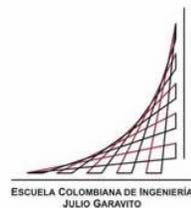


Maestría en Ingeniería Civil

**Evaluación de la aplicación del proceso Fenton para el
tratamiento de un agua sintética coloreada empleando calamina**

Julieth Alejandra Acero Nitola

Bogotá, D.C., 24 de octubre de 2021



**Evaluación de la aplicación del proceso Fenton para el
tratamiento de un agua sintética coloreada empleando calamina**

**Tesis para optar al título de Magíster en Ingeniería Civil, con
énfasis en Ingeniería Ambiental**

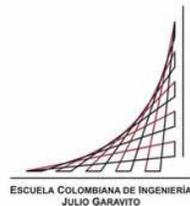
Mg. Amalia Avendaño Sánchez

Directora

PhD Ángela Bermúdez Castañeda

Codirectora

Bogotá, D.C., 24 de octubre de 2021



La tesis de maestría titulada “Evaluación de la aplicación del proceso Fenton para el tratamiento de un agua sintética coloreada empleando calamina”, presentada por Julieth Alejandra Acero Nitola, cumple con los requisitos establecidos para optar al título de Magíster en Ingeniería Civil con énfasis en Ingeniería Ambiental.

Directora de la tesis

Mg. Amalia Avendaño Sánchez

Codirectora de la tesis

PhD Ángela Bermúdez Castañeda

Jurado

Mg. María Carolina Romero Pereira

Jurado

Mg. Sebastián Salazar Henao

Bogotá, D.C., (fecha de aceptación del trabajo por parte del jurado)

Agradecimientos

A Dios por darme la vida y dotarme de sabiduría y fuerzas para culminar esta importante etapa de mi vida profesional, porque sin él nada de esto hubiese sido posible.

A mi familia por apoyarme en cada momento, por sus múltiples palabras de aliento, por acompañarme en cada caída y en cada paso a seguir.

A la ingeniera Amalia Avendaño, por su constante dedicación y su valiosa ayuda durante el desarrollo de todo el proyecto, por todo su tiempo, por escuchar todas mis ideas y por su confianza para permitirme participar de este proyecto de investigación.

A los ingenieros Ángela Bermúdez y Javier Navarro, por el conocimiento aportado al diseño de los experimentos y el tiempo tomado para atender a todas mis dudas e inquietudes que, a su vez, permitiesen finalizar satisfactoriamente esta investigación.

Dedicatoria

Principalmente, dedico este proyecto a Dios, porque es una pequeña manera de retribuir todo lo que él hace por mí.

También dedico este proyecto a toda mi familia y, en general, a todas las personas que han sido una gran motivación y de las cuales aprendo cada día.

Resumen

La implementación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) en el tratamiento de aguas residuales se presenta como una opción altamente competitiva para la mineralización completa y segura de compuestos que, por su naturaleza persistente y recalcitrante, no son susceptibles de degradación por métodos convencionales. Su metodología de aplicación no se basa en un único procedimiento, si no que existe una gran diversidad de técnicas que están disponibles para la oxidación de los contaminantes. Al respecto, Heidari et al. 2018 y de Ali et al. 2013 demuestran la versatilidad y la capacidad de los POAs para trabajar con distintos efluentes y emplear residuos que, generalmente, no son gestionados adecuadamente, pero pueden funcionar eficientemente como catalizadores en los procesos de oxidación.

En este trabajo se evaluó a nivel de laboratorio el Proceso de Oxidación Avanzada Fenton, para el tratamiento de un agua coloreada con azul de metileno. En una primera etapa, se realizaron pruebas experimentales bajo la metodología del sistema Fenton homogéneo, obteniendo una relación óptima de $\text{Fe(II)}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:10 para la degradación de 99,9% del colorante.

En segunda instancia, mediante la aplicación del proceso Fenton heterogéneo con el uso de calamina como catalizador, se reportó un porcentaje de degradación de 99,8% de azul de metileno, con una concentración óptima de 15 g/L de calamina, 2,94 milimolar de peróxido de hidrógeno, en condiciones de pH 3 y con 6 horas de reacción. De igual forma, se obtuvieron remociones de 86,3% para la Demanda Química de Oxígeno y de 54,8% para Carbono Orgánico Total.

Índice general

Introducción	12
1. Objetivos.....	13
2. Marco Teórico.....	14
2.1 Colorantes sintéticos.....	14
2.1.1 Clasificación de los colorantes sintéticos.	14
2.1.2 Azul de metileno.	16
2.2 Problemática de las aguas coloreadas.....	18
2.3 Métodos de eliminación de colorantes en aguas residuales.....	19
2.3.1 Procesos físicos.....	20
2.3.2 Procesos químicos.....	21
2.3.3 Procesos de degradación biológica.....	21
2.3.4 Procesos de oxidación	22
2.4 Procesos de Oxidación Avanzada	22
2.4.1 Proceso Fenton.....	25
2.4.2 Proceso Fenton Heterogéneo.	31
3. Estudios de aplicación	33
3.1 Estudios de aplicación de POAs para la remoción de azul de metileno	33
4. Proceso de generación de la calamina	36
4.1 Estudios de aplicación de la calamina como catalizador en el Proceso Fenton	38
5. Metodología	40
5.1 Fase 1. Revisión bibliográfica	40
5.2 Fase 2. Reconocimiento del proceso de generación de la calamina	40
5.3 Fase 3. Desarrollo experimental	41
5.3.1 Determinación de la máxima longitud de onda del colorante azul de metileno.....	41
5.3.2 Elaboración de la curva de calibración de azul de metileno	41
5.3.3 Ejecución de los experimentos de Fenton homogéneo	42
5.3.4 Estudio de la cinética de reacción para la degradación del azul de metileno	45
5.3.5 Ejecución de los experimentos de Fenton Heterogéneo.	47
6. Resultados.....	50
6.1 Barridos espectrales del azul de metileno.....	50
6.2 Curva de calibración	52

