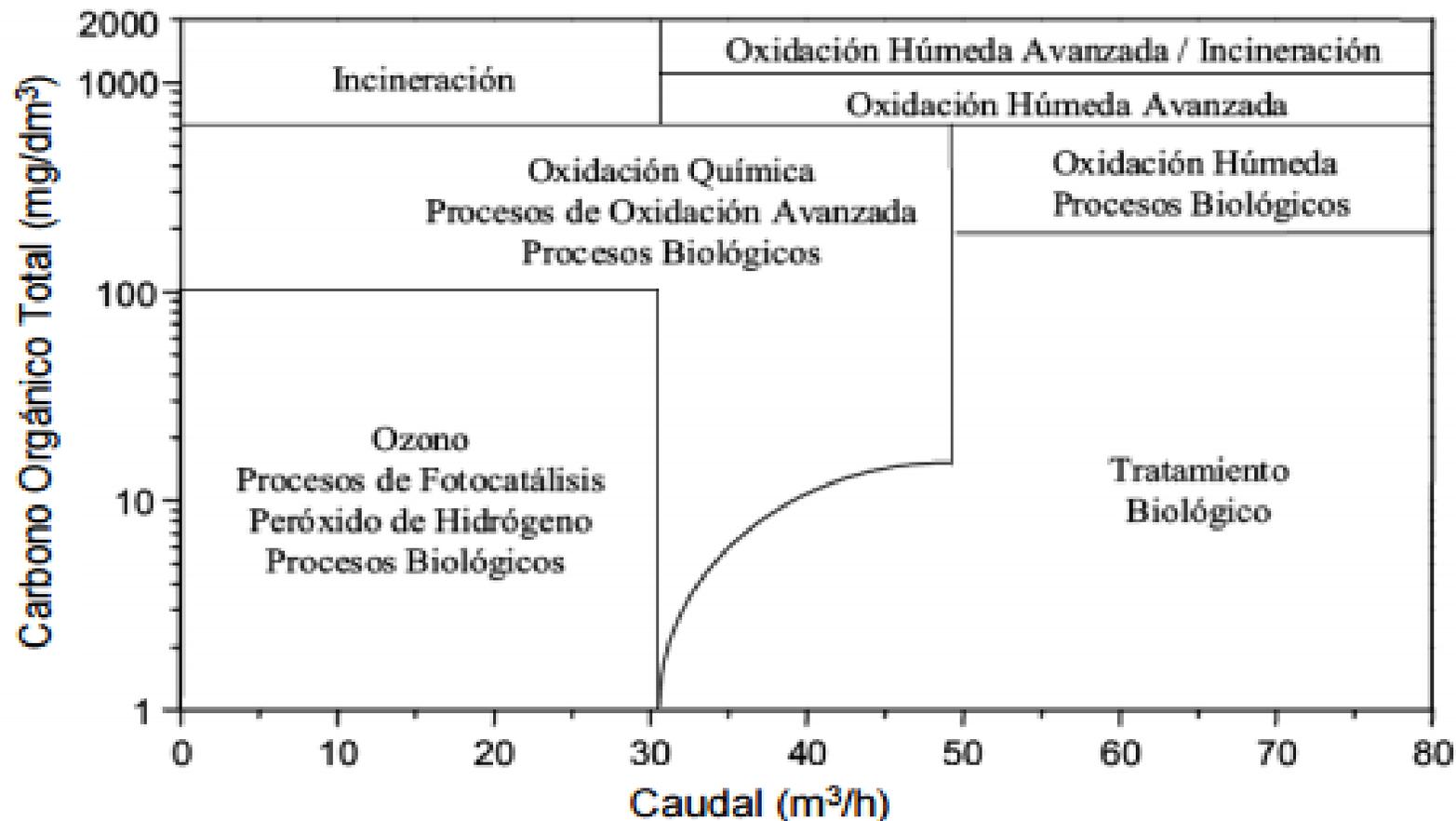


Figura 1. Intervalos de aplicación de tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuesto orgánicos (Blake, 1999).

Alternativa de Solución



Los procesos avanzados de oxidación son una alternativa adecuada para el tratamiento de efluentes con contaminantes recalcitrantes como el **fenol** dada su eficiente remoción y bajo coste, al poder operar a condiciones ambiente (presión atmosférica y temperatura ambiente).



Proceso *Fenton*

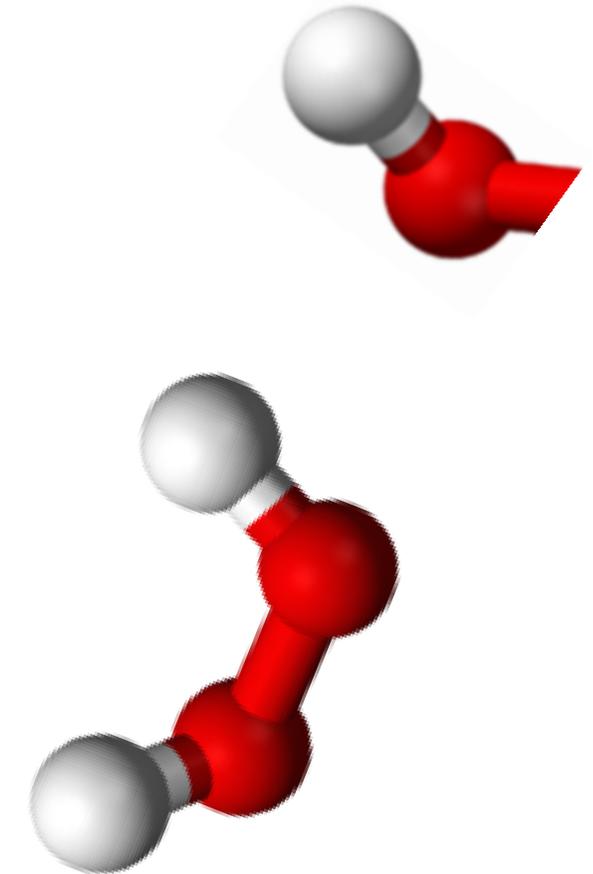
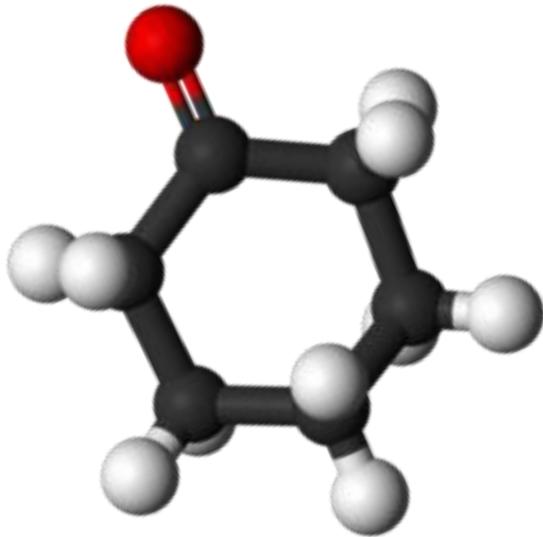
Se caracteriza por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrogeno mediante iones metálicos (sales de hierro Fe^{2+}) en disolución o mediante un catalizador sólido, en medio ácido.

