

Uso de ferrioxalatos en el tratamiento de aguas contaminadas por efluentes industriales

Elaborado por Cerón Ramírez José Isaac

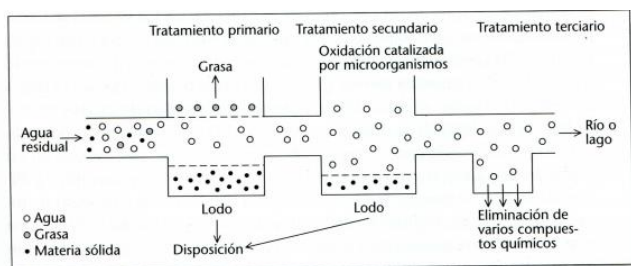
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de química, Ciudad universitaria, Coyoacán,
Ciudad de México

Abstract—El tratamiento de aguas ha sido de gran impacto en diversas áreas, dándonos una calidad de vida distinta a las que había tan solo hace unas décadas, de ahí la importancia del tratamiento y la razón de estudio en este espacio. El objetivo es mostrar y analizar la degradación oxidativa de material orgánico por un proceso de coagulación y complejación, utilizando las propiedades fotoactivas y de coordinación del ion Fe^{3+} , dando como resultado uno de los mejores procedimientos para disminuir la cantidad de efluentes de una de las industrias, con mayor índice de contaminación. Sin embargo, la muestra de agua residual será la que indique cual será las mejores condiciones para tratarla, lo que sugiere que cada caso es particular. La eficiencia en el proceso de complejación es ocasionada por un paso de pretratamiento conocido como coagulación, en el que se remueve una gran cantidad de material orgánico y por ende la técnica del uso de ferrioxalatos con radiación UV es rentable.

I. INTRODUCCIÓN

La mayoría de las ciudades tratan el agua residual proveniente de una red de alcantarillado antes de que sea depositada en un caudal de aguas naturales. El tratamiento convencional de aguas residuales se centra en la reducción de materia orgánica mediante operaciones mecánicas, biológicas físicas y químicas. En el siguiente diagrama se muestra el proceso del agua residual¹



¹ Fragmento extraído del sitio *Parte2-Tema08.pdf (ugr.es)

² La demanda bioquímica de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de O_2 consumido al degradar la materia orgánica de una muestra líquida

En la etapa de tratamiento primario, las partículas mayores se eliminan haciendo que el agua fluya a través de pozos donde irán depositándose lentamente en forma de lodos, en este mismo tratamiento una capa menos densa que el agua constituida principalmente por ceras, aceites, grasas y espuma se retira de forma mecánica eliminando cerca de un 30% de la demanda bioquímica de oxígeno²

En el tratamiento secundario, la mayor parte de la materia orgánica se encuentra disuelta y suspendida en el agua (coloide³), por lo que se oxida biológicamente en reactores especiales usando como catalizadores bacterias aeróbicas obtenido como resultado un valor de DQO por debajo de 100 mg/L.

El tratamiento terciario o químico obtiene diferencias grandes dependiendo del área territorial que se disponga, algunos de estos tratamientos pudieran ser:

- Utilizando una sal de aluminio para eliminar la mayor parte de la materia coloidal.
- Absorción de metales pesados por absorción sobre carbón activado
- Eliminación de fosfatos por medio de la adición de cal (hidróxido de calcio) formándose precipitados insolubles
- Eliminación de metales pesados por adición de iones hidróxido o sulfuro al formarse las correspondientes especies insolubles

Si bien esta cadena de operaciones es apropiada para el agua residual de origen doméstico, el tratamiento de los efluentes industriales es más complicado debido a su alta carga de materia orgánica y la presencia de químicos con baja biodegradabilidad. Los problemas de tratabilidad son causados por la presencia de microcontaminantes que incluyen sustancias con productos farmacéuticos, etc.

El carácter recalcitrante de un efluente se puede determinar por la presencia de compuestos con propiedades relacionadas con los procesos que los produjeron los mismos, generalmente estos compuestos contienen grupos halogenados o aromáticos.