6.3 Porcentajes de degradación del colorante mediante Fenton homogéneo.	52
6.4 Porcentajes de degradación del colorante mediante Proceso Fenton heterogéneo. ...	54
6.5 Porcentajes de remoción de DQO y COT en Fenton heterogéneo.....	57
6.6 Cinética de reacción	58
6.6.1 Resultados del estudio cinético para el proceso Fenton homogéneo	58
6.6.2 Resultados de la cinética de degradación mediante Fenton heterogéneo.....	60
8. Conclusiones y recomendaciones.....	63
Referencias	64
Anexos	73
A. Cálculos para la preparación de los reactivos.....	73
B. Registro fotográfico	75
C. Datos obtenidos de los experimentos de Fenton homogéneo y heterogéneo.....	79

Índice de Tablas

Tabla 1. Características de algunos tipos de colorantes sintéticos.....	16
Tabla 2. Características del azul de metileno.....	16
Tabla 3. Potencial redox de algunas especies oxidantes	23
Tabla 4. Estudios de degradación de azul de metileno mediante POAs.....	33
Tabla 5. Estudios de degradación de azul de metileno mediante Fenton.....	34
Tabla 6. Estudios realizados con calamina en Procesos de Oxidación Avanzada	38
Tabla 7. Condiciones del procedimiento experimental	42
Tabla 8. Diseño de los experimentos tipo factorial 2^3	44
Tabla 9. Condiciones de operación para experimentos Fenton Heterogéneo	48
Tabla 10. Datos obtenidos del modelo de primer orden	60
Tabla 11. Datos obtenidos del modelo de primer orden para Fenton heterogéneo	62
Tabla 12. Cantidades de reactivos para solución tampón	73
Tabla 13. Volúmenes requeridos de H_2O_2 en los experimentos de Fenton homogéneo...	74
Tabla 14. Concentraciones de $FeSO_4$ asociadas a la relación $FeSO_4/H_2O_2$	75
Tabla 15. Volúmenes de $FeSO_4$ requeridos en experimentos de Fenton homogéneo.	75
Tabla 16. Datos obtenidos de los experimentos de Fenton homogéneo	79
Tabla 17. Datos registrados de experimento Fenton heterogéneo con (5g/L) de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H_2O_2 y pH de 2,97.....	81
Tabla 18. Datos obtenidos de experimento Fenton heterogéneo con 10 g/L de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H_2O_2 y pH de 3,01.	82
Tabla 19. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 15 g/L de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H_2O_2 y pH de 2,99.....	82
Tabla 20. Datos obtenidos de experimento Fenton heterogéneo con 5g/L, 100 mg/L (2,94 mM) de H_2O_2 y pH de 8,83.....	83
Tabla 21. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 10 g/L de calamina, 100 mg/L(2,94mM) de H_2O_2 y pH de 8,87.....	84
Tabla 22. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 15 g/L de calamina, 100 mg/L(2,94mM) de H_2O_2 y pH de 8,81.....	84
Tabla 23. Resultados de DQO y COT de los experimentos de Fenton heterogéneo.....	85

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura química del azul de metileno. (Elmorsi, 2011).....	17
Figura 2. Representación esquemática y clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. (Amor et al., 2019).	24
Figura 3. Puntos de recolección de la calamina. (Pino y Palacino, 2021).....	37
Figura 4. Imagen SEM de calamina de alto carbono. (Pino y Palacino, 2021).	37
Figura 5. Diagrama de metodología de fase 3	41
Figura 6. Barrido para 2 mg/L de azul de metileno.....	50
Figura 7. Barrido espectral para 6 mg/L de azul de metileno	51
Figura 8. Barrido espectral para 10 mg/L de azul de metileno	51
Figura 9. Curva de calibración de azul de metileno.....	52
Figura 10. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2,94mM de H ₂ O ₂ . Experimento 1: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:10]. Experimento 2: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:15] y Experimento 3: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:20].....	53
Figura 11. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2,058 mM de H ₂ O ₂ . Experimento 4: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:10]. Experimento 5: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:15] y Experimento 6: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:20].....	53
Figura 12. Porcentajes de degradación 10 mg/L de azul de metileno con 1,176 mM de H ₂ O ₂ . Experimento 7: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:10]. Experimento 8: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:15] y Experimento 9: Fe ⁺² : H ₂ O ₂ [1:20].....	54
Figura 13. Porcentaje de degradación del colorante en los experimentos con pH de 3....	55
Figura 14. Porcentaje de degradación del colorante en los experimentos con pH de 9....	55
Figura 15. Porcentaje de remoción de DQO para los experimentos con 10 y 15 g/L de calamina	57
Figura 16. Porcentaje de remoción de COT para los experimentos con 10 y 15 g/L de calamina.	57
Figura 17. Comportamiento del modelo de orden cero	58
Figura 18. Comportamiento de modelo de primer orden	59
Figura 19. Comportamiento del modelo de segundo orden.....	59
Figura 20. Comportamiento del modelo de orden cero.	61
Figura 21. Comportamiento del modelo de primer orden.	61
Figura 22. Comportamiento del modelo de segundo orden.....	62
Figura 23. Agua coloreada con 10 mg/L de azul de metileno.....	73
Figura 24. Alícuotas finales de experimentos 1, 2 y 3 con 2,94 mM (100 mg/L) de H ₂ O ₂ . 76	