Potencial de Oxidación



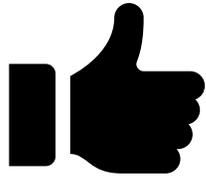
Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes

Oxidante	Potencial de Oxidación Ė (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato de potasio	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54



Fuente: Beltrán et al., 1999

Ventajas y Desventajas



- Degradación completa
- NO genera lodos
- Útil para compuestos refractarios
- Permite integrar otros tratamientos



- Elevado costo
- Ácido oxálico y ácido acético no pueden ser tratados

Fuente: Gogate et al., 2004; Bremner et al., 2009; Beltrán et al., 2008

Influencia de Parámetros



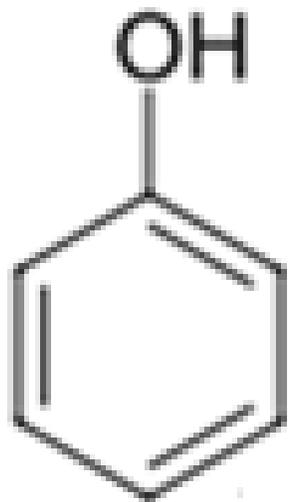
pH

Relación
 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

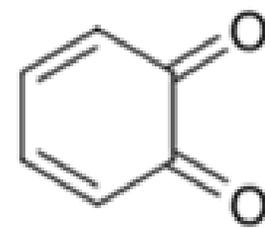
Temperatura
del medio

Tipo de
contaminante
a degradar

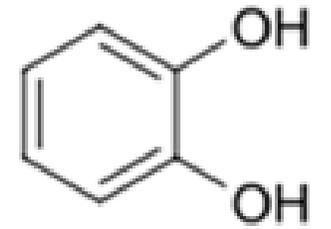
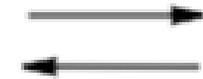
[Aniones
inorgánicos]



Fenol



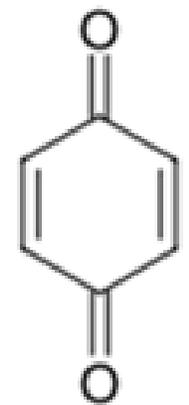
o-benzoquinona



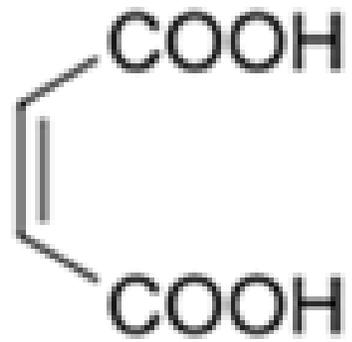
Catecol



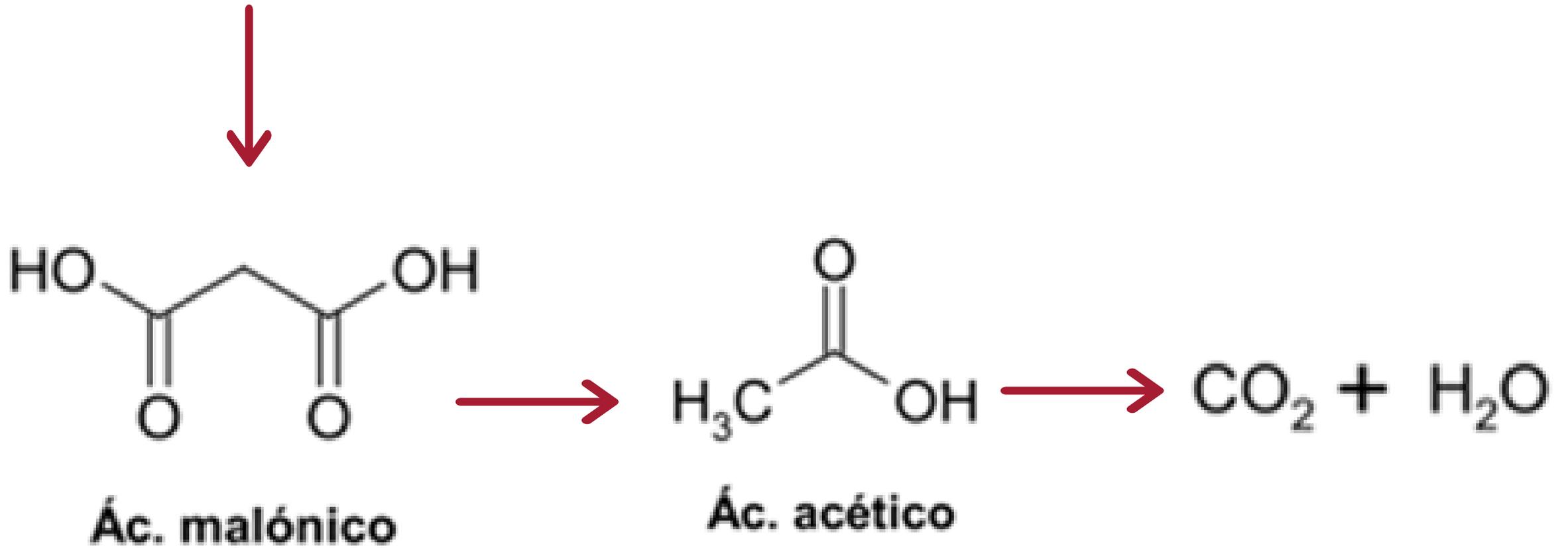
Hidroquinona



p-benzoquinona



Ác. maleico



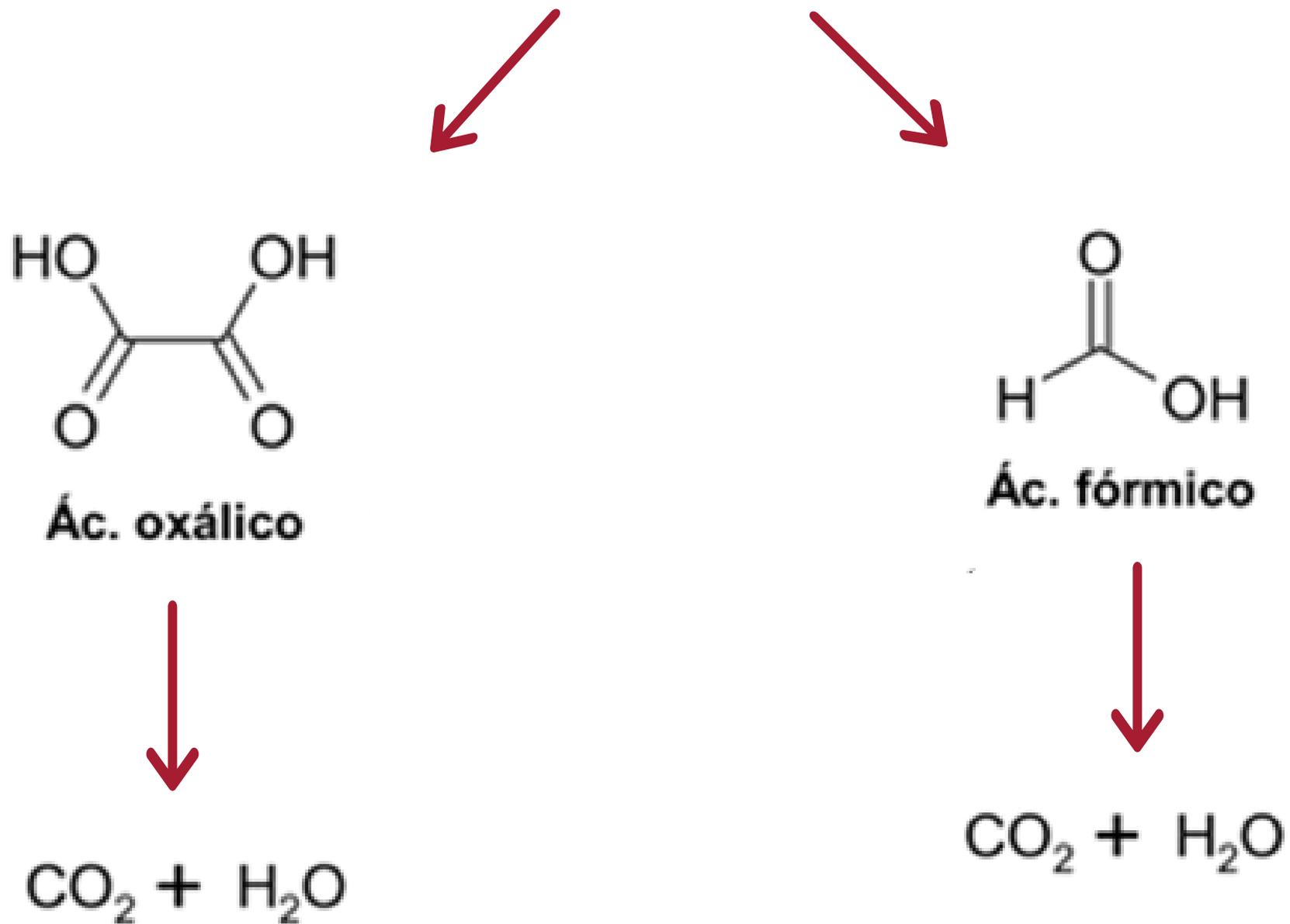
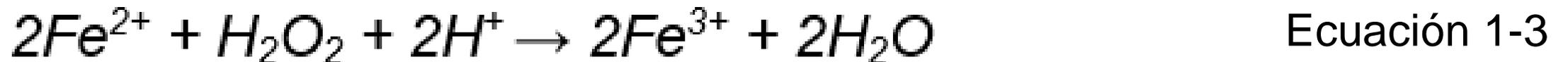


Figura 3. Ruta Simplificada de oxidación catalítica de fenol (Santos et al., 2002)

Reacción Haber-Weiss



Reacción Global





Reacción *Fenton-like*

Ciclo del Hierro



Ecuación 1-4



Ecuación 1-5



Ecuación 1-6



Ecuación 1-7



3×10^8 M/s

Ecuación 1-8

Fenton Heterogéneo



Resistencia y estabilidad química, física y mecánica.

