

TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA REFINERÍA DE PETRÓLEO POR OXIDACIÓN AVANZADA (AOX), USANDO EL REACTIVO FENTON (H_2O_2/Fe^{2+})

Gilberto Salas C., Neptali Ale B.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

RESUMEN

En el presente trabajo, se evalúa la factibilidad técnica del proceso de oxidación avanzada (AOX) usando el reactivo Fenton H_2O_2/Fe^{2+} en el tratamiento de las aguas residuales generadas por el lavado cáustico de una refinería de petróleo. Estas aguas contienen una demanda química de oxígeno (DQO), de 20 160 mg/L y fenoles totales 1800 mg/L. Los resultados del tratamiento muestran eficiencia de remoción del 90% para DQO, y 99% para fenoles totales a pH de 4.

Palabras clave: Proceso, oxidación avanzada, aguas residuales, aguas industriales.

ABSTRACT

In this paper we evaluate the technical feasibility of advanced oxidation process (AOX) using the reagent Fenton H_2O_2/Fe^{2+} in the treatment of wastewater generated by the caustic washing of an oil refinery. These waters contain a chemical oxygen demand (DQO), 20 160 mg / L and total phenols 1 800 mg / L. The results show the treatment efficiency of removal of 90% for DQO, and 99% for total phenol at pH 4.

Keywords: Process, advanced oxidation, waste water, industrial water.

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades físico-químicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas que incluyen el tratamiento primario como adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, per-

manganato de potasio, etc.), y tratamiento biológico. Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos, y cada vez más recientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (AOX), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina.

La mayoría de los procesos AOX puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas residuales especiales. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales.

Los procesos AOX se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los AOX como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente, el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$).

Los procesos AOX son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La explicación de la eficiencia de estas técnicas, se basa en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $\text{OH}\bullet$.

En muchos casos, los efluentes a tratar son refractarios al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa. Existe un gran incentivo para la búsqueda de alternativas económicas que permitan una degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad, sin producir efectos colaterales que 'trasladen' el problema (por ejemplo, almacenamiento indefinido) pero no lo resuelven.

Un método de tratamiento químico que no ha recibido merecida atención es el proceso de oxidación avanzada, conocido como proceso Fenton. En este proceso, la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), típicamente a presión atmosférica y temperatura entre 20 °C y 40 °C. Agregando el reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura apropiada, el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

(i) un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior;

(ii) una oxidación parcial que redunde en una disminución de la toxicidad del efluente;

(iii) una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Potencialidad de uso del reactivo Fenton

Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton descubriera la oxidación de muchas moléculas orgánicas en solución acuosa por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La oxidación pudo comprobarse en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Por años, el descubrimiento de Fenton solo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación. Aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo, se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales como el radical hidroxilo $\text{OH}\bullet$. Este radical libre es en extremo, reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor (ver Tabla N.º 1).

La especie $\text{OH}\bullet$ posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{11} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 , según se muestra en Tabla N.º 2.

Las sustancias orgánicas y los metales pesados disueltos pueden ser eliminados (hasta 90%) con el proceso de oxidación Fenton, con la ruptura de las largas cadenas moleculares por medio del radical $\text{OH}\bullet$ obtenido en la reacción entre iones ferrosos y agua oxigenada.

Tabla N.º 1. Potenciales redox de agentes oxidantes.

Especie	E° (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidróxilo (OH·)	2.80
Oxígeno atómico (O)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.78
Radical perhidroxilo (HO ₂ ·)	1.70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.68
Dióxido de cloro (Cl O ₂)	1.57
Cloro (Cl ₂)	1.36
Bromo (Br)	1.09
Yodo (I ₂)	0.54

Tabla N.º 2. Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	OH·	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Esta tecnología consiste en tratar los vertidos con reactivos que producen una reacción de oxidación radical sobre sustratos de cadena larga y compleja, disgregando parcialmente la molécula.

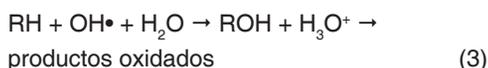
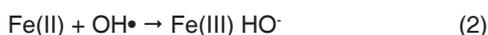
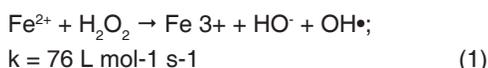
La reacción es catalizada por los iones ferrosos en ambiente ácido por medio de agua oxigenada como agente oxidante y productor/iniciador de los radicales que toman parte de una serie de reacciones en cadena.