En consecuencia, es necesario implementar opciones para eliminar estos compuestos difíciles de tratar o disminuir los niveles de contaminación del agua. Dentro de estas opciones podemos encontrar métodos biológicos, adsorción de carbón activado y métodos de solidificación, pero algunos de ellos requieren altos costos, equipo complejo o una gran cantidad de agentes oxidantes.

Sin embargo, se exige adecuar procesos de tratamiento específicos para las características de cada efluente⁴. Hoy en día se con un número significativo de tratamientos efectivos a través de vías fisicoquímicas. Las más conocidas se basan en la

³ Una partícula coloidal permanece como una entidad separada del agua permaneciendo en un estado disperso por la superficie cargada eléctricamente (generalmente con una carga negativa)

⁴ El término efluente hace referencia a los desperdicios industriales

oxidación química de estos compuestos, conocidas como procesos de oxidación avanzados⁵.

El objetivo principal de las (PAO) es reducir materia orgánica hasta un punto en el que pueda pasar a los procesos convencionales del tratamiento del agua antes mencionadas. La mayoría de estos procesos se basan en la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), considerados como los agentes oxidantes más potentes en fase acuosa y que muestran las velocidades de reacción más altas.

Existen varias alternativas para generar los radicales hidroxilos, sin embargo, para el caso que analizaremos, se hará uso de dos procedimientos.

1. Coagulación
2. Reacciones de Foto-Fenton: Ferrioxalato

Estos procedimientos serán la parte fundamental del artículo referenciado en las fuentes bibliográficas donde se extraerá la mayor parte de la discusión.

IA. COAGULACIÓN Y REACCIONES DE FOTO-FENTON

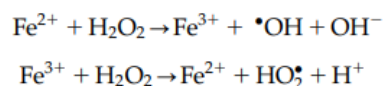
La coagulación es un proceso químico en el que se agrega un compuesto químico denominado coagulante para desestabilizar las partículas suspendidas y promover la formación de flóculos⁶. Estos se pueden clasificar a su vez en:

- Orgánicos. Son polímeros catiónicos de alto peso molecular, producen menos lodo que su contraparte y no afectan el pH del agua tratada. Dentro de este grupo nos encontramos a poliaminas, melamina, formaldehído.

El proceso de coagulación se utiliza en procesos industriales para la separación de compuestos orgánicos, inorgánicos disueltos y coloides en agua

- Inorgánicos. Estos se basan en sales metálicas como el sulfato de hierro, sulfato de aluminio. Este grupo al ser introducido en agua reacciona con su alcalinidad y se hidratan para formar un hidróxido.

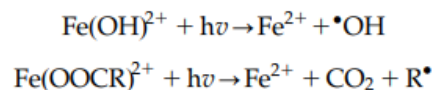
Ahora bien, una vez explicado el primer punto, el segundo punto (reacción de Fenton) fue descrito por Fenton, quien observó la oxidación de ácido tartárico con peróxido de hidrógeno con iones Fe^{2+} y que posteriormente se aplicaría para la destrucción de compuestos orgánicos en 1960. Esta reacción es la genera los radicales hidroxilos que introdujimos en párrafos anteriores. (Véase las siguientes reacciones)



Donde la primera reacción suele ser la más rápida entre ambas. Sin embargo, la reacción de Fenton requiere de distintos factores para reducir la materia orgánica, dentro de estos factores nos encontramos a:

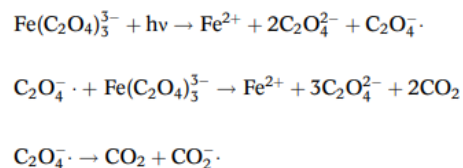
- Temperatura. Temperaturas más altas dan como resultado velocidades más altas. Sin embargo, hay existe el problema de la descomposición térmica del peróxido con temperaturas cercanas a la temperatura ambiente
- pH. La química del hierro requiere que la reacción se lleve a cabo en condiciones ácidas con un pH aproximado de 3-4 para evitar la precipitación como hidróxido
- Concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 . Es indicada como la consideración más importante en el diseño del proceso del tratamiento, de ahí que en párrafos anteriores se señalara adecuar procesos específicos (Véase letras rojas). La concentración de peróxido va en función de la DQO del efluente, por otra parte, un aumento en la concentración de Fe^{2+} conduce a velocidades de reacción más altas hasta llegar a velocidades marginales.