Mantenerse a lo largo del tiempo de uso.

Actividad catalítica elevada.

pH de trabajo cercano a la neutralidad.

Ausencia de lixiviación de hierro.

Antecedentes



Tabla 2. Antecedentes mundiales de proceso *Fenton* para remoción de compuestos fenólicos y DQO

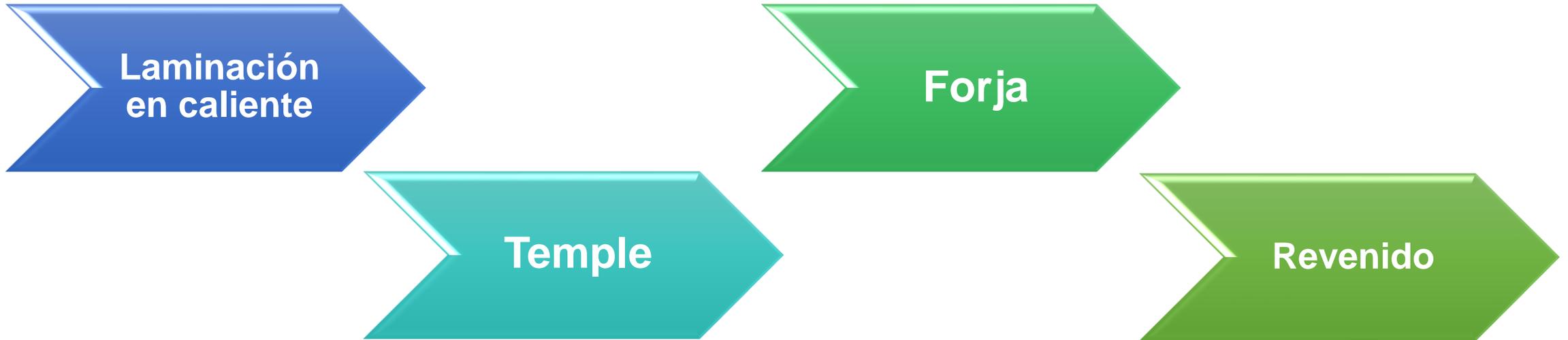
Condiciones Óptimas	Remoción	Ref.
pH= 4.0 [Fe ²⁺] = 1000 mg.L ⁻¹	DQO= 72% COT= 68%	Méndez et al., 2010
pH= 3.0 [Fe ²⁺] = 200 mg.L ⁻¹ T= 50 °C	COT= 50%	Bautista et al., 2007
pH= 3.0 [Fe ²⁺] = 400 mg.L ⁻¹ T= 25°C Θ= 95 min	Color= 100% DQO= 90%	Badawy et al., 2006
pH= 3.5 [Fe ²⁺] = 500 mg.L ⁻¹ T= 25°C	DQO= 45%	Kang et al., 2000
pH= 3.0 – 3.5 [Fe ²⁺] = 10 mg.L ⁻¹ T= 25°C Θ= 360 min	X _{Fenol} = 100% COT= 60%	Yalfani et al., 2009
pH= 2.5 [Fe ²⁺] = 20 mg.L ⁻¹ Θ= 120 min	X _{Diclorofenol} = 70%	Ranjit, et al., 2008



Tabla 3. Antecedentes nacionales de proceso *Fenton* heterogéneo para remoción de fenol

Catalizador	Condiciones Óptimas	Remoción	Ref.
Bentonita	pH= 3.7 [H ₂ O ₂]= 0.1 M H ₂ O ₂ = 2 mL.h ⁻¹ T= 25°C Θ= 240 min	X _{Fenol} = 33% COT= 24%	Moreno-Ñungo et al., 2011
Arcillas modificadas de Al-Fe	pH= 3.7 [H ₂ O ₂]= 0.1 M H ₂ O ₂ = 2 mL.h ⁻¹ T= 20°C Θ= 240 min	X _{Fenol} = 100% COT= 60%	Galeano et al., 2002

Industria Metalmeccánica



Cascarilla de Laminación



- La atmosfera del horno.
- Temperatura del horno.
- Tiempo de empape del horno.
- Contenido de óxidos de azufre (SO_2) en los gases del horno.
- Características físicas y composición del acero.
- Elementos residuales o aleantes del acero.



Objetivo General

Evaluar la actividad catalítica de un subproducto de la industria metalmecánica (*calamina*), para la oxidación catalítica de fenol como molécula patrón, utilizando como oxidante peróxido de hidrogeno.



Objetivos Específicos

Identificar las propiedades del catalizador a usarse (*calamina*), mediante la caracterización elemental, estructural, superficial, morfológica y textural de este.

Resultados y Discusión

• Análisis de Peligrosidad CRETIB

Tabla 4. Resultados obtenidos de la prueba de toxicidad por metales – Extracto TCLP

Metal	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>
Conc. (mg.L ⁻¹)	< 0.031	< 0.005	0.065	0.592	< 0.044	< 0.002	< 0.002	< 0.020
Regulación (mg.L ⁻¹)	Máx. 5.00	Máx. 1.00	Máx. 5.00	Máx. 5.00	Máx. 5.00	Máx. 0.20	Máx. 5.00	Máx. 1.00

Fuente: C.I. INVERMEC S.A., 2012

NO corrosivo, **NO** inflamable, **NO** tóxico y **NO** reactivo

NO PELIGROSO



- Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Tabla 5. Composición de la *calamina*

Compuesto	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	Pérdidas
(% en peso)	< 0.1	0.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6	92.3	6.6

Fuente: Alpha S.A.

La calamina está compuesta en su fase principal de *hematita* (Fe_2O_3) y una pequeña cantidad de óxidos de silicio y manganeso.



- Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX)

