

ESTUDIO COMPARATIVO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE DEGRADACIÓN DE UN RESIDUO REAL DE FORMALINA DE USO VETERINARIO

Se han estudiado diferentes técnicas de degradación del residuo real de formol generado en la Facultad de Veterinaria (ULPGC). Controlando la cinética de degradación, se han comparado sus eficiencias. Las técnicas se encuadran en dos: Fotocatalíticas homogéneas y químicas. Las técnicas de foto-Fenton son las que mejor resultado dieron en el primer grupo y, en el segundo, el tratamiento con hipocloroso en presencia de catalizador de Co(II) resultó ser el más eficaz. La combinación de ambas técnicas mejoró los resultados.

The degradation of the real formaldehyde wastewater by several techniques has been studied. The wastewater was produced in the Veterinary Faculty (ULPGC). Monitoring the degradation kinetics, their efficiencies have been compared. The techniques are classified in two: Homogeneous photocatalytics and chemical processes.

Photo-Fenton was the photocatalytic process which provided the best results. However, the treatment with hypochlorous acid with Co(II) as a catalyst, was the most efficient chemical method. The combination of both techniques improved the results.

J.L. Martínez Nieto

O.M. González-Díaz

J.A. Herrera-Melián

F.J. Araña

PRESENTACIÓN

Uno de los inconvenientes en los Centros de Investigación, donde el uso de productos químicos es cotidiano, es gestionar los residuos que se generan. Intentamos aportar iniciativas encaminadas a optimizar el tratamiento in situ del formol de uso veterinario.

INTRODUCCIÓN

El residuo de formalina que hemos tratado procede de los laboratorios de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. La cantidad en volumen de formol que se genera varía con el transcurso del año, siendo mayor, como es lógico, durante los períodos de las prácticas docentes e investigadoras, sobre todo, en asignaturas que necesitan la conservación de tejidos como parte fundamental de su desarrollo. Se esti-

ma una producción media por mes de 500 litros de residuo.

Se llegó a tener, acumulado, antes de la actuación del gestor y de la aplicación de nuestros tratamientos, un volumen de unos 3000 litros. Pensamos que aportar soluciones a dicha acumulación podría ser interesante para la Facultad de Veterinaria.

Desde el punto de vista químico el residuo tiene como componente principal al formol o formalina que es una mezcla homogénea en agua de aldehído fórmico y metanol (Gullikson, R. 1994). El aldehído fórmico, metanol o formaldehído es un gas a temperatura ambiente, aunque se solubiliza extraordinariamente bien en agua (diol geminal, óxido de metileno). El óxido de metileno no es estable: se polimeriza produciendo un sólido de color blanco (T_{fus} , 155°C), el paraformaldehído, que no tiene ningún efecto conser-

El residuo de formalina que hemos tratado procede de los laboratorios de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

En la Facultad se tiene un residuo acumulado, cuyo volumen está comprendido entre 3000-4000 litros. Pensamos que aportar soluciones a dicha acumulación podría ser interesante para la Facultad de Veterinaria.

maldehído y el peróxido de hidrógeno en medio básico, el esquema sería:



Esta reacción está descrita como método de detección estequiométrico del formaldehído según los métodos oficiales de Análisis (AOAC, 16th Ed., Vol. 1, 898.01).

5. Tratamiento químico de oxidación del HCHO con HClO catalizado con CoCl₂·6H₂O (Murphy, 1983 y Murphy et al., 1993)

Según Murphy et al., la oxidación del HCHO en ácido hipocloroso se encuentra fuertemente acelerada en presencia de cloruro de cobalto (II) hexahidratado. La reacción se produce en dos fases: en la primera de ellas, el HCHO se oxida a ácido fórmico; y en la segunda, éste se oxida a dióxido de carbono.



El mecanismo que se encierra tras esta oxidación no está bien establecido, pero la literatura (Besson, 1947) menciona que el hipoclorito oxida a las disoluciones de Co(II) a un estado de Co(IV). El Co(III) es inestable en medio acuoso. La acción del cloro sobre las disoluciones de Co(II) produce una sustancia negra que puede contener CoO₂. Estas especies altamente oxidadas del cobalto podrían estar implicadas en la oxidación del HCHO y del ácido fórmico.

6. Combinaciones de tratamientos

Se ha aplicado el proceso de foto Fenton junto con el básico de oxidación y posterior foto Fenton. También se ha combinado el foto Fenton con el ácido hipocloroso-Co(II). Por último, se ha combinado foto Fenton con ozonización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al residuo de Veterinaria se le ha realizado un tratamiento previo, un ataque ácido. Se produce un sólido blanquecino que oscurece

con el tiempo. Al sólido se le sometió a un análisis por espectrofotometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), encontrándose que se correspondía muy bien con la señal de un éster de la sacarosa y un ácido graso. Una vez separado este sólido, se trabajó con el filtrado cuyo TOC osciló entre 14000 y 22000 mg/l.