Ahora bien, en condiciones normales se genera una acumulación de Fe^{3+} , ion que puede formar complejos orgánicos e inorgánicos. Su complejación con especies carboxilato provenientes de la degradación de la materia orgánica, reduce las tasas de degradación para la reacción de Fenton y para sobrellevar este problema se hace uso de las características fotoquímicas de los complejos de hierro con la interacción de la luz visible, de este modo aumentamos la velocidad para la generación de los radicales hidroxilos (Véase las siguientes reacciones).



El método de complejos UV / H_2O_2 / ferrioxalato es un proceso de oxidación emergente basado en Fenton para tratar concentraciones de materiales biológicos. Es un proceso químico que elimina los contaminantes en fase líquida, que requiere luz UV y un agente oxidante para oxidar los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua y otras moléculas.

La reacción de iones férricos con ligantes como oxalato genera complejos ferrioxalatos que bajo radiación UV presentan las siguientes reacciones:



⁵ Los procesos de oxidación avanzados⁵ (PAO), son un grupo de técnicas basadas en el uso de radicales para destruir compuestos orgánicos complejos.

⁶ La floculación es la aglomeración de partículas

IB. Ventajas y desventajas de la reacción de Foto-Fenton

- **Ventajas**
 - el hierro y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) son abundantes y relativamente seguros
 - la exposición a la luz solar es una de las principales ventajas para evitar el uso de lámparas UV
 - Reduce el desperdicio de lodos de hierro
- **Desventajas**
 - Las condiciones ácidas para evitar la precipitación del hierro requieren el uso de agentes acidificantes y alcalinizantes que aumentan el costo
 - Surgen dificultades debido a la corrosión del equipo de acero.

Es esta última desventaja que se adquiere la necesidad de tener la misma reacción en condiciones neutras con el uso de ácidos orgánicos. Dichos ácidos forman complejos con el hierro que son más solubles a medida que la acidez del medio baja, algunos ejemplos de estos ácidos son: ácido oxálico, ácido cítrico.

IC. Aplicaciones

El uso de ferrioxalatos en la desinfección de agua mediante la reacción de foto-Fenton es limitada debido al requerimiento de adicionar reactivos al agua que pueden ser tóxicos sin las condiciones del medio bien estudiadas, sin embargo, su uso puede explayarse a la desinfección, inactivación de organismos, tal y como fue reportado por Cho y Yoon en el 2008.

ID. Contaminación del agua por metales

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental publicadas en el diario oficial del 18 de octubre de 1993 consideran metales contaminantes del agua en orden de importancia por su abundancia a:

1. Aluminio	6. Hierro	11. Níquel	16. Selenio	21. Molibdeno	26. Telurio
2. Plata	7. Mercurio	12. Zinc	17. Titanio	22. Tungsteno	
3. Cadmio	8. Cobalto	13. Magnesio	18. Berilio	23. Germanio	
4. Arsénico	9. Vanadio	14. Antimonio	19. Estaño	24. Bismuto	
5. Cobre	10. Manganeso	15. Cromo	20. Boro	25. Plomo	

Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son tóxicas y acumulables para los organismos que las absorben formando una fuente de contaminación en la cadena alimenticia que podría desencadenar ceguera, amnesia o hasta la muerte.

En el caso del plomo si bien es escaso en la corteza terrestre y es obtenido de minerales como la galena (PbS), la anglosita (PbSO₄) y cerusita (PbCO₃), la contaminación de este elemento en el agua es ocasionado por sales solubles, por el tratamiento subsecuente a estos minerales para fines de pirotecnia, antidetonante en gasolineras, etc.

Ahora bien, consideraremos el caso del hidroxipropilo de goma guar, componente principal de las aguas residuales de fracturación de campos prolíferos⁷. Esta agua residual contiene

varios componentes orgánicos, metales pesados, polímeros, petróleo, con lo cual el valor de DQO aumenta.

