

Tratamiento químico de contaminantes orgánicos- El proceso Fenton

E C Martínez y G D López
INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet)
y Universidad Tecnológica Nacional (Fac. Reg. Santa Fe)
Santa Fe, Argentina

1. Introducción

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de una mayor eficiencia y productividad de los procesos químicos, el tratamiento de efluentes industriales conteniendo contaminantes orgánicos es todavía un serio problema a ser resuelto. Los efluentes acuosos provenientes de una gran variedad de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos como fenoles, bencenos, alcoholes, aminas, éteres y derivados aromáticos clorados en distintas concentraciones y combinaciones, que son tóxicos y peligrosos tanto para su descarga al medio ambiente como para su almacenamiento. En muchos casos estos efluentes 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 posibiliten 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. El método elegido debe armonizar la economía del proceso (capital, mano de obra y *know how*) con la facilidad de operación en ambientes industriales, sin comprometer la efectividad del tratamiento que garantiza una descarga segura del efluente. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento químico con agentes químicos que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua, por un proceso de oxidación.

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. Siguiendo una apropiada política para el agregado del reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura apropiadas, 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 redundará 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.

*El proceso Fenton
constituye una
solución versátil para
el tratamiento de
efluentes industriales
que contienen
contaminantes
orgánicos mediante
oxidación química.*

*El proceso Fenton es
efectivo, confiable,
robusto y económico
para destruir casi todo
tipo de compuestos
orgánicos.*

El presente artículo tiene por principal objetivo difundir la potencialidad del proceso Fenton y la discusión de variantes que resultan de una *intensificación* y mayor *automatización* del proceso tendientes a disminuir los costos operativos y facilitar el tratamiento de cargas con mayor concentración de contaminantes orgánicos y volúmenes variables.

2. Potencialidad de uso

Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton¹ 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 sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cuál tiene lugar la oxidación. Aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado, se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo **OH[•]**. 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 1).

Como se indica en la Tabla 2, existen una gran variedad de compuestos orgánicos que son pasibles del ataque con el reactivo Fenton^{2, 3}. Algunas compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad.

La realización de estudios a escala banco que permiten valorar la factibilidad, ajustar de las condiciones operativas y analizar el progreso de la oxidación, resultan imprescindibles para garantizar el éxito de tratamiento para un determinado efluente. El exhaustivo análisis de muestras antes, durante y pos tratamiento, son importantes para identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento y cuya acumulación puede constituir un riesgo operativo. A modo de ejemplo, la oxidación de un contaminante que contiene iso-propanol produce, entre otros intermediarios, acetona que es un compuesto totalmente refractario a la oxidación. El proceso debe contar por tanto con los medios que permitan eliminar éste y otros compuestos volátiles, evitando así la formación de una mezcla explosiva.

3. El proceso Fenton

La política de agregado del reactivo oxidante y el control de la exotermia son claves para garantizar una operación eficiente y segura del proceso.

Una vez que los estudios de factibilidad a escala laboratorio han sido completados, el método de oxidación química puede escalarse a tamaño industrial utilizando un esquema de tratamiento por lotes como se indica en la *figura 1*. El reactor discontinuo puede operar a presión atmosférica o presurizado, si se desea operar a temperaturas mayores para una mayor efectividad. En este último caso, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción y disminuir el tiempo necesario para alcanzar elevados rendimientos en la degradación. 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 en oxígeno y agua. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100 grados sin riesgo de descomposición del peróxido.

La efectividad y economía del proceso Fenton dependen crucialmente de dos 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. En el curso del tratamiento, el contenido del reactor se concentra en productos más y más refractarios a la oxidación lo que produce un incremento gradual de la medición de ORP. En una operación por lotes, el agregado de peróxido puede interrumpirse cuando la señal de ORP alcanza un cierto nivel, digamos 350-400 milivoltios, permitiendo que el tratamiento continúe por algunos minutos. Si en este intervalo, el potencial ORP se estabiliza, puede considerarse que el tratamiento ha sido completado exitosamente. En caso contrario, el agregado de la mezcla oxidante debe comenzar nuevamente. Los cuellos de botella respecto de la velocidad de oxidación se encuentran con frecuencia en la generación de los radicales hidroxilos y en la eficacia para eliminar el calor producido en la reacción.