Figura 25. Alícuotas finales de experimentos 4, 5 y 6 con 2,058 mM (70 mg/L) de H ₂ O ₂ .	76
Figura 26. Alícuotas de experimentos 7, 8 y 9 con 1,176 mM (40 mg/L) de H ₂ O ₂	76
Figura 27. Alícuotas en 20 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H ₂ O ₂	77
Figura 28. Alícuotas en 120 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H ₂ O ₂ . .	77
Figura 29. Alícuotas en 240 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H ₂ O ₂ . .	77
Figura 30. Alícuotas del experimento de Fenton Heterogéneo a pH 3, (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM de H ₂ O ₂ en 360 minutos de reacción.....	78
Figura 31. Alícuotas finales de los experimentos de Fenton heterogéneo a pH 9, (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM de H ₂ O ₂ en 360 minutos de reacción.....	78

Introducción

La eliminación de colorantes sintéticos del medio acuoso se considera uno de los mayores desafíos ambientales debido a su compleja estructura química y baja biodegradabilidad, convirtiéndose en compuestos estables difíciles de remover por métodos convencionales. Si bien, son una materia prima de gran aplicabilidad en el campo industrial, su introducción en el medio receptor conlleva serios problemas para el ecosistema, el recurso hídrico y la salud humana. Por lo anterior, es pertinente encontrar métodos eficientes de que permitan la degradación y eliminación segura de estos compuestos. A través de la presente investigación, se pretende evaluar el Proceso de Oxidación Avanzada Fenton para la remoción del colorante azul de metileno de una solución sintética, empleando calamina, un subproducto de la industria del acero.

En el primer capítulo se plantean el objetivo general y los objetivos específicos para este estudio. En la segunda sección, se expone la problemática causada por la presencia de colorantes en el agua residual. En el tercer apartado, se presenta una definición de los colorantes sintéticos y se realiza una descripción de los métodos más utilizados para la remoción de estos compuestos. De igual forma, se conceptualizan los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y se realiza una revisión de algunos casos de aplicación de estas tecnologías para la degradación del colorante azul de metileno. Posteriormente en el siguiente capítulo, se realiza una descripción de los procesos de generación de la cascarilla de laminación obtenida de una empresa que procesa el acero para la producción de alambre y alambrón.

En el sexto apartado, se encuentra el desarrollo metodológico para esta investigación, el cual está estructurado por fases, desde la revisión bibliográfica hasta el planteamiento de los diseños experimentales. Posteriormente, en el séptimo capítulo se muestran los resultados y el análisis de los experimentos. Finalmente, las conclusiones y recomendaciones se presentan en el capítulo final.

1. Objetivos

Objetivo general:

Evaluar la aplicación del proceso Fenton para el tratamiento de un agua sintética coloreada empleando calamina proveniente de procesos de transformación de acero.

Objetivos específicos:

- Realizar una revisión bibliográfica sobre el método Fenton y la aplicabilidad de la calamina para la degradación de constituyentes orgánicos en aguas residuales.
- Describir los procesos de generación de la calamina obtenida de una empresa que procesa el acero para la producción de alambre y alambón.
- Determinar el porcentaje de remoción de la concentración del colorante azul de metileno para la muestra de agua tratada mediante los procesos Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo utilizando calamina.
- Seleccionar la mejor alternativa para el tratamiento de un agua sintética coloreada mediante el proceso Fenton a través de pruebas experimentales.

2. Marco Teórico

2.1 Colorantes sintéticos

La Asociación Ecológica y Toxicológica de Tintes y Pigmentos Orgánicos (ETAD, por sus siglas en inglés) define a los colorantes como:

Sustancias orgánicas de color intenso o únicamente fluorescentes, que imparten color a un sustrato por absorción selectiva de luz. Pasan por un proceso de aplicación que, al menos temporalmente, destruye cualquier estructura cristalina por absorción, solución y retención mecánica, o por enlaces químicos iónicos o covalentes. Los colorantes sintéticos se derivan de compuestos orgánicos o inorgánicos. Su asignación sintética se debe a la estructura química del grupo cromóforo particular. Están hechos principalmente de anilina o cromo (Vasudeban et al., 2019). De acuerdo con Rai et al. (2005), estas sustancias presentan propiedades únicas como su alta solidez en medio húmedo, generación de tonos brillantes en las superficies, relativo bajo costo de producción y buena solubilidad; al adherirse a las fibras, presentan resistencia a la luz solar, al contacto con el agua y al ataque de una variedad de compuestos químicos.