En la Figura 1, se muestran los perfiles de concentración del formaldehído residual, obtenidos en la aplicación de los procesos de fotólisis directa y de foto Fenton.

Puede observarse como en ambos casos la mineralización no es muy buena. Sin embargo, se aprecia cómo durante los primeros 90' de degradación, el proceso de foto Fenton presenta una mayor mineralización. Esto se debe al hecho de que el metanol que contiene el formol puede degradarse y es posible que la mineralización se ralentice por formación del paraformaldehído. Por el contrario, se aprecia como en el proceso foto Fenton, (♦), se produce una importante eliminación de formaldehído que prácticamente queda a niveles por debajo del 25% con respecto a los valores iniciales. Esto es una importante eliminación de uno de los tóxicos más peligrosos del residuo.

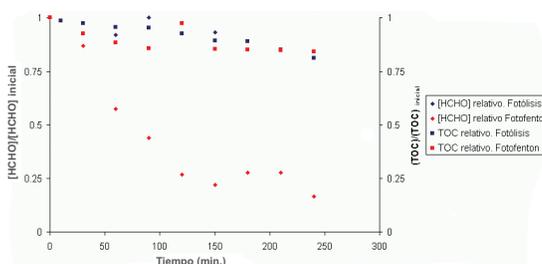


Figura 1. Perfiles de concentración relativos para los procedimientos Fotólisis directa/UV/H₂O₂ y con Foto Fenton.

Las variables óptimas para el foto Fenton son: [Fe²⁺] = 89.29 ppm y Volumen de peróxido 3.0 ml dosificación cada 30'. En la Tabla 3, se presentan los cuatro ciclos de cuatro horas a los que se sometió el residuo acidificado sin retirar el sólido formado.

Tiempo (min)	Primer ciclo [HCHO] ppm	Segundo ciclo [HCHO] ppm	Tercer ciclo [HCHO] ppm	Cuarto ciclo [HCHO] ppm
0	24956.54	9049.62	1840.89	948.90
10	9442.18	9012.00	1908.08	1154.96
30	9125.04	9008.18	1008.90	898.27
60	9195.77	7268.56	1313.61	712.19
90	6614.97	7348.30	1200.28	1095.14
120	6530.00	8317.42	1200.00	563.70
150	6375.47	6468.63	1210.35	749.24
180	4773.45	6497.07	1441.78	730.84
210	7420.87	5476.78	957.37	519.86
240	6234.36	4827.37	1166.64	673.10

Tabla 3. Ciclos de foto Fenton al residuo de veterinaria acidificado sin retirar el sólido.

A la vista de estos resultados se pueden extraer interesantes consecuencias, como que el valor de la concentración residual del formaldehído disminuye lentamente si no se retira el sólido suspendido en el proceso. Sobre los 180' se produce un aumento en la concentración de Formaldehído por oxidación del metanol presente. La mayor caída en el valor de la concentración se produce durante los 10 primeros minutos.

La disminución de la concentración de formaldehído no cambia al acidificar y filtrar. No obstante sí que cambia el contenido de carbono orgánico total, que disminuye significativamente. En la Figura 2, se muestra la degradación de foto Fenton realizada sobre formol grado reactivo. Se observa que alrededor de los 180' se produce el aumento en el valor de la concentración de formaldehído achacable, ahora sin ninguna duda, a la oxidación del metanol.

La confirmación de que el aumento en el valor de la concentración de formaldehído es debida a la oxi-

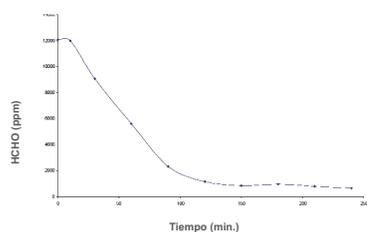


Figura 2. Foto Fenton del formol calidad reactivo.

dación del metanol, se pone de manifiesto al estudiar la degradación por foto Fenton del metanol calidad reactivo. La Figura 3 muestra dicha degradación. La Tabla 4 muestra los parámetros de la degradación empleando el tratamiento químico basado en la aplicación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hidróxido sódico (NaOH). A la vista de estos resultados, resulta positivo aplicar el pretratamiento incluso a este tratamiento químico, dado que se produce una importante disminución en el TOC de 31313 a 18850 ppm. La disminución del formaldehído en el residuo de Veterinaria oscila de un 93 a un 95% para el residuo sin tratar al tratado, respectivamente.

La aplicación del tratamiento químico de oxidación con ácido hipocloroso catalizada con cobalto (II) al residuo de veterinaria pretratado, dio los resultados que se muestran en la Tabla 5. El método muestra que al cabo de un día de actuación de la reacción, se produce una mineralización bastante buena dado que el TOC se reduce en un 80%. De los tratamientos químicos éste es el que mejor expectativas presenta. Se han realizado también una serie de combinaciones de tratamientos que intentan mejorar la eficacia del proceso de degradación global. La Tabla 6 recoge los resultados de la combinación de los tratamientos de foto Fenton-Oxidación básica y de nuevo aplicación de foto Fenton.