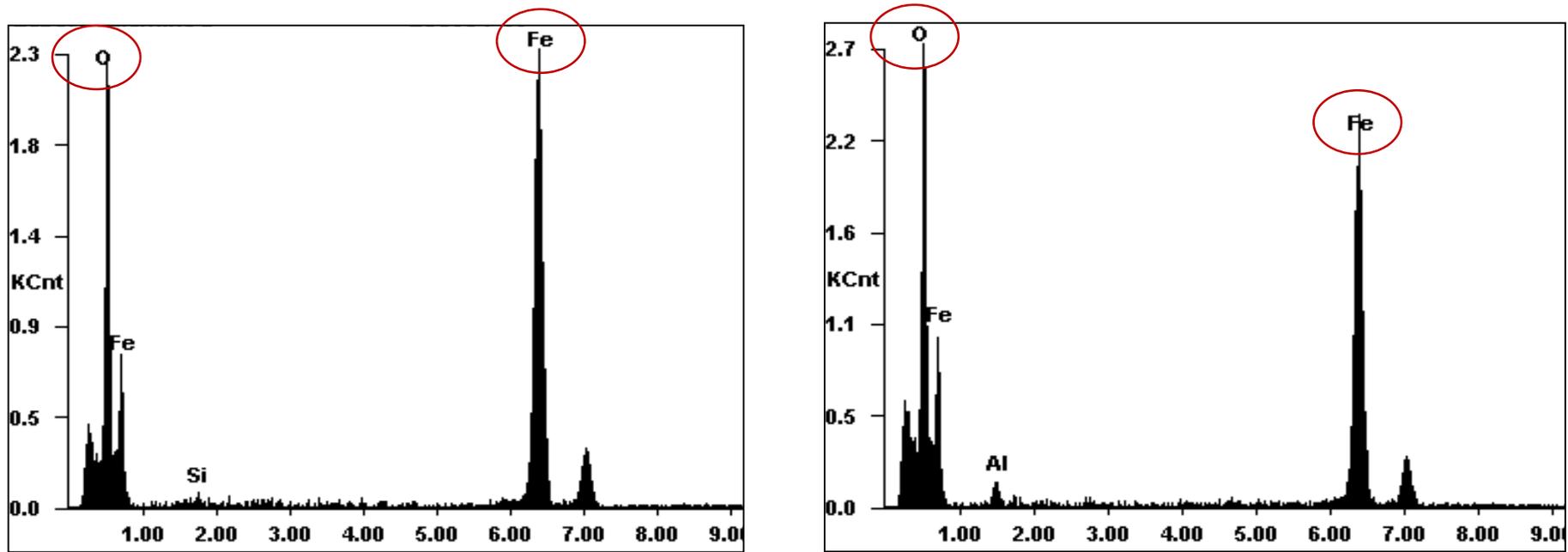


Figura 2. Espectros de energía de dispersión de Rayos X de la *calamina*



• Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

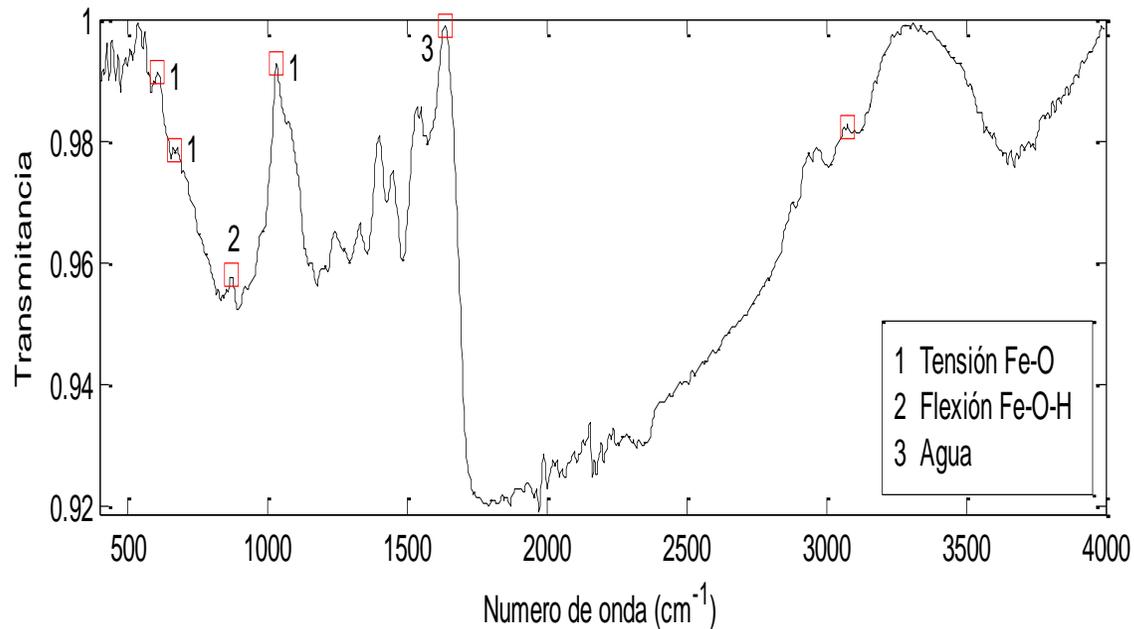


Figura 3. Espectro de la *calamina* mediante FTIR entre 400 – 4000 cm^{-1}

Tabla 6. Bandas características del FTIR de la *calamina*

Compuesto	Frecuencia (cm^{-1})	Vibración	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	662.8	<i>Fe-O</i>	Mollfulleda, 1996
Fe_3O_4	607.7	<i>Fe-O</i>	Mollfulleda, 1996
H_2O	1636	δOH	Palacios et al., 2012
	3075	νOH	Palacios et al., 2012



• Difracción de Rayos X (DRX)

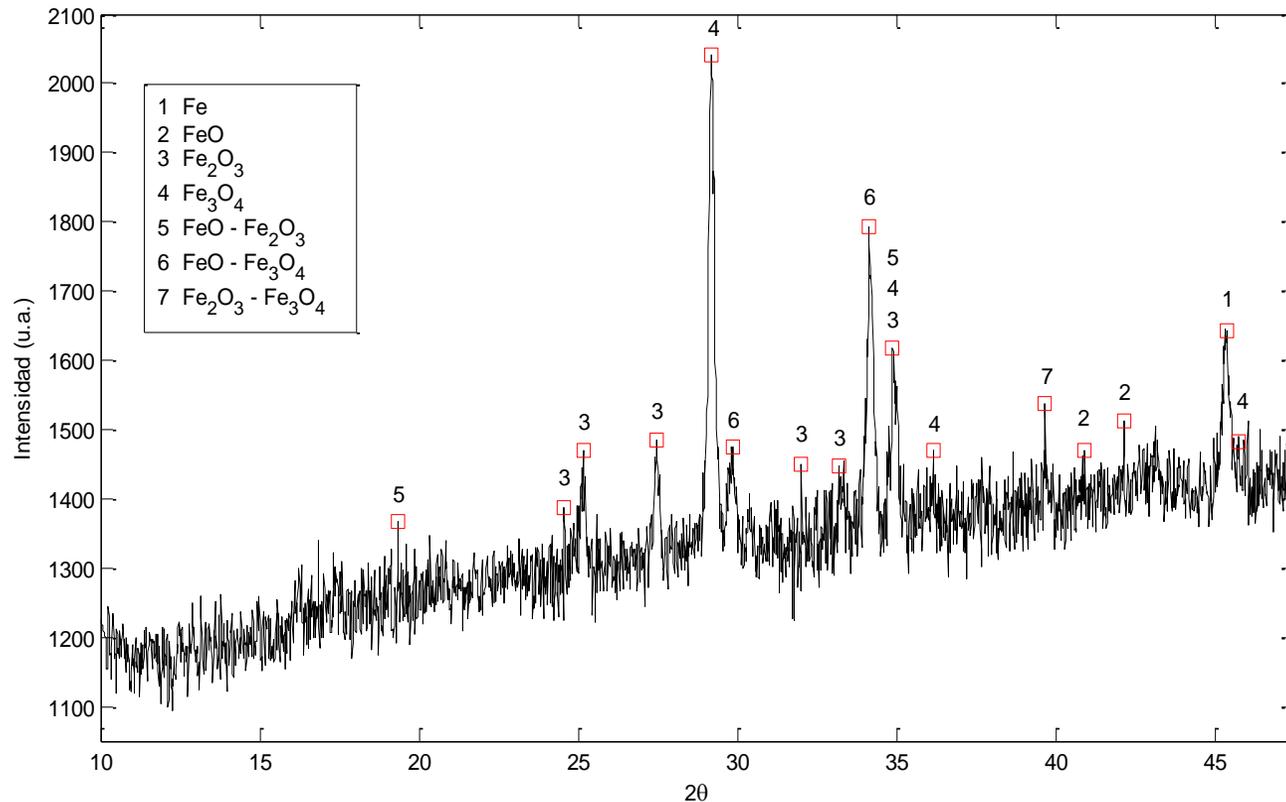


Figura 4. Difractograma de rayos X de la *calamina*

Tabla 7. Posición 2θ de las señales de difracción de la *calamina*

Compuesto	2θ (°)	Ref.
<i>α</i> -Fe	45.37°	Islam et al., 2013
FeO	36.16°	Eissa et al., 2015
	40.91°	Islam et al., 2013
	42.14°	Benchiheub et al., 2010
<i>α</i> -Fe ₂ O ₃	24.17°	Martín et al., 2004
	24.56°	Martín et al., 2004
	25.16°	Benchiheub et al., 2010
<i>α</i> -Fe ₂ O ₃	27.47°	Islam et al., 2013
	32.01°	Eissa et al., 2015
	33.18°	Benchiheub et al., 2010
	34.87°	Benchiheub et al., 2010
Fe ₃ O ₄	34.87°	Islam et al., 2013
	45.76°	Benchiheub et al., 2010

El tamaño de cristal es de 38 nm.



• Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El diámetro equivalente de las partículas varió entre 19.84 y 307.49 μm , con un promedio de 82.62 μm .

