

## GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN LABORATORIOS ACADÉMICOS.

J.A. Herrera Melián\*\*; A. Montesdeoca Pérez\*; E. Tello-Rendón\*\*; J.M. Doña-Rodríguez\*\*; J. Pérez Peña.\*\*

\*Oficina de Gestión de Residuos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (correo electrónico: gesres.ccbb@ciemar4.ulpgc.es). \*\*Departamento de Química de la U.L.P.G.C., Campus de Tafira, 35017, Las Palmas de Gran Canaria.

### RESUMEN

Los laboratorios de investigación y docencia producen pequeñas cantidades de una gran cantidad de residuos diferentes, cuya gestión es muy cara y compleja, especialmente si el centro de producción de residuos se encuentra muy alejado del punto de tratamiento, tal como ocurre en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Por tanto, es aconsejable recurrir a técnicas y procedimientos de tratamiento y reducción en origen de los propios residuos.

Conociendo las características de los residuos generados en los laboratorios de la universidad, es posible aprovecharlos para neutralizarlos entre sí. Con los residuos producidos en un laboratorio de análisis (permanganato potásico en medio básico), se procedió al pretratamiento de residuos líquidos con una alta carga contaminante orgánica, producidos en laboratorios de docencia práctica. A la disolución resultante se le aplicaron distintos métodos fotocatalíticos (uv-TiO<sub>2</sub>, FotoFenton y uv-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para reducir aún más su contenido en carbono orgánico, antes de ser vertida a la red. Sin embargo, dada la gran cantidad de KMnO<sub>4</sub> generado, se utilizaron los residuos orgánicos de un laboratorio de investigación, para reducirlo a MnO<sub>2</sub>. Se emplearon medidas de carbono orgánico total para determinar la destoxificación de los residuos.

### INTRODUCCIÓN

La gestión de residuos de laboratorios es una tarea bastante compleja y cara, por varias razones, entre las que cabe destacar que se trate de pequeñas cantidades de una gran variedad de productos y la gran variabilidad en la composición y cantidad de residuos a tratar, ya que esto va a depender del tipo de experiencias que realicen en los laboratorios de prácticas, y de las líneas de investigación que en un momento dado estén desarrollándose<sup>1</sup>.

El tratamiento *in situ* de residuos de laboratorios reúne una serie de ventajas interesantes, como por ejemplo el menor coste económico, el hecho de la mayor concienciación de la peligrosidad de los residuos por parte del personal del mismo, y la reducción o eliminación del almacenaje, transporte y burocracia asociada a la actuación de un gestor autorizado.

Conociendo qué tipos de residuos se generan en una determinada institución, como puede ser la universidad, es posible emplear los residuos de distintos laboratorios para neutralizarlos entre sí.

En este trabajo se emplearon disoluciones acuosas de  $\text{KMnO}_4$  en medio básico, provenientes de la determinación de óxidos de nitrógeno en aire, como pretratamiento para la destrucción de residuos líquidos con alto contenido en orgánicos, de otros laboratorios de investigación y docencia. Las disoluciones acuosas de permanganato potásico constituyen de por sí un residuo que debe ser tratado convenientemente. Además, el  $\text{KMnO}_4$  es un oxidante muy energético, resulta carcinogénico, mutagénico y puede dañar el ADN<sup>2</sup>. El uso posterior de técnicas fotocatalíticas permite disminuir aún más la carga contaminante de tales residuos.

## MATERIALES Y EQUIPOS

Las medidas de carbono orgánico total, carbono orgánico no purgable y carbono inorgánico fueron realizadas mediante un TOC Shimadzu 5000-A. La fuente de luz ultravioleta fue una lámpara de 800 W (HPA 8068, ENCO). En los experimentos de fotocatalisis se empleó como semiconductor, dióxido de titanio Degussa P-25 en forma de anatasa. Los fotorreactores eran recipientes cilíndricos de 250 ml de 4 mm de espesor, situados a una distancia de 11 cm de la lámpara. A 10 cm del centro del reactor se colocó un concentrador de radiación diédrico para aumentar la radiación incidente sobre el reactor.