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

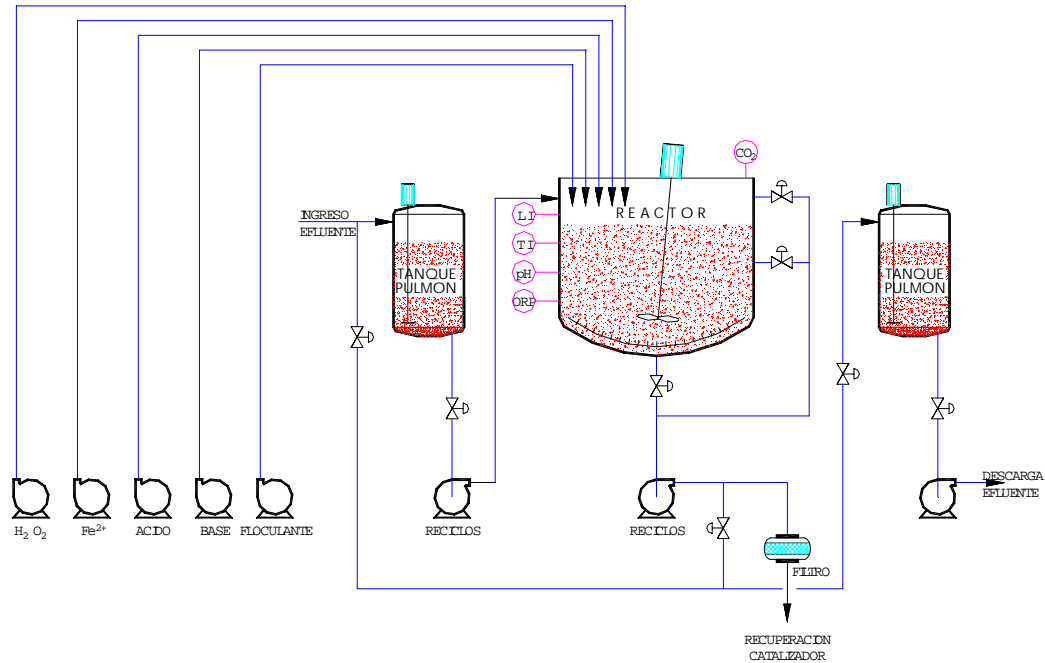


Figura 1. El proceso Fenton por lotes

tipo de automatización empleados son imprescindibles para lograr un diseño que integre flexibilidad con eficiencia.

4. Intensificación del proceso

La intensificación del proceso favorece un diseño intrínsecamente seguro a un costo sustancialmente menor

La 'intensificación' del proceso tiene por principal objetivo una *personalización* del diseño para satisfacer las particulares necesidades del efluente, dependiendo de la cantidad, concentración, composición, variabilidad de la carga, etc. Las principales ventajas de la intensificación son⁴: un proceso intrínsecamente seguro, un menor consumo energético, un menor costo de capital, una mayor automatización y un sensible incremento de la velocidad de oxidación. El diseño intensificado tiene un inventario de mezcla reaccionante significativamente menor que en el proceso por lotes, lo que redundará en una disminución de riesgos por excursión térmica. El menor tamaño del reactor intensificado favorece los procesos de transferencia de calor y materia. En estas condiciones, el único cuello de botella para la oxidación de la carga orgánica lo constituye la naturaleza más o menos refractaria de los distintos compuestos orgánicos. El diseño intensificado tiene por objetivo operar en condiciones donde la probabilidad de ataque al compuesto orgánico es muy alta, tanto por la concentración de radicales hidroxilos como por la eficacia de mezclado. Se elimina así la limitación impuesta por la velocidad de generación de los radicales libres responsables del tratamiento químico.

En la figura 2 se presenta una alternativa conceptual para la intensificación del proceso Fenton. La concepción del proceso se centra en la integración de un **micro-reactor intensificado** con un tanque de reciclo para constituir un lazo interno de reciclo desacoplado de las variaciones de la carga y descarga de la corriente a tratar.