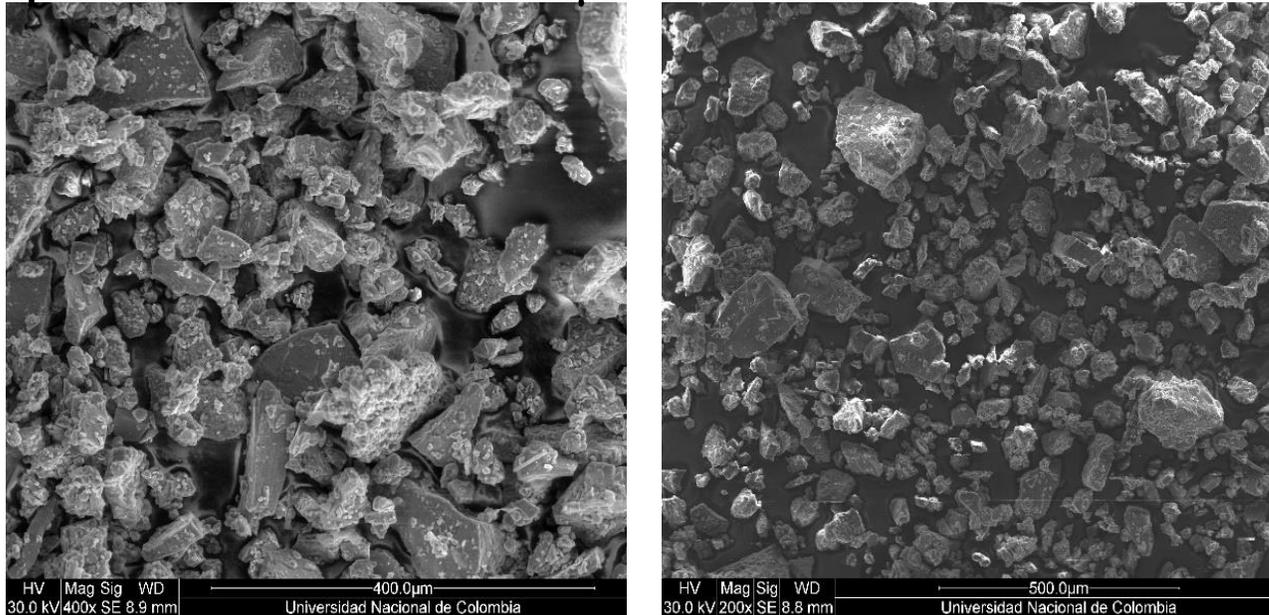


Figura 5. Micrografías de la *calamina* obtenidas por SEM (a) 400x (b) 200x

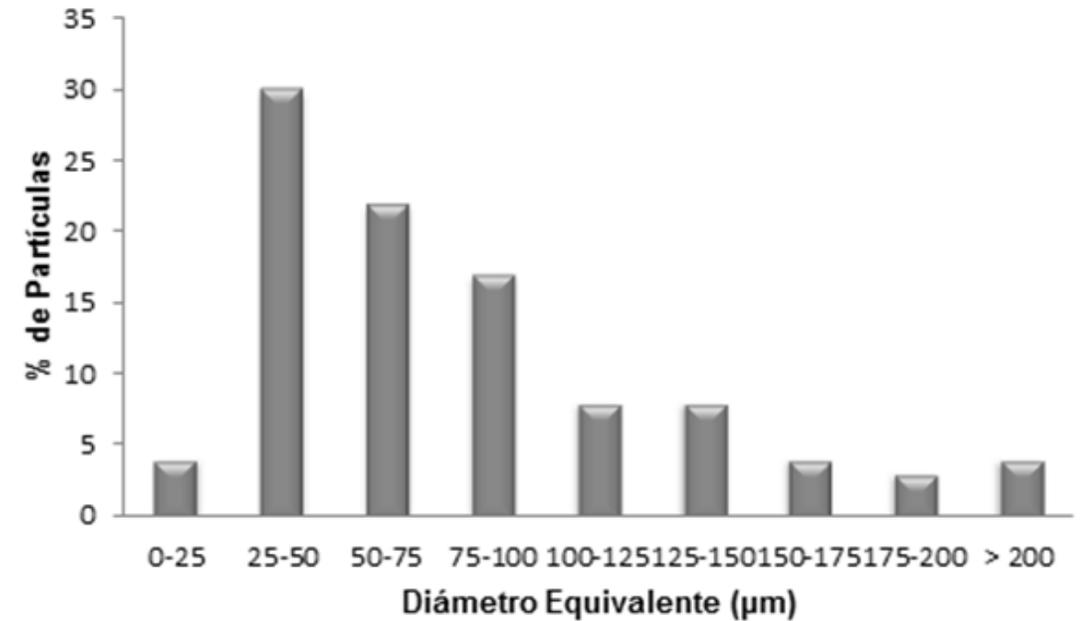


Figura 6. Distribución de partícula de la *calamina*



• Isoterma de Adsorción – Desorción de Nitrógeno

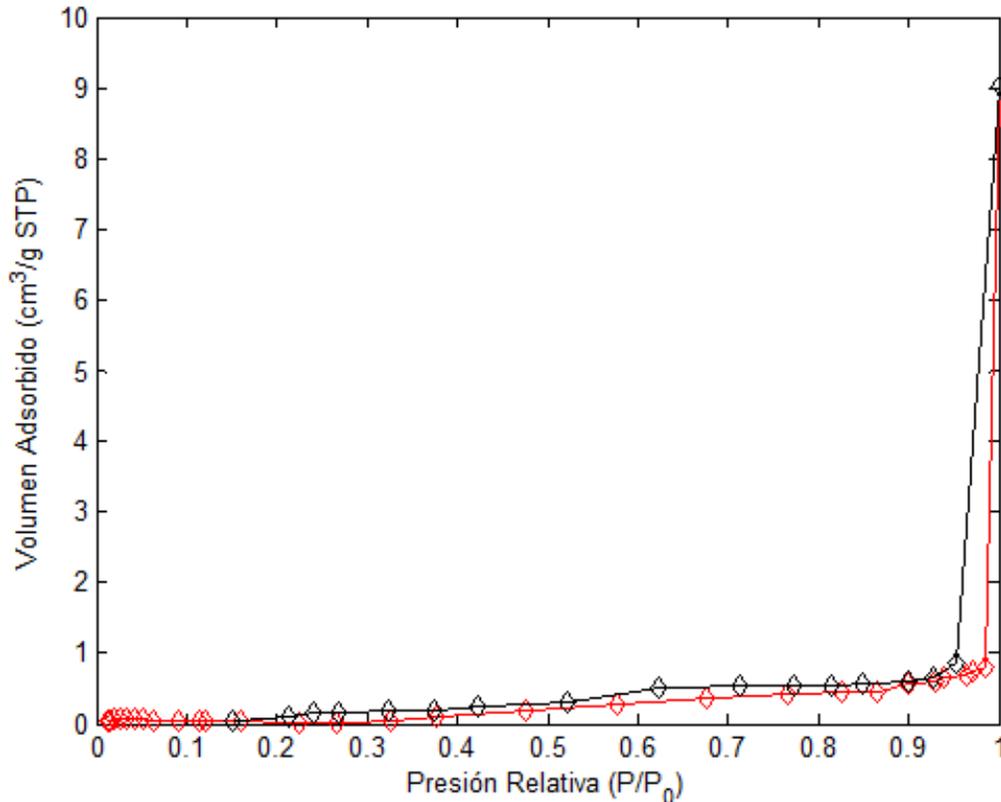


Figura 7. Isoterma de adsorción de la *calamina*

El área superficial obtenida fue de $0.36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor ligeramente menor al reportado para este material ($S_{\text{BET}} = 0.45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (Martín et al., 2012).

El sólido es no poroso y los valores de volumen adsorbido a presiones relativas menores de 0.1 son prácticamente cero.

Objetivos Específicos



Evaluar la actividad catalítica del catalizador (*calamina*) para la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno como oxidante a pH óptimo (reportado en la bibliografía científica).



Analizar la influencia de diferentes concentraciones de catalizador en la reacción de mineralización de fenol por oxidación catalítica usando la *calamina* como catalizador, a pH óptimo (reportado en la bibliografía científica) y en operación batch.