En los experimentos de FotoFenton<sup>3</sup> se añadieron 0,03 g de sulfato de Fe (II) dihidratado (Panreac) para obtener 0,01 g equivalentes de  $\text{Fe}^{2+}$  en disolución. En los experimentos de FotoFenton y  $\text{uv-H}_2\text{O}_2$  se añadieron 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 %, cada 2 horas, siendo el volumen final añadido de 6 ml. En los experimentos de fotocatalisis el pH de la muestra era 3, la concentración de  $\text{TiO}_2$  fue de 6g/l. El tiempo total de iluminación uv fue de 5 horas en todos los casos.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La disolución de permanganato potásico en sí es un residuo que no puede ser evacuado por las cañerías sin ser previamente reducido, dado su carácter tóxico<sup>4,5</sup> y alto pH. El método de reducción recomendado indica la adición de metabisulfito de sodio para pasarlo a  $\text{MnO}_2$  que no es tóxico y puede ser vertido<sup>6</sup>. Sin embargo, en nuestro caso fue empleado como pretratamiento en la oxidación de: a) residuos líquidos con alto contenido en orgánicos no halogenados, principalmente acetona, y pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos tales como hexano, heptano y octano; b) residuos de la determinación espectrofotométrica del ion amonio.

En todas las experiencias realizadas, el primer paso fue determinar qué volumen de la disolución de permanganato era necesario añadir a los residuos a tratar para obtener la mayor reducción posible del contenido orgánico de éstos, con el mínimo volumen del oxidante, para que no quede permanganato en exceso.

### a. Residuos orgánicos con acetona.

A 250 ml de  $\text{KMnO}_4$  se añadieron diferentes volúmenes de los residuos acuosos de acetona. La mezcla fue agitada durante 30 minutos al objeto de permitir que se verificara la reacción. La reducción del  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{MnO}_2$  puede verificarse a simple vista por el color del sobrenadante después de que el  $\text{MnO}_2$  se haya depositado en la parte inferior del recipiente.

Para cada combinación de volúmenes se midió el contenido en carbono de la muestra como Carbono Orgánico No Purgable (CONP), en vez de Carbono Orgánico Total (COT), debido a los altos valores de carbono inorgánico encontrados (en torno a 1300 ppm) en las muestras, que pueden ser fuente de error. El exceso de  $\text{KMnO}_4$  sin reducir en el sobrenadante era identificado mediante la

adición de KI en medio ácido. La formación de un color amarillo pálido, indica la formación de I<sub>2</sub>, y por tanto exceso de permanganato.

**b. Residuos de la determinación espectrofotométrica del ion amonio.**

El ion amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) es un nutriente para organismos fotosintéticos, y un parámetro indicador de la calidad de las aguas. El método espectrofotométrico<sup>7</sup> de análisis hace uso de la formación de un complejo azul de indofenol y está bastante extendido, por lo que los residuos obtenidos pueden ser un problema común en muchos laboratorios. La composición de estos residuos es bastante heterogénea, ya que se pueden encontrar, entre otros, fenol, nitroprusiato sódico, citrato, etanol e hipoclorito. Otra característica de estos residuos es su altísimo contenido en carbono orgánico, que medido como COT puede llegar a valores de 40 g/l. Una parte importante de este carbono está compuesto por compuestos orgánicos volátiles. El pH de los residuos también es bastante alto, entre 11 y 12.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**1.a. Reducción del KMnO<sub>4</sub> con los residuos orgánicos con acetona.**

Al añadir a 250 ml de la disolución de permanganato varios volúmenes de los residuos con acetona se obtuvieron los siguientes valores de carbono orgánico remanente en la disolución:

KMnO <sub>4</sub> (ml)/residuos org. (ml)	NPOC, ppm	exceso de KMnO <sub>4</sub>
250/ 0.5	-	sí
250/ 0.6	735.7	sí
250/ 0.7	846	no
250/ 0.8	1028	no
250/ 0.9	1156	no
250/ 1	1110	no

Tabla 1. Determinación del volumen óptimo en la reducción de la valoración KMnO<sub>4</sub> con residuos de acetona.