Todas estas reacciones, sustancialmente, producen una fuerte disminución de los pesos moleculares de los productos orgánicos y una consecuente oxidación de estos últimos en el agua tratada, así como oxidación

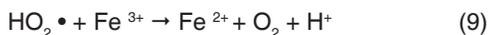
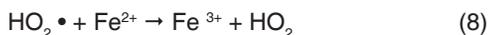
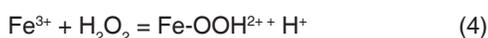
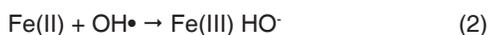
de metales pesados a su estado estable de precipitación. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad.

2.2. El reactivo Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Posteriormente, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO·, por la reacción. Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena:



Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En

contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe(II) puede causar condiciones para el atrapamiento de OH•, como se ha mencionado, de acuerdo con las ecuaciones (2) y (8).

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de estas se vuelve prohibitivamente caro, y, normalmente se usa Fe₂(NH₄)₂SO₄, que contiene 20% de hierro activo.

2.3. El proceso Fenton por lotes

Una vez que los estudios de factibilidad a escala laboratorio han sido completados, el método de oxidación química puede escalar-se a tamaño industrial utilizando un esquema de tratamiento por lotes, como se indica en la Figura N.º 1. Para el seguimiento y control de la oxidación las mediciones más relevantes son el potencial de oxidación-reducción (ORP), la temperatura y el nivel de acidez o pH. Idealmente, el pH debe mantenerse en un rango ácido de entre 2 y 4, para evitar así la precipitación del catalizador que tiene lugar cuando el pH es mayor a 5. Con agentes “quelantes” que mantienen al hierro en suspensión, es posible operar en condiciones de pH neutro que favorecen el uso de materiales convencionales. Agregados intermitentes de ácido o álcali permiten un adecuado control de la acidez. Al final del tratamiento, el exceso de catalizador se precipita con un agente floculante para permitir su recuperación. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 40° y 50 °C, ya que si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno oxígeno y agua.

Operando a presiones de hasta 3 atmósferas, se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100° sin riesgo de descomposición del peróxido. La efectividad y economía del proceso Fenton dependen crucialmente de dos

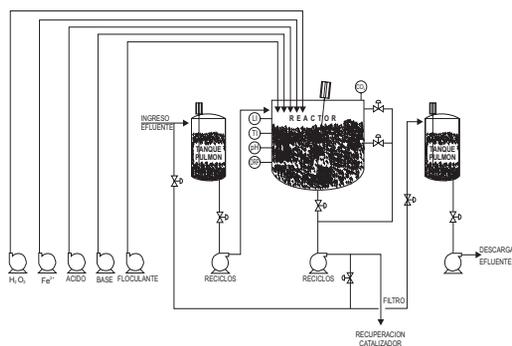


Figura N.º 1. El proceso Fenton por lotes.

aspectos claves: la política de agregado del reactivo Fenton y la estrategia elegida para el control de la exotermia de la reacción. La concentración y composición inicial de la carga orgánica que puede oxidarse en contraste con los requisitos para la descarga del efluente, determinarán la duración y consumos (catalizador + peróxido) para cada lote.

El tratamiento por lotes es muy flexible a variaciones en la composición de la carga, pero sólo es económicamente eficiente para pequeños volúmenes, por ejemplo lotes conteniendo mezclas de solventes que son típicos en industrias de la química fina o farmacéutica. Las principales desventajas son la baja automatización del proceso y la limitación que impone el control de la exotermia de la reacción. A medida que los volúmenes de contaminantes orgánicos son mayores, la eficiencia del tratamiento disminuye por el incremento de costos tanto de capital como operativos. La respuesta a estos inconvenientes es, conceptualmente, simple, aunque tecnológicamente compleja en su implementación práctica. Un diseño intensificado junto un incremento en el grado y tipo de automatización empleados son imprescindibles para lograr un diseño que integre flexibilidad con eficiencia.

III. APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN AGUAS INDUSTRIALES DE REFINERÍA DE PETRÓLEO (SISTEMA FENTON)

Se explora la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada en las aguas residuales típicas del proceso de refinación de petróleo,

crudo, como tratamiento para la mineralización de compuestos orgánicos, especialmente aromáticos de gran importancia, dada su toxicidad aun a muy bajas concentraciones, su resistencia a los tratamientos tradicionales especialmente los biológicos, los costos de tratamiento y las normas ambientales cada vez más exigentes.