2.1.1 Clasificación de los colorantes sintéticos.

Los colorantes sintéticos se pueden clasificar en función de su estructura química, su aplicación y su carga eléctrica.

- Según su estructura química

De acuerdo con Benkhaya et al. 2020, los colorantes pueden clasificarse según su estructura química, la cual representa uno o varios grupos de átomos denominados cromóforos. portadores del color. Dentro de las estructuras químicas más comunes se pueden mencionar los grupos: nitro, azo, nitroso, sulfuroso, antraquinona y ftalocianina (Ahmed et al. 2012).

En la base de datos *Colour Index International* se encuentran enumerados alrededor de 8000 tintes sintéticos, los cuales están clasificados según su estructura química, aplicación

y color (Benkhaya et al. 2020). Mediante la asignación de un nombre genérico y número de constitución de color, permite que el colorante o pigmento pueda ser identificado de manera exclusiva, evitando duplicidades.

- Según su carga

De acuerdo con Alamo et al., (2018) los colorantes o tintes se pueden clasificar en aniónicos, catiónicos y no iónicos. Los colorantes catiónicos son una categoría de tintes básicos, mientras que los aniónicos se conocen como tintes dispersos y se componen de tintes ácidos, así como tintes directos y reactivos.

Los colorantes catiónicos son solubles en agua, con carga positiva y alta visibilidad del color. Por su parte, los colorantes aniónicos tienen una carga negativa y se diferencian de los colorantes catiónicos en cuanto a la solubilidad en agua, pues requieren un medio ácido o básico para que los grupos carboxilo y sulfonato puedan solubilizarse en medio acuoso y realizar el teñido. De igual forma, presentan alta afinidad por la fibra celulósica y se adhieren fácilmente a la lana, seda y determinadas fibras de poliamida con las cuales forma enlaces iónicos (Bayode, 2016).

- Según su aplicación

Los colorantes sintéticos se pueden clasificar de acuerdo con su forma de aplicación. De los distintos tipos que se presentan en la Tabla 1, varios presentan la estructura química azoica, cuyo enlace (N=N) es el responsable del color. No obstante, para Popli et al. (2013), la ruptura de este enlace da lugar a la generación de aminas aromáticas con potencial mutagénico y carcinogénico. Por otra parte, los tintes a base de antraquinona como los reactivos y dispersos son más resistentes a la degradación y conservan el color durante mucho tiempo en los efluentes (Singh y Kamaljit, 2011). Es por esto, que presenten mayor dificultad para eliminarlos mediante procesos de separación convencionales.

La inclusión de iones metálicos en una molécula de tinte proporciona mejores características para la coloración. Sin embargo, como se evidencia en la Tabla 1, muchos son iones de metales pesados altamente solubles en el agua que provocan graves implicaciones toxicológicas para el medio ambiente.

Tabla 1. Características de algunos tipos de colorantes sintéticos

Clase de colorante según su aplicación	Naturaleza	Metales típicos encontrados	Tipos de estructura química
Directo	Aniónico	Cobre	Azo y estilbeno
Reactivo	Aniónico	Cobre, níquel y arsénico	Antraquinona, formazán
Ácido	Anión	Cobre, cromo y cobalto	Antraquinona, xanteno, azo
Premetalizados	-	Cobre, cromo y cobalto	
Mordante	-	Cromo	azo
Disperso	Catión		Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro
Sulfuroso	Alcalino		

Fuente: Elaboración propia con datos de Bae et al. (2006)

2.1.2 Azul de metileno.

El azul de metileno (AM) es un colorante catiónico de gran aplicabilidad en la industria textil dada su estabilidad en distintos sustratos, su bajo costo y fácil obtención. Generalmente se utiliza para teñir lana, algodón y seda. No obstante, también es ampliamente usado en el campo de la medicina, como antiséptico tópico y en el área de la investigación para la tinción en microscopia. Fue sintetizado originalmente en el año 1876 como un tinte a base de anilina para la industria textil (Berneth, 2008). En la Tabla 2 se muestran algunas características físicas y químicas del colorante azul de metileno.

Tabla 2. Características del azul de metileno.

Característica	Descripción
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-; Cloruro de fenazationio; Cloruro de tetrametiltionina
Formula química	$C_{16} H_{18} ClN_3 S$
Peso molecular	319,85 g/mol

Característica	Descripción
Valor de pH	3-4,5 (solución acuosa al 1% a 25°C)
Color	Azul verdoso oscuro con brillo
Clase	Tiazina
Punto de fusión	100°C

Fuente: Elaboración propia con datos de Zambrano y Navarro (2019).

El carácter catiónico de su molécula corresponde a las cargas positivas del nitrógeno como se observa en la Figura 1. El azul de metileno pertenece a un grupo de colorantes conocido como fotosensibilizador, ya que a la luz visible (en el rango de 585-670nm) excita la estructura de fenotiazina a un estado de radical libre o triplete (Graham, 1972.) Adicionalmente, este colorante en solución en estado triplete pasa a electrones oxígeno diatómico permitiendo la formación de radicales superóxidos, una molécula biológicamente dañina capaz de oxidar ADN, polisacáridos y lípidos directamente o por generación secundaria de otros radicales (Zambrano y Navarro, 2019).