Materiales y Métodos

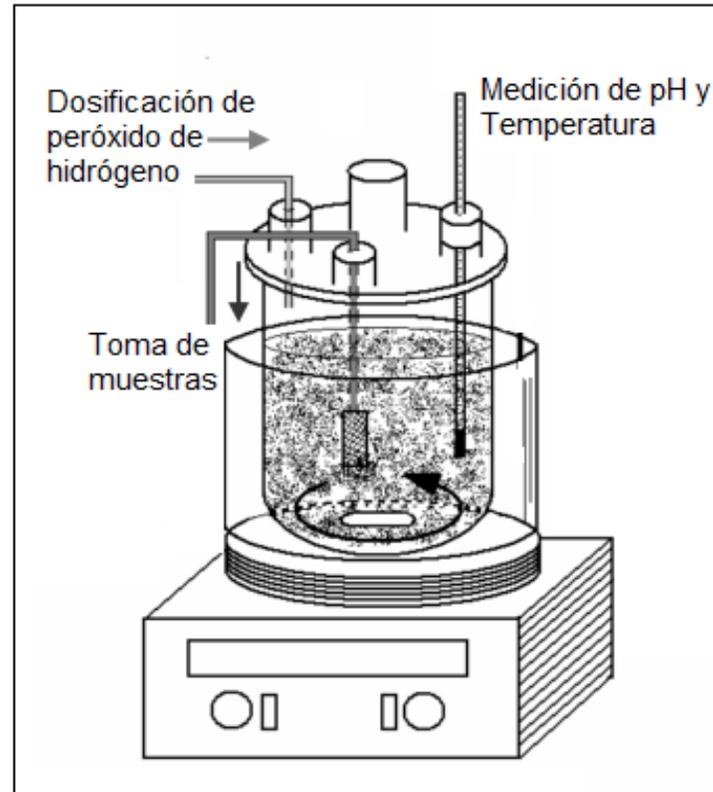


Figura 8. Esquema de reactor batch

Batch

Mezcla
Completa

$[C_6H_6O]$

$[H_2O_2]$

pH

[Cat]



Tabla 8. Condiciones iniciales de reacción para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno

Reacción	Condiciones Iniciales
Oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno (Blanco de reacción).	$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 3.7$ $\theta = 240\text{ min.}$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}] = 47\text{ y }100\text{ mg.L}^{-1}$ Volumen solución $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = 100\text{ mL}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1\text{ M}^*$, Dosis = $2.0\text{ y }4.3\text{ mL.h}^{-1}$ *
Oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno empleando <i>calamina</i> como catalizador.	$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 3.7$ $\theta = 240\text{ min.}$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}] = 47\text{ y }100\text{ mg.L}^{-1}$ Volumen solución $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = 100\text{ mL}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1\text{ M}^*$, Dosis = $2.0\text{ y }4.3\text{ mL.h}^{-1}$ * $[\text{Cat}] = 300, 500, 700\text{ y }1000\text{ mg.L}^{-1}$



• Seguimiento de la Reacción

Se tomaron muestras del medio cada 30 minutos durante cuatro horas de reacción.

Las muestras fueron filtradas inmediatamente (filtros Millipore $\varnothing = 0.45 \mu\text{m}$) con el fin de evitar el contacto de la solución con el catalizador.

A todas las muestras se les analizó la concentración de fenol empleando el método de *Folín-Ciocalteu*.

A la muestra inicial (tiempo cero) y final de reacción (luego de las cuatro horas) se les midió la concentración de carbono orgánico total.

Resultados y Discusión

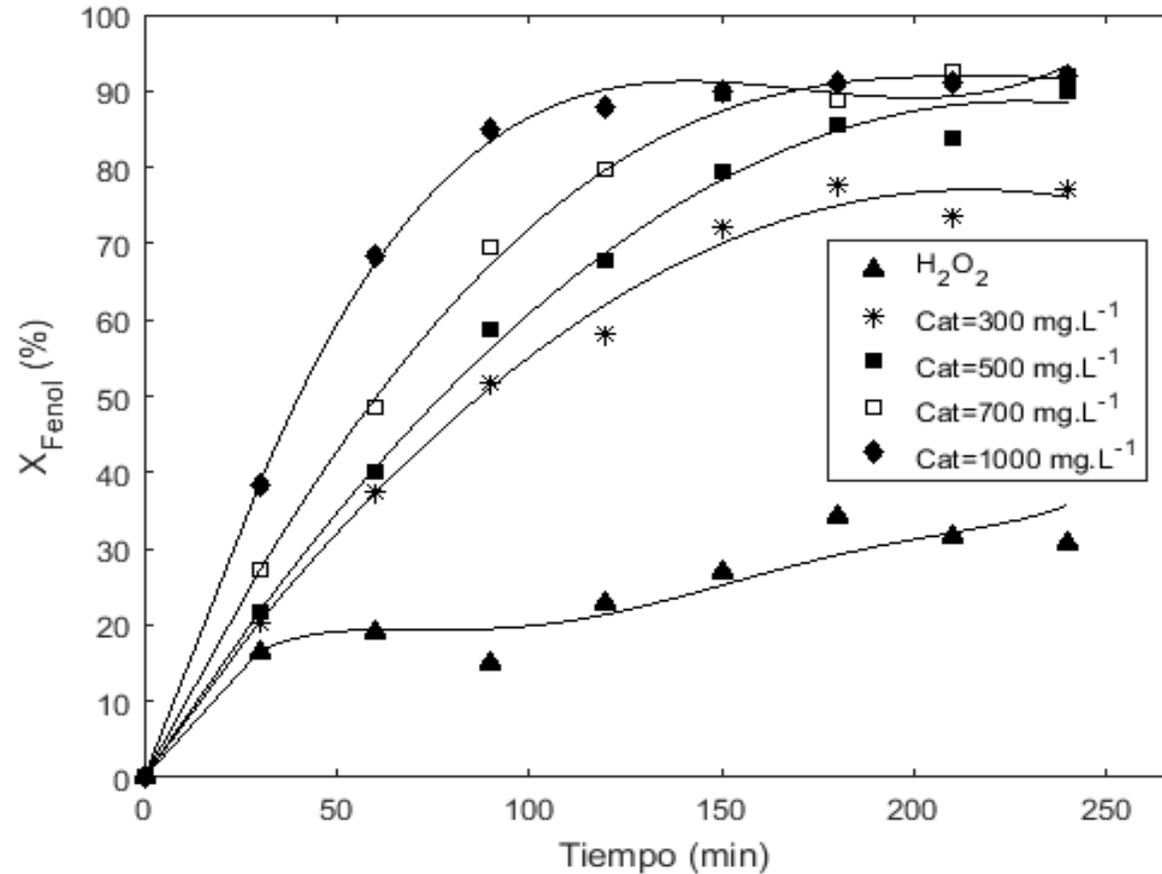


Figura 9. Evolución de la conversión de fenol para una concentración inicial de fenol $[C_6H_6O]=47 mg.L^{-1}$



Los resultados de la oxidación de fenol empleando la *calamina* como catalizador indican que las especies de hierro presentes en este material (Fe^{3+}/Fe^{2+}) son activas en la reacción tipo *Fenton*, alcanzando **conversiones de fenol entre el 77 y 95%**, en comparación con el blanco de reacción (sin catalizador) que sólo logra entre el 18 y el 31% de conversión de fenol al cabo de cuatro horas de reacción.