El OFW se ha convertido en una de las principales fuentes de contaminación del agua en los campos petrolíferos. En este caso y para la discusión de resultados, el OFW crudo empleado se obtuvo de China National Offshore Oil Corporation señalado por el artículo (No. 2 en la lista de referencias).

II. Materiales y métodos

Regularmente para la elaboración de los procedimientos mencionados en la introducción, el desarrollo experimental incluye como primer punto técnicas de caracterización como el uso del espectrofotómetro ultravioleta, celdas de absorbancia, pruebas para DQO que involucran solución de dicromato en medios ácidos fuertes, etc.

Sin embargo, al tratarse de la reacción de Fenton, se denota la dependencia del pH y otros factores como la luz visible, por lo que el uso de un acidómetro, indicadores, luz ultravioleta, agentes oxidantes, hierro, ácido oxálico entre otros son imprescindibles.

IIA. Experimento de Coagulación

El coagulante evaluado en este estudio fue FeCl₃ en donde para determinar la dosis efectiva del coagulante se realizaron diversos experimentos en seis vasos de precipitados

IIB. Experimento de complejos de UV / H₂O₂ / ferrioxalato

Se indica que el tratamiento de oxidación de la muestra de OFW se realizó a los 25 °C y presión atmosférica, investigándose solamente el pH y las dosis de los reactivos, que posteriormente reaccionaron en un reactor discontinuo a escala compuesto por un foto-reactor de vidrio cilíndrico de 500 mL e irradiación UV

IIC. Valor de DQO

La DQO se analizó según el método estándar de dicromato de potasio y utilizando la siguiente ecuación para el valor de DQO de remoción

$$COD_{removal}(\%) = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \times 100$$

III. Discusión y resultados

Como se mencionó en párrafos anteriores (*Véase letras azules*), se proponen condiciones basadas en la DQO con respecto al volumen de reactivos y además un análisis de espectros UV-visible. Haciendo uso de los resultados del artículo (No. 2 en la

⁷ fracturación de campos petrolíferos (OFW).

lista de referencias) se obtiene la siguiente Tabla que muestra las características de OWF crudo.

Parameter	Unit	Value
pH	-	6.5
COD	mg/L	4,069-4,386
BOD ₅	mg/L	776
Suspended solids (SS)	mg/L	562-588
Colour	°	165 (turbid and light yellow)
Hydroxypropyl guar gum	mg/L	3,929-4,276
Total salinity	mg/L	5,126
Oil and grease	mg/L	37

Tabla No.1. Características del OWF crudo. Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H₂O₂/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

IIIA. Efecto de la relación de dilución

Se tiene que el efecto de la relación entre el DQO inicial de las aguas residuales sobre la eficiencia de degradación se investigó en diferentes diluciones, y fueron presentados en una figura que resume lo observado

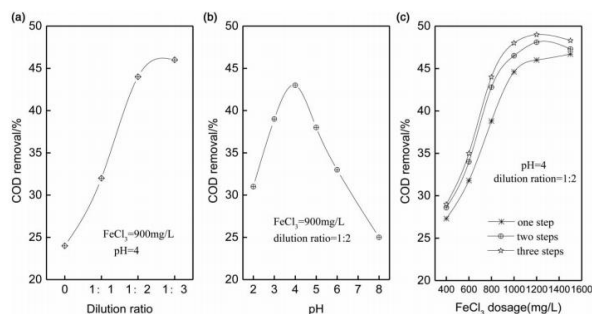


Figura No.1. Efecto del proceso de coagulación en DCO removido. Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H₂O₂/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

Se puede observar en la figura 1a. que cuando la dilución aumento de 1:2 a 1:3 hay una pequeña diferencia en relación al valor de DCO es decir que se removió poca materia orgánica, esto puede ser explicado por medio del alto contenido orgánico de la muestra provocando una resistencia relativamente alta a la coagulación, dificultando la formación de flóculos, lo que nos expresa que la muestra cruda debe diluirse dos veces antes del proceso de coagulación para asegurar la mayor eficiencia

⁸La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros se agrupan químicamente entre sí.