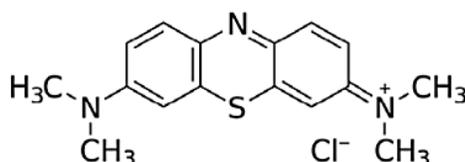


Figura 1. Estructura química del azul de metileno. (Elmorsi, 2011).

De acuerdo con Cohen y Smetzer (2016), el azul de metileno es poco biodegradable y muy tóxico con características cancerígenas y mutagénicas. En caso de ingestión, puede causar irritación en el tracto gastrointestinal con síntomas de náuseas, vómitos y diarrea. Mientras que por inhalación puede generar metahemoglobinemia, cianosis, convulsiones, taquicardia y disnea (Clifton y Leikin, 2003).

Para Huang et al. (2018), la presencia del azul de metileno en el agua natural puede cambiar la transmisión de la luz y afectar la calidad del agua. Adicionalmente, es particularmente resistente a los tratamientos convencionales. En consecuencia, es pertinente eliminar de

forma segura este colorante del medio acuoso, puesto que además de deteriorar la calidad del agua, puede afectar significativamente el ecosistema y la salud humana. Hasta ahora, técnicas como fotoelectrocatalisis (Li et al., 2011), la biodegradación (Ma et al., 2011) y la adsorción física (Fu et al., 2015) han sido las más empleadas para la eliminación de este colorante.

2.2 Problemática de las aguas coloreadas

Las aguas residuales coloreadas son un remanente de gran magnitud en el ámbito industrial. Aunque varía su procedencia, en su mayoría, este tipo de efluentes proviene de la industria textil, a la cual se le atribuye un 20% de la contaminación industrial de acuerdo con un informe presentado por el Banco Mundial en el año 2014. Lo anterior, debido a los altos volúmenes de agua utilizados en su ciclo de producción, así como la inclusión de compuestos de baja biodegradabilidad y alta solubilidad, como los colorantes sintéticos, de los cuales se estima que entre un 10 a un 15% son liberados al medio ambiente, durante el proceso de teñido (Shaikh et al., 2016).

Independientemente de su procedencia, las aguas residuales coloreadas se caracterizan por presentar una alta concentración de DQO y DBO; en algunos casos también se pueden encontrar metales tóxicos como cadmio, plomo y cobre (Velusamy et al., 2021). De este modo, el problema relacionado con la descarga de aguas residuales coloreadas radica en dos aspectos. El primero tiene que ver con una propiedad organoléptica del agua, dado el cambio en la coloración del medio acuoso receptor, lo cual afecta el ámbito estético. Al respecto, Robinson et al. (2001) indica que la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga pueden llegar a suprimir los procesos fotosintéticos sobre los cuerpos de agua, alterando así la actividad biológica y la capacidad de oxigenación, incluso en concentraciones tan bajas como de 1 ppm de colorante.

El segundo aspecto hace referencia a la naturaleza recalcitrante y a la alta persistencia de los colorantes inmersos en estos efluentes. Por su compleja estructura química, un gran número de colorantes resisten a los tratamientos biológicos (Días et al., 2007). De acuerdo con Ishak (2020) un punto importante relacionado con los colorantes, es que durante su aplicación son sometidos a procesos físicos y químicos, los cuales derivan en la producción de sustratos químicos secundarios desconocidos en las aguas residuales. Este punto atrae

la atención de la comunidad científica, además, porque durante el tratamiento convencional de estos residuos líquidos se desconoce la ruta de degradación de los colorantes y, por tanto, se pueden obviar muchos subproductos tóxicos liberados al medio ambiente. En efecto, la introducción de estos efluentes a las fuentes hídricas implica un riesgo inminente para el ecosistema.

Los efectos contaminantes de estos compuestos se reflejan en la acumulación en sedimentos, en peces y en otras formas de vida acuática. Se ha evidenciado, por ejemplo, que la biotransformación de los colorantes azoicos causada por bacterias a través de la enzima azoreductasa, resulta en la liberación al ambiente de aminas aromáticas (AA) altamente dañinas, las cuales son absorbidas por los organismos biológicos a través de la piel (Stolz, 2001). De igual forma, el estudio de Bafana et al. (2011) indica que los seres humanos también están expuestos a los efectos de las AA debido a que los colorantes azoicos presentes en productos alimenticios se metabolizan por la microbiota intestinal. Para Platzek (2010), estos efectos están asociados principalmente con las propiedades carcinógenas y mutagénicas de estos productos de degradación.

A pesar del riesgo biológico que suponen las aminas aromáticas, no existen métodos fiables, rápidos y reproducibles para la determinación de estos compuestos (Garrigós, 2003).

2.3 Métodos de eliminación de colorantes en aguas residuales

Hasta finales del siglo XX, el tratamiento para eliminación de color se limitaba a la aplicación del proceso preliminar de purificación del agua, a través de equalización y sedimentación (Robinson et al., 2001). A medida que se establecieron los estándares permisibles para vertimientos, nuevas investigaciones emergieron y se consolidaron en alternativas con el fin de dar cumplimiento a la normatividad. Aun así, en la actualidad, solamente algunos métodos se están aplicando por las industrias debido a los altos costos de los reactivos, el tiempo requerido, el reciclaje, etc.