Como puede observarse se necesitan pequeños volúmenes de residuos orgánicos para reducir relativamente grandes cantidades de permanganato, por lo que si el objetivo fuera eliminar el permanganato sin darle ningún otro uso, esta podría ser una vía adecuada, sin necesidad de adquirir nuevos productos como el metabisulfito, y deshaciéndonos, al menos en parte de otros residuos, empleándolos como reductores. De los diferentes volúmenes ensayados, el más adecuado es la relación 250 ml de KMnO<sub>4</sub>/0,7 ml de los residuos orgánicos, ya que con esta combinación no queda exceso del oxidante, y la cantidad de residuos orgánicos remanente en la disolución final es mínima. Una vez se ha procedido a la reducción y comprobado que no existe exceso de permanganato, se ajusta el pH, y el MnO<sub>2</sub> puede ser vertido a la red de desagüe, o en el peor de los casos, su tratamiento posterior por un gestor autorizado sería considerablemente más económico.

**1.b. Tratamiento fotocatalítico de los residuos orgánicos de acetona.**

Después de la reducción del KMnO<sub>4</sub> con los residuos orgánicos de acetona, queda una disolución con una relativamente alta carga orgánica, que puede ser tratada mediante fotocatalisis, antes de ser vertida al objeto de disminuir su contenido en materia orgánica.

Después de añadir 0,7 ml de residuos de acetona a 250 ml de  $\text{KMnO}_4$ , se produjo la reducción de éste a  $\text{MnO}_2$ . La disolución obtenida fue tratada con fotocatalisis a dos pH distintos: el pH de la muestra (12,21) y pH 3. La concentración de  $\text{TiO}_2$  empleada fue de 6 g/l. A pH básico, la reducción del TOC, durante 5 horas de irradiación, fue del 47 % (desde 1203 ppm hasta 630 ppm). Sin embargo, a pH ácido la reducción del TOC, durante 3 horas de irradiación fue sensiblemente superior, del 78 % (desde 1203 ppm hasta 266 ppm).

### 2.a. Oxidación de los residuos de la determinación del ion amonio.

En este caso el objetivo no es eliminar el permanganato, sino aprovechar su alta capacidad oxidante para reducir la carga contaminante de otros residuos.

Dados los altos valores de carbono orgánico de los residuos de determinación de amonio, los volúmenes de permanganato a emplear son mayores que en el caso anterior. En primer lugar, se determinó que volumen de permanganato habría que añadir a un volumen determinado de residuos para obtener la máxima oxidación de los orgánicos presentes en los propios residuos, sin que quedara exceso de  $\text{KMnO}_4$ . En la Figura 1 se muestra, para 1 ml de residuo y volúmenes crecientes de permanganato, las reducciones obtenidas del Carbono Orgánico Total.

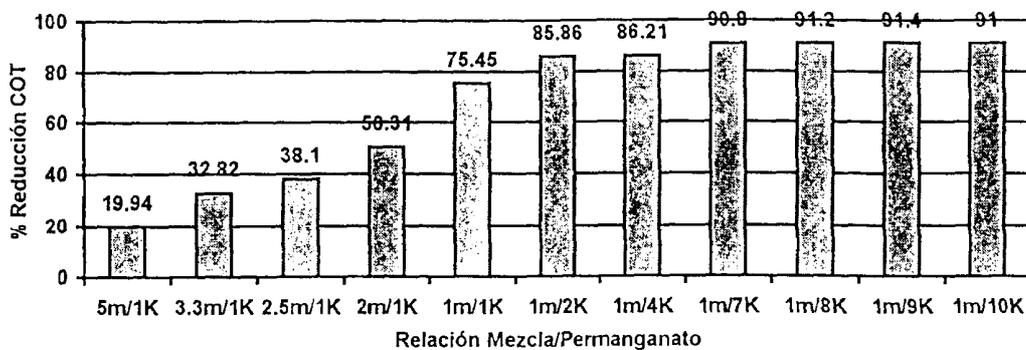


Figura 1. Reducción del COT de los residuos de determinación de amonio, por adición de  $\text{KMnO}_4$ .