El valor de la concentración residual del formaldehído disminuye lentamente si no se retira el sólido suspendido en el proceso.

de las pinzas de un cangrejo, de ahí su nombre ("quelas"). El compuesto formado es denominado complejo quelante o quelado.

STEL.- Short Term Exposure Limit. Límite de Exposición a corto plazo.

TLV.- Threshold Limit Value. Valor Umbral ó límite Tolerable.

TLV-TWA.- Threshold Limit Value Time-Weighted Average. Valor Límite Tolerable Promediado en el Tiempo.

TOC.- Siglas de Total Organic Carbon, contenido de carbono orgánico total.

BIOGRAFÍA

DR. D. JORGE LUIS MARTÍNEZ NIETO

Natural de Panamá, Ingeniero Nuclear por la Universidad de Checoslovaquia.

DR. D. OSCAR M. GONZÁLEZ DÍAZ

Profesor titular de Química Física Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y componente del Grupo de Investigación FEAM (Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio Ambiente) y del Centro de Investigación CIDIA (Centro Instrumental Químico Físico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada).

DR. D. JOSÉ A. HERRERA MELIÁN

Profesor titular de Química Física Universidad de Las Palmas de Gran Canaria componente de FEAM y CIDIA.

DR. D. FRANCISCO JAVIER ARAÑA MESA

Becario Ramón y Cajal, investigador de FEAM y CIDIA.

Edificio Central del Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. CIDIA-FEAM.
Campus de Tafira s/n.
35017 LAS PALMAS
Tfo.: 928457298
Fax: 928457301
E-mail: ogonzalez@dqui.ulpgc.es

BIBLIOGRAFÍA

R. Andreozzi; V. Caprio; A. In-sola; R. Marotta, (1999): "Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, 53, págs. 51-59.

R. Bauer; H. Fallmann, (1997): "The photo-Fenton oxidation: A cheap and efficient wastewater treatment method". *Res. Chem. Intermed.* 23(4), págs. 342-354.

J. Besson, (1947) : "Oxidation with hypochlorous acid". *Ann. Chim.*, 2, págs. 527.

M. A. Blesa, (2001): "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G.

X. Doménech; W. F. Jardim; M. I. Litter, (2001): "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes", texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G.

H. Fallmann; T. Krutzler; R. Bauer; S. Malato; J. Blanco, (1995): "Solar photo-Fenton treatment and real waste waters", *Publicación CIEMAT y PSA*, Almería-Viena, págs. 25-30.

H. Fallman; T. Krutzler ; R. Bauer, S. Malato ; S. Blanco, (1999) : "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". *Catalysis Today*, 54, págs. 309-319.

A. Freixa; X. Guardino y P. Ysern. (1996): "La exposición al for-

maldehído y otros agentes químicos en las salas de disección y su entorno" *Acta de Barcelona, Sociedad Anatómica Española*.

P. Gough, (1989): American Industrial Hygiene Association, OSHA, USA.

R. Gullickson, (1994): "Referente Data Sheet on Formaldehyde". <http://www.meridianeng.com/formalde.html>.

L. Howard, (1989): Vol.1; OSHA, USA.

L. Howard, (1991): American Conference of Governmental Industrial Hygienists, OSHA, USA.

L. Howard, (1993): American Conference of Governmental Industrial Hygienists, OSHA, USA.

R.M. Howland (1970): "Division of Fishery Research, Bureau of Sports Fisheries and Wildlife: Narragasset".

H. Junkermann; H. Schwab, (1962): *United States Patent* 4.104.

S. M. Kim; S. U. Geiseen; A. Vogelpohl, (1999): "Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction". *Water Science and Technology*, 35, págs. 239-249.

Método ID-205, OSHA: Método 8315ª de la USEPA, USA.

A. P. Murphy, (1983): "Chemical process for the catalytic oxidation of formaldehyde and other organic compounds". *United States Patent* 5.244.581.

A. P. Murphy; W. J. Boegli; M.K. Price y C. D. Moody. (1989): "A Fenton-like Reaction to Neutralize For-

maldehyde Waste Solutions". *Environmental Science and Technology* 23, págs. 166-169.

A. P. Murphy ; L. H. Rowley ; C. D. Moody, (1993): "Dilute aqueous formaldehyde oxidation with hypochlorous acid". *Desalination*, 91, págs. 199-208.

Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (2000): IPCS, Fichas Internacionales de Seguridad Química, Metanol, ICSC: 0057.

W. Spacek; R. Bauer; G. Heisler, (1995): "Heterogeneous and homogeneous wastewaters treatment comparison between photodegradation with TiO₂ and photo-Fenton reaction". *Chemosphere*, 30(3), págs. 477-484.

AOAC, 16th Ed., Vol. 1, 898.01. <http://www.lenntech.com/ozone/ozone-reaction-mechanisms.htm>.

Patrocinador de esta investigación:

**ASTILLEROS CANARIOS, S.A.
(ASTICAN)**