Tabla 9. Concentración de la fase activa de la *calamina* lixiviada en la oxidación catalítica de fenol

[Cat] (mg.L ⁻¹)	300	500	700	1000
[Fe ³⁺ /Fe ²⁺] promedio lixiviado (mg.L ⁻¹)	0.10	0.35	0.54	0.82

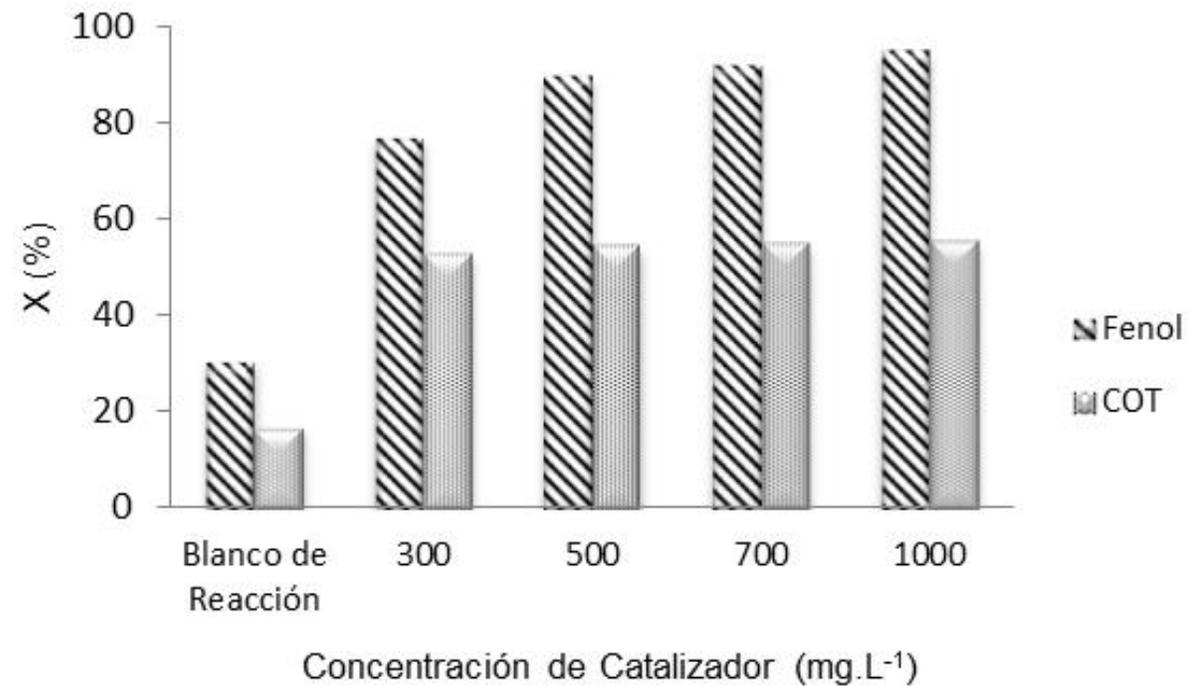


Figura 10. Conversión de fenol y COT para una concentración inicial de fenol [C₆H₆O]=47 mg.L⁻¹



Objetivos Específicos

Examinar la estabilidad del catalizador (*calamina*) en el medio de reacción.

Materiales y Métodos



• Estudio de Estabilidad del Catalizador

[Cat]= 500 mg.L⁻¹.
[C₆H₆O]= 47 mg.L⁻¹.
Vol. C₆H₆O= 200 mL.
[H₂O₂]= 0.1 M
Dosis H₂O₂ = 2.0 mL.h⁻¹.
θ= 240 min

La muestra residual fue centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos.

El catalizador se separó de la solución, se realizaron 2 lavados con agua destilada y se secó a 30 °C durante 2 horas.

El clarificado se almacenó en un recipiente de vidrio y se refrigeró a 4 °C para posteriores análisis de [C₆H₆O], [Fe²⁺] y [COT].

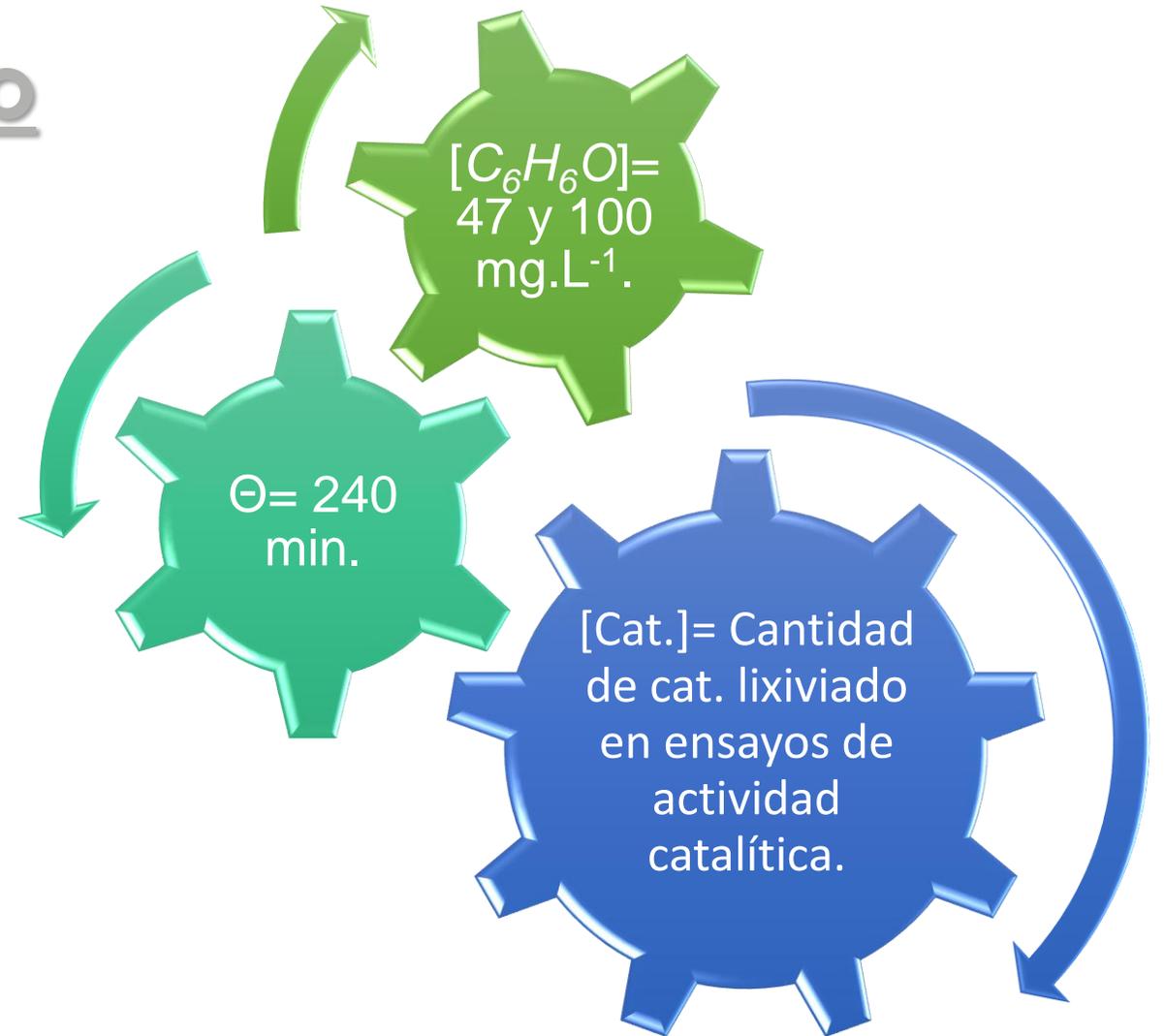
El catalizador recuperado fue nuevamente utilizado.

Eficiencia de remoción de fenol y COT.



- ## Contribución Proceso Fenton Homogéneo

Se ha cuantificado la contribución del metal lixiviado a la fase homogénea en la oxidación de fenol, debido a que el medio ácido favorece la disolución del hierro y éste puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno e incrementar la actividad catalítica (Melero et al., 2009).