Las sosas gastadas son corrientes líquidas que se generan en las refinerías y provienen del lavado cáustico y el endulzamiento de hidrocarburos con la finalidad de remover o transformar compuestos de azufre (Berné y Cordonnier, 1995). Las sosas gastadas contienen una alta concentración de DQO, sulfuros, compuestos aromáticos (fenoles totales) y un pH elevado; estas características le confieren una clasificación como material peligroso y que hace difícil su manipulación y tratamiento (Sheu y Weng, 2001).

El objetivo de este trabajo consistió en evaluar, el reactivo Fenton, para el tratamiento de residuos peligrosos (sosas gastadas) con una alta concentración de fenoles totales (1800 mg/L) inhibidor de procesos biológicos de tratamiento.

En la oxidación de sustratos orgánicos se logra, en la mayoría de los casos, la mineralización completa con la formación de CO₂ y H₂O, productos considerados como inocuos al medio ambiente, aún en el caso del CO₂ donde las cantidades formadas por la destrucción de contaminantes orgánicos es realmente despreciable para el efecto invernadero comparado con otras fuentes.

El conjunto de ecuaciones siguientes ilustra la reactividad del radical OH[•] y, por lo tanto, la versatilidad del sistema Fenton como un sistema de oxidación avanzado:

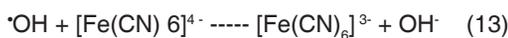
Adición a hidrocarburos alifáticos / aromáticos:



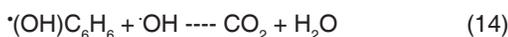
Abstracción de hidrógeno:



Transferencia electrónica:



Interacción con radicales:



(mineralización)

Las aguas residuales a tratar son las provenientes del sistema de drenaje de químicos (drums de lavado con soda cáustica) de una refinería de petróleo. Esta aguas contienen, fundamentalmente, materia orgánica no biodegradable, que se refleja en su alto contenido de demanda química de oxígeno (DQO). En el caso de las aguas cáusticas de la refinería de petróleo, y teniendo en cuenta los límites máximos permisibles de efluentes líquidos para las actividades del subsector hidrocarburos, Tabla N.º 3 (D.S N.º 037-2008- PCM), hay que recurrir a métodos químicos que permitan, por su severidad, la destrucción completa del contaminante, transformándolo en compuestos finales inofensivos al ambiente o de un impacto menor.

La oxidación química avanzada (AOX) aparece como una respuesta adecuada para la eliminación de la contaminación, dado que los procesos de depuración físicos, químicos y biológicos que se utilizan normalmente son insuficientes, bien por las altas concentraciones de los contaminantes o por la resistencia de algunos compuestos a los procesos biológicos aeróbicos

IV. PROCEDIMIENTO Y DATOS EXPERIMENTALES

Para este estudio, se realizó una mezcla 1:10 (v/v) de sosa gastada y agua destilada, con características de pH = 12,2 DQO = 20 160 mg/L, H₂S = 4 mg/L y fenoles totales = 1800 g/L. El trabajo experimental fue dividido en dos etapas. En la primera se realizó la acidificación de la muestra, esto con el fin de ajustar el pH, aproximadamente, a 5.5, empleando para ello, ácido sulfúrico concentrado. A este pH se efectúa la mayor remoción de fenoles totales y DQO, además

de la precipitación metálica de sulfuros insolubles que ocurre entre un rango de pH de 5.2 a 6.1 (Orta *et al.*, 2002). Los sólidos precipitados fueron filtrados y al líquido remanente en la segunda etapa se agregó el reactivo Fenton. Las corridas experimentales se realizaron en un reactor batch de 1000 mL, el cual fue acondicionado tanto para la prueba Fenton.

Una vez acidificada la muestra se agregó el reactivo Fenton con un tiempo de contacto de 15, 20, 25 y 30 min.

Tabla N.º 3. Límites máximos permisibles (LMP) de efluentes líquidos para las actividades del subsector hidrocarburos.

Parámetro regulado	Límites máximos permisibles (mg/l)
Hidrocarburos totales (TPH)	20
Cloruro	500 (a ríos y embalses) y 2000 (estuarios)
Cromo hexavalente	0.1
Cromo total	0.5
Mercurio	0.02
Cadmio	0.1
Arsénico	0.2
Fenoles para efluentes de refinerías	0.5
Sulfuros para efluentes de refinerías	1.0
Demanda bioquímica de oxígeno	50
Demanda química de oxígeno (DQO)	250
Cloro residual	0.2
Nitrógeno amoniacal	40
Coliformes totales (NMP/ 100 mL)	< 1000
Coliformes fecales (NMP/ 100 mL)	< 400
Fósforo	2.0
Bario	5.0
pH	0.56.0-9.0
Aceites y grasas	20
Plomo	0.1