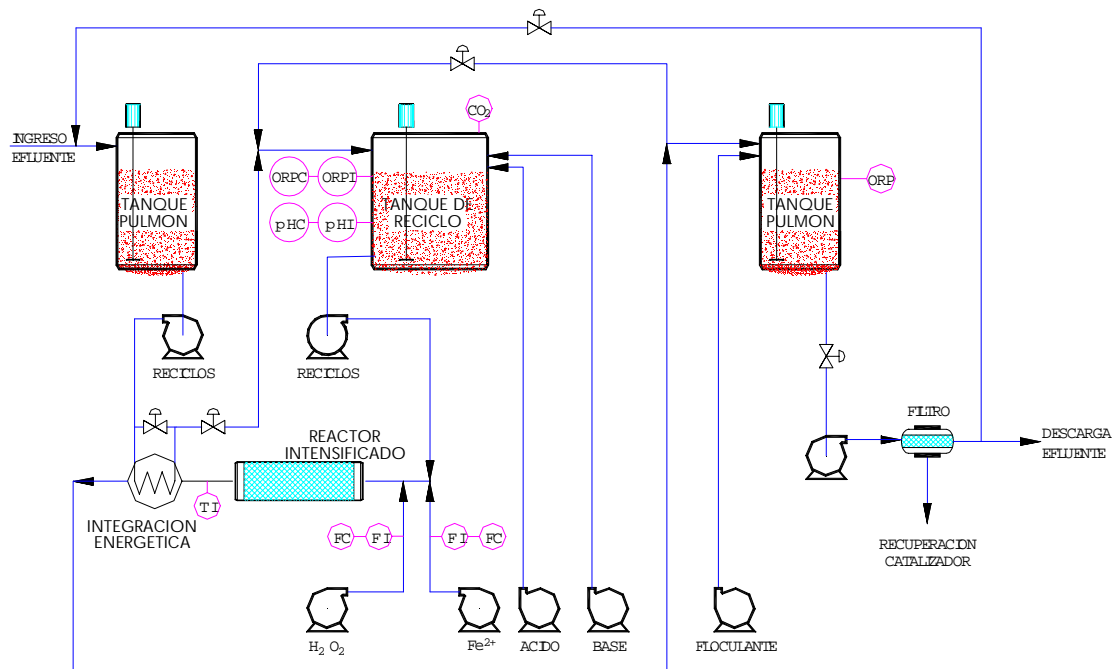


Figura 2. *Proceso Fenton intensificado*

El proceso intensificado permite incorporar un mayor grado de automatización.

El tanque de reciclado tiene por principal objetivo permitir la separación de volátiles y gases resultantes de la oxidación, principalmente dióxido de carbono, a la vez que proporciona una adecuada flexibilidad operativa utilizando un inventario mínimo de recirculación. De esta forma es posible someter el efluente a múltiples pasos por el reactor intensificado según sea la naturaleza menos refractaria del contaminante presente en el mismo. Por otra parte la integración energética que se propone permite el máximo aprovechamiento del calor producido junto con un efectivo control de la temperatura. Finalmente, los tanques pulmón proporcionan la flexibilidad necesaria para hacer frente a las previsible variaciones de volúmenes y composición. Con esta concepción intensificada del proceso Fenton se pueden atender las necesidades particulares de una corriente de efluente sin la necesidad de optar entre una planta discontinua o un procesado continuo en línea.

5. Automatización y control

La principal ventaja del proceso Fenton intensificado es que permite un control directo de la efectividad del tratamiento utilizando una medición fácilmente disponible en el tanque de reciclado, el potencial ORP. Las variables de control para alcanzar el grado de oxidación deseado son el reciclo interno, el valor prefijado para el pH y los flujos correspondientes al peróxido de hidrógeno y al catalizador de hierro. La altura del nivel de líquido en el tanque de reciclado se deja fluctuar libremente entre un mínimo y un máximo, permitiendo así acomodar variaciones en la composición y volumen de la carga de contaminante. Existe también un control supervisor del inventario total (incluyendo los tanques pulmón) que tiene por

objetivo anticipar y corregir las diferencias entre la carga de contaminantes y la descarga de efluente tratado. El control de inventario utiliza como entradas los niveles en los tanques pulmón, y manipula los caudales de carga al tanque de reciclo y el caudal de retorno desde el tanque de descarga para balancear los inventarios internos.