Según Kansedo et al. (2018), la coagulación, la adsorción, la filtración por membranas, los procesos biológicos, la microextracción y los métodos electroquímicos son algunas de las técnicas utilizadas para la eliminación de colorantes en el agua residual. De igual forma, la

aplicación de cada una de estas alternativas depende del tipo de colorante y la disponibilidad de recursos económicos.

2.3.1 Procesos físicos.

Se considera que son métodos sencillos que emplean el mecanismo de transferencia de masa para efectuar la eliminación de contaminantes. Pueden destacarse dentro de este grupo: la adsorción, la filtración, intercambio iónico, nanofiltración o ultrafiltración y ósmosis inversa. Por su simplicidad y poco consumo de químicos, estos métodos son comúnmente empleados (Kansedo et al., 2018).

Adsorción: este proceso implica la transferencia de colorantes orgánicos solubles de las aguas residuales a la superficie del adsorbente, que es un material sólido y altamente poroso. Los principales factores que influyen en la adsorción de color son: interacción entre tinte y adsorbente, área de superficie y tamaño de partícula del adsorbente, pH, temperatura y tiempo de duración del contacto (Xing et al., 2021). Según Rita (2012) es uno de los tratamientos más utilizados en la industria textil debido al bajo costo que representa para la decoloración de este tipo de efluentes.

Dada su área superficial, el carbón activado es el material más utilizado como adsorbente; tiene una alta capacidad de eliminación de color, ya que puede retener moléculas grandes, polares y cargadas negativamente (Puzyn y Mostrag 2012, p 73). Sin embargo, presenta algunas desventajas como su alto costo, la imposibilidad de regenerarse y la ineficiencia contra los colorantes dispersos (Babel y Kurniawan 2003).

Otros materiales estudiados como adsorbentes provenientes de la agricultura como cáscara de arroz, caña de azúcar, bagazo y residuos industriales como cenizas de carbón, turba, arcilla, aserrín de madera y desechos lignocelulósicos han mostrado una capacidad de eliminación del 40-90% de tintes básicos y del 40% para colorantes directos (Kumar et al., 2020).

Filtración por membrana: esta tecnología de tratamiento permite la eliminación de color y de la DQO de las aguas residuales (Zheng et al., 2013). Para efectuar el tratamiento, el efluente debe pasar a través de una membrana semipermeable que retiene los contaminantes más grandes que el diámetro de los poros y genera un efluente purificado y

un concentrado con las impurezas orgánicas (Robinson et al., 2001). Según Mosbah et al. (2019) los sistemas de filtración pueden clasificarse de acuerdo con el tamaño de los poros de las membranas en: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa. Estos dos últimos sistemas mencionados, resultan ser los más adecuados para la retención parcial de color y de pequeñas moléculas orgánicas. No obstante, se requieren grandes inversiones (Van der Bruggen et al., 2003).

2.3.2 Procesos químicos

Coagulación: la coagulación es un procedimiento común utilizado para el tratamiento de efluente de teñido, dada su facilidad de operación y capacidad de manejar grandes concentraciones. A pesar de ello, el alto consumo de coagulantes (sales de hierro y aluminio) y la generación de lodos, minimizan la inversión en esta técnica (Vera et al., 2004).

Una tecnología alterna utilizada en el tratamiento de aguas coloreadas consiste en la electrocoagulación, un tratamiento electroquímico que involucra reacciones electrolíticas, coagulación y adsorción de contaminantes sobre los coagulantes para, finalmente, removerlos por sedimentación (Cañizares et al., 2005). Parámetros como el pH, la concentración de colorante, la intensidad de corriente y también el diseño del reactor influyen en la eficiencia de este método (Hernández et al., 2011).

2.3.3 Procesos de degradación biológica.

La aplicación de métodos biológicos busca la conversión de los contaminantes en especies más simples e inofensivas por parte de distintos microorganismos. De acuerdo con Banat et al. (1997), estos procesos se clasifican en tres categorías: aeróbicos, anaeróbicos y mixtos (anaeróbicos/ aeróbicos). A pesar de que el rendimiento de eliminación de color de las aguas residuales puede variar con respecto al sistema de tratamiento y al tipo de colorante, se ha comprobado que la combinación de procesos anaeróbicos y procesos aeróbicos resultan satisfactorios, alcanzando una decoloración hasta de un 70% en la etapa anaeróbica; aun así, son requeridos largos periodos de retención hidráulica (Antoni et al., 2017).

Aunque Arulazhagan (2016), Levin et al. (2010) y Saratale et al. (2009) afirman que los métodos biológicos tienen un enfoque oportuno para el tratamiento de aguas coloreadas, dada su facilidad de aplicación, compatibilidad con el medio ambiente, bajo costo y mineralización completa sin generación de lodo tóxico; Sheng y Chi (1993) han demostrado la ineficiencia de los métodos biológicos para la degradación de colorantes sintéticos debido a la estabilidad y alta resistencia que les confieren los anillos aromáticos de las moléculas del colorante. Además, indican que la toxicidad de los colorantes inhibe el crecimiento de bacterias, lo que imposibilita la remoción en las unidades de tratamiento. Otra limitación que podría desestimar la aplicación de los métodos biológicos para la degradación de colorantes es la generación de productos mutagénicos como las aminas aromáticas (Pinheiro et al., 2004).