Como se ha indicado anteriormente estos residuos se caracterizan por tener una alta cantidad de compuestos orgánicos volátiles. Cuando una muestra es purgada con aire durante 3 horas, su contenido en COT inicial de 17,1 g/l (CI=90 ppm) se reduce a 10,44 g/l (67 ppm) lo cual indica que como mínimo el 38,6 % aproximadamente, está constituido por volátiles. La oxidación con  $\text{KMnO}_4$  (relación en volúmenes 1-4, muestra-oxidante) reduce el COT a 2345 ppm. Si ahora esta muestra es purgada durante 3 horas con aire, el COT es reducido a 2044 ppm, lo que supone un 12,8 % en volátiles. Esta reducción de casi 1/3 en el contenido en volátiles de la muestra original es interesante por varias razones: porque se reduce de forma importante el olor de los residuos, y porque en el tratamiento fotocatalítico posterior, hay que administrar oxígeno a las muestras purgándolas con aire, por lo que los volátiles son desplazados y liberados a la atmósfera, sin tiempo a que sean degradados previamente.

### 2.b. Adsorción de COT sobre el $\text{MnO}_2$ .

El  $\text{MnO}_2$  ha sido empleado para la eliminación de metales pesados disueltos, dados su carga y gran área superficial. En la oxidación de precursores de trihalometanos en aguas de abasto urbano, se ha observado que la adsorción de dichos precursores sobre el  $\text{MnO}_2$  formado es más importante que la propia oxidación<sup>8</sup>. Durante la reducción del  $\text{KMnO}_4$  y la consecuente formación de  $\text{MnO}_2$ , podría ser posible que parte de las sustancias contaminantes que se encuentren en la disolución se

adsorbieran sobre la superficie del MnO<sub>2</sub>. En este caso, habría que buscar una manera de destruir las sustancias adsorbidas antes de verter el MnO<sub>2</sub>.

Al objeto de determinar si existe una adsorción significativa de contaminantes orgánicos sobre el MnO<sub>2</sub>, a 50 ml de la disolución de residuos se le añadieron 3,1 g de MnO<sub>2</sub> en un recipiente casi totalmente cerrado. El tiempo de contacto fue de 4 horas, y la evolución del carbono orgánico, el carbono inorgánico y el carbono orgánico total se presentan en la siguiente tabla:

Tiempo	Carbono total	Carbono inorgánico	Carbono orgánico total
0 h	1932,3	19,7	1912,6
2 h	1913,6	57,2	1856,4
3 h	1988,1	62,4	1925,7
4 h	1986,2	81,74	1904,46

Como puede observarse el carbono orgánico total oscila en torno a un valor medio de 1899,8 ppm, con variaciones máximas del 3,65 %, lo cual indica que no hay adsorción significativa de contaminantes orgánicos, medidos como COT sobre el MnO<sub>2</sub>.

### 2.c. Tratamiento fotocatalítico.

El tratamiento posterior de estos residuos consistió en una oxidación con luz ultravioleta en tres condiciones distintas: en presencia de TiO<sub>2</sub> (fotocatálisis heterogénea), adición de agua oxigenada (uv-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup> (reacción de FotoFenton). El COT inicial de las muestras era el mismo: 2044 ppm. Los resultados de las tres experiencias se pueden observar en la figura 2.

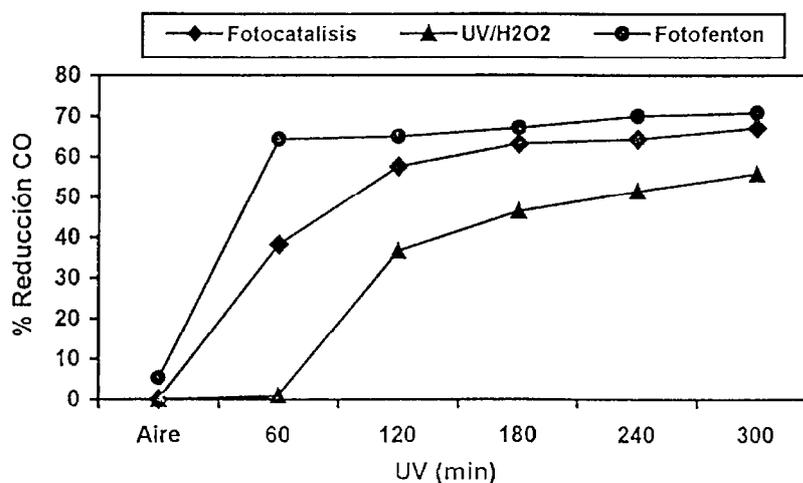


Figura 2. Tratamiento fotocatalítico de residuos de amonio.