Resultados y Discusión



Tabla 10. Concentración de la fase activa de la *calamina* lixiviada en el estudio de la estabilidad del catalizador

Tiempo (h)	4	8	12
$[Fe^{3+}/Fe^{2+}]$ promedio lixiviado (mg.L ⁻¹)	0.35	0.40	0.10

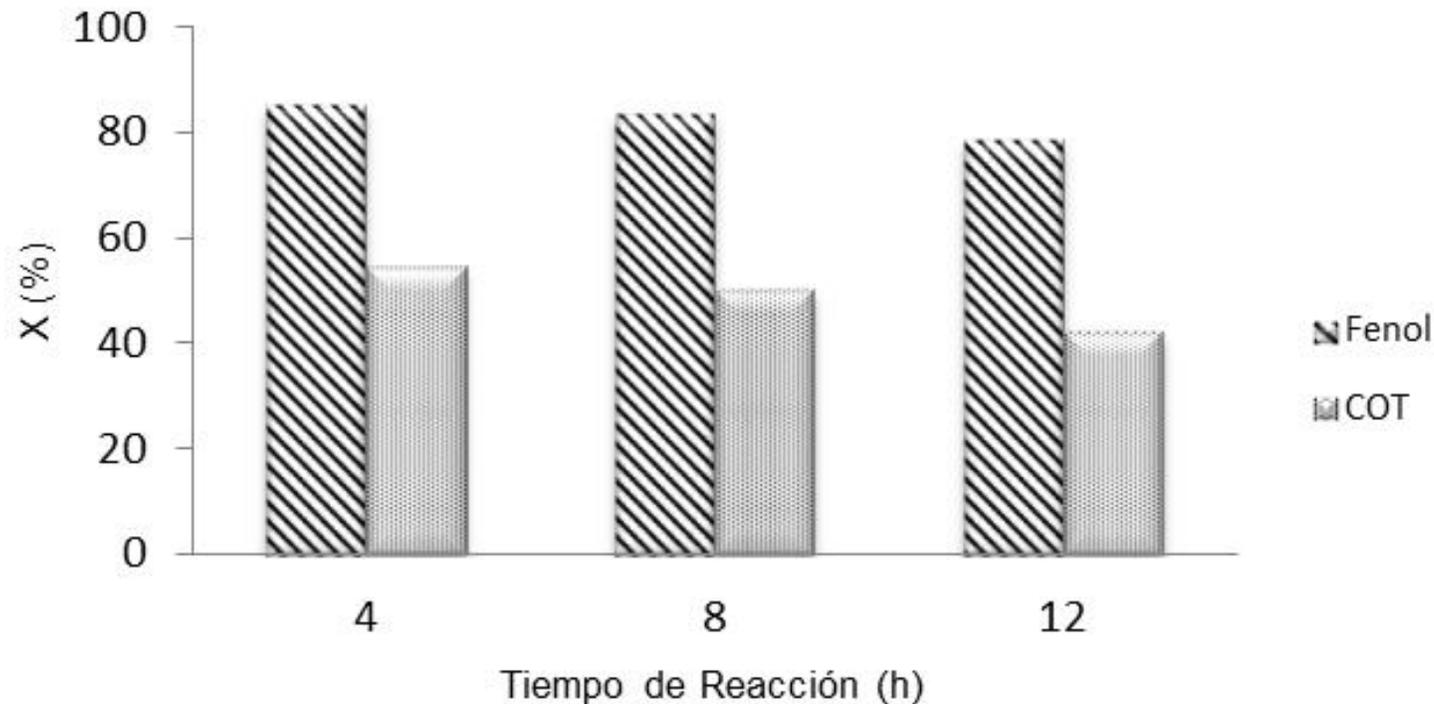


Figura 11. Conversión de fenol y COT para los ciclos de reuso de la *calamina*

Resultados y Discusión

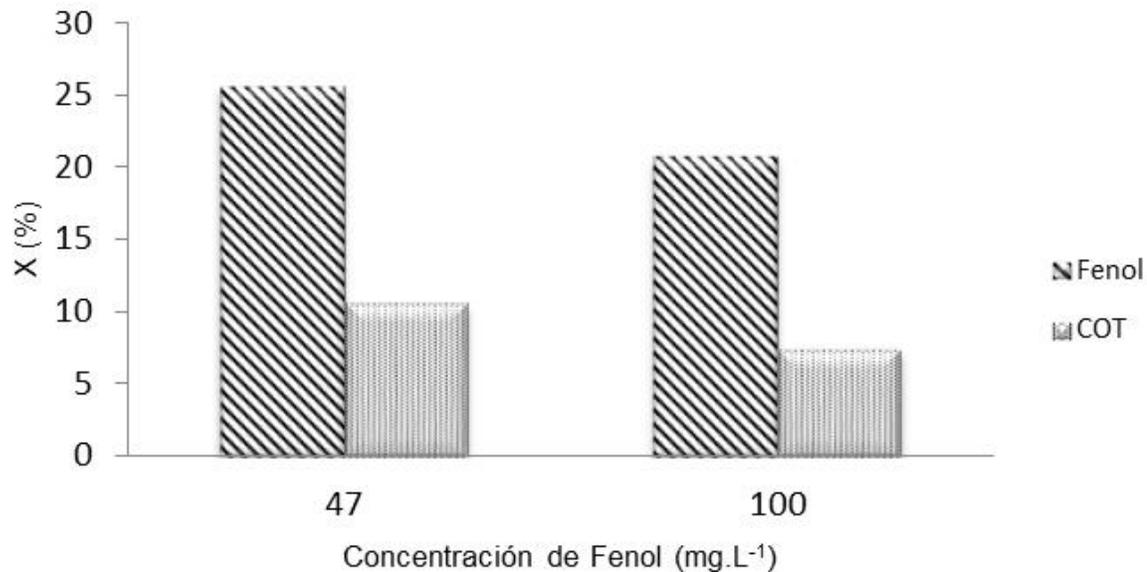


Figura 12. Conversión de fenol y COT para el proceso *Fenton* homogéneo

Puede haber contribución de la fase homogénea al proceso global. Esta contribución podría deberse a la lixiviación de hierro al medio reaccionante o a que los radicales $OH\cdot$ y $HO_2\cdot$ formados en la superficie de la *calamina* pudieran reaccionar con el peróxido de hidrógeno presente en el seno del líquido, reacciones que a su vez producirían la formación de más de estos radicales (Zazo, 2004).

Impacto Sobre el Medio Ambiente



Especies
poliméricas
en la
superficie
del
catalizador

Lixiviación
de la fase
activa del
catalizador

- La *calamina* está compuesta principalmente por óxidos de hierro, entre los que se encuentra la *hematita* (Fe_2O_3) y la *magnetita* (Fe_3O_4). Debe tenerse en cuenta que la concentración de éstos óxidos de hierro en la *calamina* y el cambio en sus propiedades morfológicas y texturales depende del tipo de acero empleado y a las condiciones del proceso de laminación en caliente, respectivamente.

Conclusiones



- Aunque la *calamina* presentó una baja área superficial, este material puede emplearse como catalizador en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno. Dosis de *calamina* de 500 mg.L^{-1} conducen a una baja lixiviación de la fase activa en el medio de reacción para una concentración de *fenol* de 47 mg.L^{-1} , logrando una remoción de éste entre el 85 y 90% y un porcentaje de mineralización superior al 49% .

Conclusiones



- La *calamina* mostró un buen desempeño catalítico, inclusive después de ocho horas de reacción, lo cual evidencia su estabilidad como catalizador.
- Para una carga de *calamina* de 500 mg.L^{-1} , la máxima cantidad de hierro lixiviado fue de 0.35 mg.L^{-1} , valor inferior al límite admisible de descarga para hierro establecido en la legislación ambiental vigente, lo cual reafirma su estabilidad como catalizador.

- Si bien la *calamina* no presentó porosidad ni elevada área superficial, al utilizarse partículas pequeñas garantizó que existiera un buen contacto entre el sólido y el seno del fluido. Además, al estar compuesta por diferentes óxidos de hierro que actuaron como fase activa, presentó unos porcentajes de conversión de fenol óptimos que permite la viabilidad de emplearse la oxidación catalítica avanzada como tratamiento terciario de efluentes contaminados con compuestos recalcitrantes.

- Cabe destacar la viabilidad del empleo de la *calamina* como catalizador ya que no presenta características de peligrosidad y no genera un mayor impacto al medio ambiente, siendo una solución práctica, idónea y económicamente sostenible.

Referencias



- 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*, 39 (2002) 97-113.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, *Catalysis Today*, 151 (2010) 148-152.
- Martins, R.C., Henriques, L.R., Quinta-Ferreira, R.M., Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process, *Chemical Engineering Science*, 100 (2013) 225-233.
- Walling, C., Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8 (1975) 125-131.
- Beltrán, F.J., Rivas, J., Álvarez, P.M., Alonso, M.A., Benito, A., A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 4189-4199.
- Poyatos, J.M., Muñio, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, *Water, Air, & Soil Pollution*, 205 (2010) 187-204.
- Carriazo, J.G., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Moreno, S., Molina, R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 120-128.
- Zazo, J.A., Casas, A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J., Catalytic wet oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261.
- Martín, M.I., López, F.A., Torralba, J.M., Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale, *Ironmaking and Steelmaking*, 39 (2012) 155-162.

GRACIAS