2.3.4 Procesos de oxidación

La conversión de contaminantes por agentes oxidantes incluye la aplicación de cloro, ozono, reactivos de Fenton, UV / peróxido, UV / ozono, etc.

Los procesos de oxidación que se basan en la producción de radicales hidroxilos, son alternativas de gran interés debido a la alta capacidad de oxidación de las sustancias recalcitrantes que contienen los efluentes coloreados, reduciendo la toxicidad, el color, la Demanda Química de Oxígeno y, por tanto, mejorando su biodegradabilidad. Pueden emplearse tanto para compuestos solubles como insolubles, e incluso, utilizarse en conjunto con métodos de oxidación biológicos.

Con respecto a la ozonización para el tratamiento de efluentes coloreados, Ahmad et al. (2015) indican que, a pesar de su alta eficacia en la decoloración, esta tecnología puede producir subproductos más tóxicos que las moléculas de los colorantes. Sin embargo, este problema podría eliminarse con la adición de catalizadores, consiguiendo que la mineralización genere compuestos más seguros (Mahmoodi, 2011).

2.4 Procesos de Oxidación Avanzada

Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se

diferencian entre sí, por la forma en la que generan dicho radical. Glaze et al. (1987) establecieron el concepto por primera vez, definiendo los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) como procesos que involucran la generación y uso del radical hidroxilo, una poderosa especie transitoria, para producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (De la Cruz, 2013). Este radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Domènech et al., 2003).

Después del Flúor, el radical ($\bullet\text{OH}$), es el segundo agente oxidante con una energía de activación de 2.80 V (Tabla 3). Esta característica le confiere gran reactividad y baja selectividad, permitiendo su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos y, finalmente, conduciendo a la mineralización del contaminante, es decir, a su transformación en dióxido de carbono, agua, así como iones orgánicos (Nichela, 2012).

Tabla 3. Potencial redox de algunas especies oxidantes

Especie	Energía de activación (V) a 25°C
Flúor	3.03
Radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Cloro	1.36

Fuente: Beltrán et al., (1999).

Los POAs usualmente operan a presión y temperatura ambiente. De acuerdo con Castellar y Osorio (2012) estos procesos pueden ser clasificados de acuerdo con la fase de la reacción homogénea o heterogénea, o dependiendo del método usado para generar el radical hidroxilo (químico, electroquímico, fotoquímico, sonoquímico o técnicas radiolíticas).

La

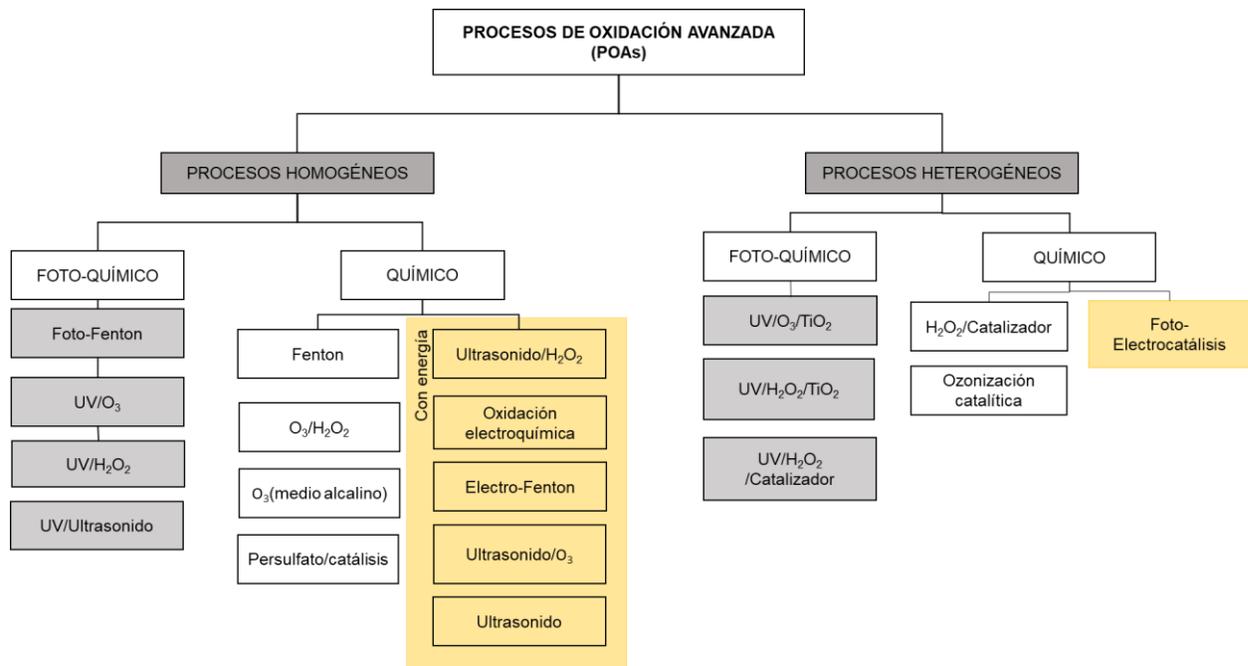


Figura 2 muestra los diferentes procesos que se derivan de las técnicas de oxidación avanzada, siendo evidente su versatilidad. Cada uno de estos procesos ofrece diferentes formas para la generación de los radicales hidroxilo.