La temperatura a la salida del reactor se controla principalmente con el *by-pass* del esquema de integración energética (ver Fig. 2). Opcionalmente, se pueden incorporar medios adicionales de enfriamiento, dependiendo de la temperatura de la corriente de proceso que debe ser tratada. Para facilitar el control del pH en el tanque de reciclo, el catalizador se incorpora disuelto en una solución ácida (aproximadamente pH=3), y se regulan los agregados de ácido o base necesarios para garantizar el valor de pH elegido. A diferencia de sistema convencional de tratamiento discontinuo, el proceso Fenton intensificado puede alcanzar elevados niveles de automatización que minimizan la necesidad de supervisión humana.

6. Comentarios finales

El tratamiento químico de contaminantes orgánicos utilizando el reactivo de Fenton es una alternativa económica y efectiva con un gran potencial de aplicación. El presente trabajo tiene por objetivo difundir la alternativa Fenton, sus ventajas comparativas y la flexibilidad que el uso de un reactor intensificado permite alcanzar, con respecto a la concepción tradicional del tratamiento por lotes.

Si bien el diseño esquemático en un proceso Fenton intensificado es relativamente sencillo, su concreción práctica depende de un desarrollo experimental a escala laboratorio/banco que permita cuantificar la sensibilidad paramétrica de la reacción de Fenton aplicada a contaminantes concretos respecto de factores tales como acidez, temperatura, relaciones másicas oxidante/contaminante, relaciones óptimas entre catalizador y peróxido de hidrógeno, etc. El estudio preliminar y ensayos pilotos referidos a estos aspectos están siendo realizados actualmente.

Agradecimientos

Los autores desean expresar un profundo agradecimiento a la **Fundación Mapfre** por el importante apoyo recibido a través de la Beca de Investigación concedida al Ing. Gerardo López y que ha permitido financiar el presente estudio.

Referencias

- [1] Walling, C., "Fenton's reagent revisited," *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8, No. 5, 125-131 (1977).
- [2] Bigda, R. J., "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment," *Chemical Engineering Progress*, Vol. 91, No. 12, 62-66 (1995).
- [3] Nesheiwat, F. K. y A. G. Swanson, "Clean contaminated sites using Fenton's Reagent," *Chemical Engineering Progress*, Vol. 96, No. 4, 61-66 (2000).
- [4] Phillips, C. H., G. Lauschke y H. Peerhossaini, "Intensification of Batch Processes using Integrated Chemical Reactor-Heat Exchangers," trabajo en prensa, *Applied Thermal Engineering*, Elsevier Science, Editor's manuscript ref. MS 363, 1999.

Correspondencia electrónica: ecmarti@alpha.arcr.ride.edu.ar (E C Martínez) y gerardo@alpha.arcr.ride.edu.ar (G D López).

Tabla 1. Poder oxidante de distintos agentes relativos al cloro

	<i>Fluor</i>	2.23
	<i>Radical Hidroxilo</i>	2.06
	<i>Oxígeno Atómico</i>	1.78
	<i>Peróxido de Hidrógeno</i>	1.31
	<i>Permanganato</i>	1.24
	<i>Dióxido de Cloro</i>	1.15
	<i>Acido Hipocloroso</i>	1.10
	<i>Cloro</i>	1.00
	<i>Bromo</i>	0.80
	<i>Iodo</i>	0.54

Tabla 2. Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHIDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol <i>tert</i> - Butanol	Cadena abierta: Formaldehido Acetaldehido Isobutiraldehido Gloxal	Monocíclicos: Benceno Fenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida <i>n</i> - Propilamina Propilendiamina	Eteres: Tetrahidro Furano
Monosustituido: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol (bencílico)	Cíclicos: Benzaldehido	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-etil- cetona Dihidroxi - acetona
Polisustituidos: Glucónico Tartárico	Polioles: Etilen glicol Glicerol Propilendiol	Sustituidos: Tricloro acetaldehido	Sustituidos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno <i>para</i> - Nitrofenol	Derivados: Acido etilen dinitrilo tetracético Explosivos (RDX o Aciclonita)	Varios: Antra - quinona Pigmentos (mono y diaz)