IIIB. Efecto del pH

El valor de pH es un parámetro que afecta la eficiencia de la coagulación, lo cual es apreciable en la figura 1b. en donde se muestra la eficacia de la coagulación con FeCl₃ a diferentes valores de pH. El máximo se encuentra en un pH de 4, por tanto, para obtener la mayor eficiencia en la formación de radicales hidroxilos, se opta por usar un medio de pH= 4

Para explicar los valores cuando el pH es bajo se parte de que el ion Fe³⁺ proveniente del coagulante se hidroliza y forma algunos complejos con grupos hidróxido con alta carga y baja *polimerización*⁸, en otras palabras, se está reduciendo la eficacia del coagulante al formar iones de hierro libre con valores bajos de pH, mientras que se observa que a valores de pH altos hay una despolimerización resultando en un decremento en la curva.

IIIC. Efecto de la dosificación de FeCl₃

En la figura 1c se muestra el efecto de la *dosificación*⁹ en diferentes pasos, que, de acuerdo con una teoría de adsorción y neutralización de carga, los coloides que se encuentran generalmente cargados negativamente en las aguas residuales son adsorbidos por los coloides cargados positivamente de FeCl₃ disociado provocando que haya un aumento en la reducción en el valor de DCO en el aumento de dosis del coagulante.

Por otra parte, se muestra que hay un ligero cambio en porciones mayores a 1200 mg/L provocado por que los coloides cargados negativamente se neutralizan con la adición de coagulante, y luego se cambian para tener una carga positiva.

IIID. Estudios de proceso de complejos de UV / H₂O₂ / ferrioxalato

Para discutir sobre los resultados de esta sección se hizo uso de la figura presentada en el mismo documento.

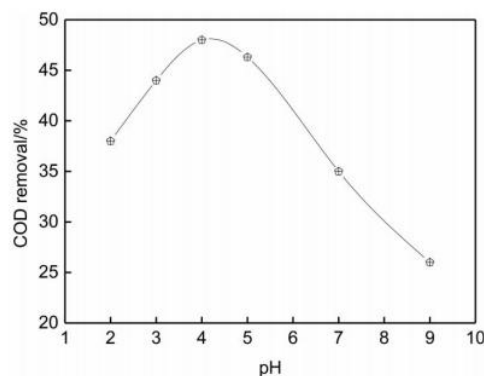


Figura 2. Efecto inicial del pH de OWF en el valor de DCO removido tratado con un sistema foto-Fenton Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield

⁹ La dosificación hace referencia a determinar la porción o cantidad.

fracturing wastewater by coagulation and the UV/H2O2/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

La figura 2 muestra la dependencia del pH con la reacción de foto-Fenton, en donde el comportamiento de los valores superiores al pH= 5 se debe a la formación de complejos con hidróxido, dificultando la reacción entre Fe³⁺ y el peróxido.

Para el comportamiento de los valores menores al pH=4 se podría dar la explicación de la estabilidad del peróxido de hidrógeno, ya que en este caso al haber una mayor concentración de H⁺, el peróxido adquiere una estabilidad reduciendo su reacción con Fe²⁺, por lo tanto, se tendrá que hacer uso de un pH de 2-3 para mantener la formación de los radicales hidroxilos.

III.E. Proceso de coagulación y complejos UV / H2O2 / ferrioxalato

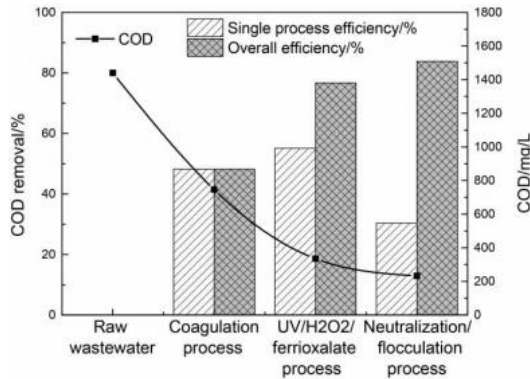


Figura 3. Eficiencia del tratamiento de la coagulación y complejo de ferrioxalato UV/H2O2. Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H2O2/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

En esta figura se puede observar que la muestra se encontraba en un 80% del valor de DCO y mediante la coagulación se rebajó a un 40 % aproximadamente, mientras que cerca del 50 % de la materia orgánica se eliminó a través de la reacción de foto-Fenton. Haciendo la comparación entre los valores del agua residual del principio al valor final se obtiene la siguiente tabla.