Como puede deducirse de la figura, la degradación mediante FotoFenton (70,77 %) fue ligeramente mejor que con fotocatalísis (67,05 %), y esta mejor que con uv-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (55,85 %). Aunque la degradación obtenida con uv-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue la más baja, hay que considerar la ventaja que conlleva el hecho de no tener que filtrar las muestras después de tratadas, como ocurre con el TiO<sub>2</sub> de fotocatalísis, o de tener que precipitar el Fe, como sucede con FotoFenton. Con respecto a FotoFenton puede indicarse que la mayor parte de la reducción del COT se obtiene durante la primera hora, cuestión que debe investigarse más detenidamente, dado que esto permitiría reducir el

tiempo total de tratamiento. Sin embargo, tiene la desventaja de que el color de la disolución final es más intenso que cuando se aplica fotocatalisis, debido a la formación de  $Fe^{3+}$ .

### CONSIDERACIONES ECONÓMICAS.

Las instituciones académicas son generalmente, deficientes en recursos económicos, por lo que el tratamiento adecuado de todos sus residuos, rara vez se realiza. La conveniencia del tratamiento de los propios residuos queda patente en el caso que se expone en este trabajo, cuando se comparan los presupuestos dados por los gestores autorizados de residuos tóxicos y peligrosos, con los costes del tratamiento en la propia universidad.

El presupuesto dado por un gestor autorizado para el tratamiento de 270 l de disolución básica de  $KMnO_4$  fue de 500.000 ptas., con costes de recipientes y transporte, aparte. En nuestros cálculos estimamos que el tratamiento de reducción, realizado en el propio laboratorio empleando otros residuos y considerando los gastos de personal, material básico de laboratorio y equipamiento fotocatalítico puede ascender a un máximo de 200.000 ptas., sin contar el ahorro generado en el tratamiento de los residuos empleados en reducir el  $KMnO_4$  a  $MnO_2$ .

### REFERENCIAS.

1. Ashbrook, P. C. and Reinhardt, P.A. (1985). Hazardous wastes in academia. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 19, No. 12, 1150-1155.
2. Beckman, R.A.; Mildvan. A.S.; Loeb, L.A. On the fidelity of DNA replication: Manganese mutagenesis in vitro. *Biochemistry*, 1985, 24, 5810-5817.
3. Kim, S.M.; Geissen, S.V. and Vogepohl, A. Landfill leachate treatment by a photassisted Fenton reaction. International Conference on Oxidation Technologies for water and wastewater treatment. 1996, Goslar, Germany.
4. Stoner, G.D.; Shimkin, M.B.; Troxell, M.C. Thompson, T.L.; Terry, L.S. Test for carcinogenicity of metallic compounds by the pulmonary tumor response in Strain A mice. *Cancer Res.*, 1976, 36, 1744-1747.
5. De Méo, M.; Laget, M.; Castegnaro, M.; Duménil, G. Genotoxic activity of potassium permanganate in acidic solutions. *Mutat. Res.* 1991, 260, 295-306.
6. Destruction of hazardous chemicals in the laboratory. Lunn, G. and Sansone E. Editor: John Wiley & Sons, INC. Second Edition, 1994, pag. 373-374.
7. Water Analysis. W. Fresenius; K.E. Quentin and W. Schneider (Eds.) Springer-Verlag, 1988.
8. Colthurst, J.M. and Singer, Ph. C. (1982). Removing Trihalomethane Precursors by Permanganate Oxidation and Manganese dioxide adsorption. *Journal A.W.W.A.*, Feb., 78-73.