Después de cada experimento, las muestras fueron tomadas del reactor para la determinación de la DQO, fenoles totales y sólidos suspendidos totales. Estos parámetros fueron cuantificados siguiendo las técnicas descritas en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sosa gastada que se estudió proviene de la refinería Conchan, la cual contiene una alta concentración de DQO (20160 mg/L), fenoles totales (1800 mg/L), un pH elevado (12.2) y H₂S (4mg/L). El tratamiento que se utilizó fue el reactivo Fenton en condiciones ácidas (pH = 4). En cuanto al reactivo Fenton se obtuvieron concentraciones residuales de fenoles totales de 25 mg/L (99% de remoción), la remoción de DQO alcanzó un 90% con una relación 1:10 (Fe³⁺ / H₂O₂) y un tiempo de reacción de 15 min.

En la Figura N.º 2 se presenta la remoción de DQO y fenoles totales cuando fueron evaluados a diferentes tiempos de reacción después de la aplicación del reactivo Fenton; a tiempo cero se llevó a cabo la acidificación y una vez agregado el reactivo Fenton, se tomaron muestras a los 15, 60, 90 y 120 min, donde se puede observar que después de los 15 min de reacción la remoción de DQO y fenoles totales se mantienen constantes.

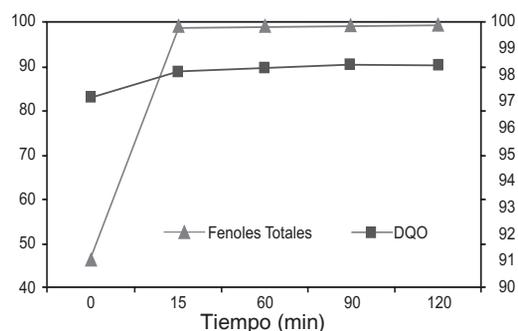


Figura N.º 2. Remoción de DQO y Fenoles totales con el reactivo Fenton a diferentes tiempos de reacción.

VI. CONCLUSIONES

- La especie radical HO• posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 106-1012 veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃.
- Los procesos AOX no solo cambian de fase al contaminante (como ocurre con el tratamiento primario), sino que lo transforman químicamente
- Generalmente, se consigue la mineralización completa (destrucción del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- El uso del reactivo Fenton es muy útil para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada
- El proceso Fenton es un proceso muy atractivo en el tratamiento de efluentes complejos como las sosas gastadas, ya que reduce considerablemente la concentración de compuestos aromáticos como los fenoles totales.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] San Sebastián N, Fíguls J, Font X y Sánchez A (2003). *Journal Hazardous Materials*. B101, pp. 315-322.
- [2] Whan K y Kyung-Yub H (2000). *Process Wat Res*; 34(10): 2786-2790.
- [3] Neyens E y Baeyens J (2003) *Oxidation Technique*. *Journal Hazardous Materials*. B98, pp. 33-50.
- [4] Orta de Velásquez T, Altamirano J, Monje I y Manero O (1998). *Ozone Science & Engineering*; 20: 151-162.
- [5] Beltrán J, Torregrosa J, Dominguez J y Peres J (2001). *Processes*. *Chemosphere*; 42: 351-359.
- [6] Berné and Cordonnier (1995). *Refining petrochemical and gas processing techniques, industrial water treatment*, Gulf Publishing Company; pp. 124-153.
- [7] Sheu S and Weng H (2001). *Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction*. *Water Research*, Elsevier Science, 35 (8).
- [8] Orta de Velásquez T, Matamoros H, Martínez A y Ruiz S (2002). *Pre-treatment of Refinery Spent Caustic by Fenton's Reaction*. 5th IWA Chemical Industry Group Conference, Nimes, November 13-15, pp. 187-194.
- [9] APHA, AWWA, WEF (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- [10] Camargo (2002). *Neutralización de sulfuros y mercapturos en la corriente de sosas gastadas provenientes de la Refinería de Tula Miguel Hidalgo*. Tesis, DEPFI, UNAM, México.
- [11] Grover R y Gomma A (1993). *Hydrocarbon Processing*; 30(9).
- [12] Preis S, Kamenev S, Kallas J y Munter R (1995). *Ozone Science & Engineering*; 17: 399-418.
- [13] Chen y Burgess (1988). *Spent Caustic Treatment and Disposal*. *Proceedings of the 42th Industrial waste Conference*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, May 12-14, Lewis Publishers, Inc.