Parameter	Before treatment	After treatment	Removal (%)
COD (mg/L)	1,440	233	83.8
Suspended solids (mg/L)	192	12.3	93.6
Oil and grease (mg/L)	19.2	4.7	75.5
Colour (°)	55	6.9	87.5

Tabla No.2. Principales parámetros antes y después del prodecimiento . Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H2O2/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

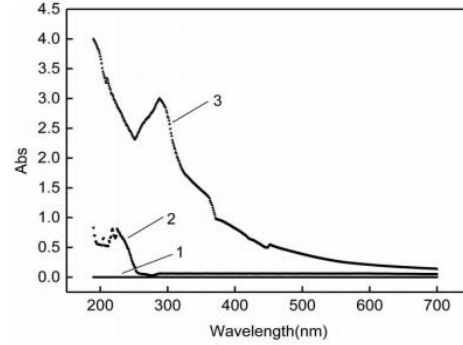


Figura No. 4. Comparación entre antes y después del tratamiento de absorbancia UV-Visible. Obtenida de Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H2O2/ferrioxalate complexes process by Zhenchao Zhang

Tanto en la Tabla No.2 y la figura No.4 se puede observar una reducción en el porcentaje de materia orgánica. En el caso de la figura 4, los máximos de absorción disminuyeron después del tratamiento y, por otro lado, el caso de la tabla dos hay una disminución en los parámetros de caracterización de la sustancia.

IV. CONCLUSIÓN

Para poder sugerir alguno de los métodos analizados es necesario contar con caracterizaciones de la muestra, principales factores que alteran las reacciones y el equipo a disponer, ya que a partir de estos factores se mostrarán las mejores condiciones para que la muestra tenga la mayor eficiencia en la reducción de materia orgánica. En nuestros como bien se había planteado en la parte introductoria, la reacción de Fenton es dependiente de factores como el pH, cantidad de reactivos y temperatura, mismos factores que ayudaron a determinar el mejor medio y condiciones para la muestra problema

La disminución del valor de DCO durante el proceso de coagulación redujo la dosis requerida de peróxido de hidrógeno mejorando la eficiencia para el siguiente proceso con ferrioxalato, resultando en un proceso rentable y sostenible demostrando ser uno de los mejores tratamientos para combatir el efecto de contaminantes en la generación de residuos industriales.

V. BIBLIOGRAFÍA

1. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., & Cater, S. R. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31(4), 787-798.
2. Zhang, Z. (2018). Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H2O2/ferrioxalate complexes process. *Water Science and Technology*, 77(3), 565-575.
3. Vasquez-Medrano, Ruben. Ferrioxalate-mediated processes. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment* (2018), 89-113. Publisher: (Elsevier Ltd., London, UK) CODEN:69WRVF ISBN: 978-0-12-810499-6

4. TEMA 8. Química de las aguas naturales. (2020). Recuperado 27 de enero de 2021, de ugr.es website: <http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema08.pdf>
5. Sela Guy. La coagulación en el tratamiento de aguas Recuperado 27 de enero de 2021, de Cropaia website: <https://cropaia.com/es/blog/la-coagulacion-en-el-tratamiento-de-aguas/>
6. Agua.org.mx. (08 de Noviembre de 2007). Obtenido de <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-metales/>
7. De la Peña, M. E., & Viridiana Zamora, J. D. (Mayo de 2013). Inter-American Development Bank. Obtenido de <https://publications.iadb.org/publications/spanish/document/Tratamiento-de-aguas-residuales-en-M%C3%A9xico.pdf>