Para Bauer y Fallman (1997), las principales desventajas de los POAs son los costos operativos por su alto aporte de energía (particularmente para radiación UV) y los altos precios de los reactivos (H_2O_2 , O_3). En efecto, solamente las aguas residuales con concentraciones relativamente bajas de DQO (<5000 mg/L) pueden ser económicamente tratadas con estas tecnologías (Andreozzi et al., 1999). En la literatura, se registra gran cantidad de publicaciones relacionadas con el uso de los POAs para el tratamiento de las aguas residuales. En este sentido, las investigaciones se orientan al tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes en aguas de origen textil, farmacéutico, papelerero, etc. Al respecto, un estudio de Chau et al. (2020) encontró que los procesos electroquímicos resultan satisfactorios para el tratamiento de contaminantes emergentes como los productos de cuidado personal (PPCs, por sus siglas en inglés); por su parte, los POAs basados en ozonización destruyen sustancias como las aminas (Shah et al., 2013). De acuerdo con Pliego (2012), los POAs que se basan en la utilización de energía solar, o radiación ultravioleta demuestran eficiencia para la inactivación de patógenos resistentes a los antibióticos, gracias a la alta reactividad del radical hidroxilo para su degradación.

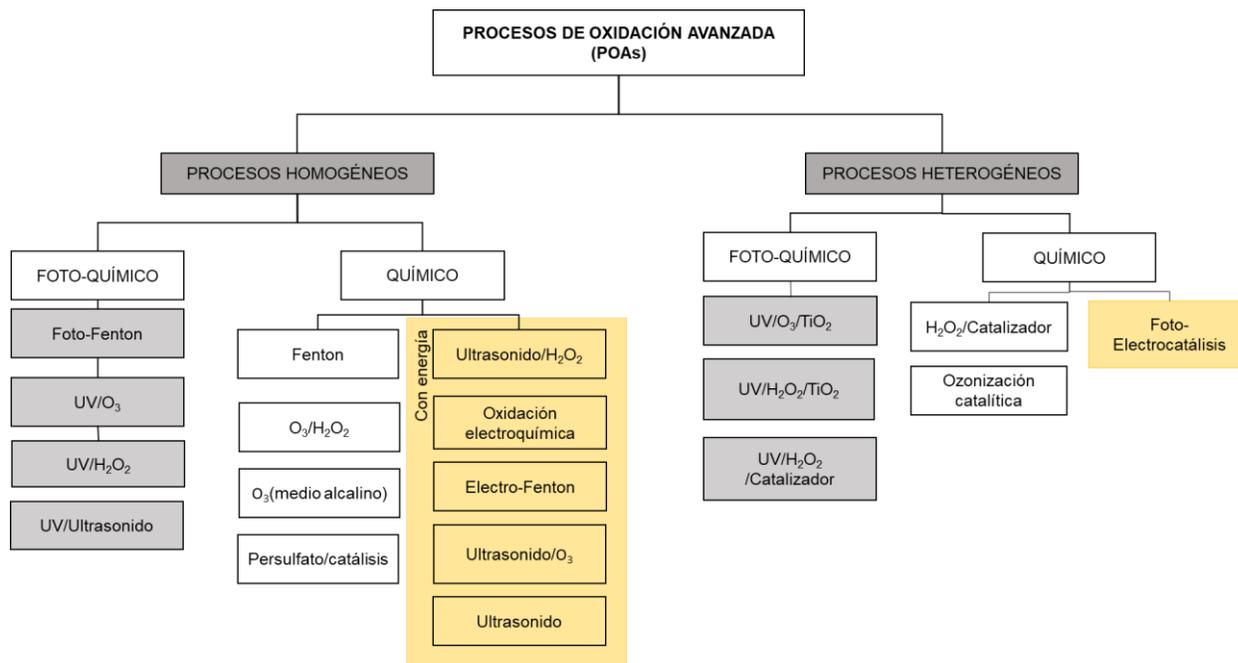


Figura 2. Representación esquemática y clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. (Adaptada de Amor et al., 2019).

2.4.1 Proceso Fenton

La reacción de Fenton fue propuesta en 1894 por H.J.H Fenton, quien descubrió que el peróxido de hidrógeno podía ser activado por sales ferrosas (Fe^{+2}) para oxidar el ácido tartárico (Babuponnusami & Muthukumar, 2013). Para el año 1932, el mecanismo del radical hidroxilo emergió por primera vez gracias a Haber y Willstatter, quienes revelaron el papel de los radicales libres en el sistema de reacción, cuya esencia se basa en la generación de iones hidroxilo mediante la reacción en cadena entre el hierro y el peróxido de hidrógeno (Liu et al, 2018).

Posteriormente, en la década de 1960 este método logró su aplicación como proceso oxidante para destruir compuestos orgánicos tóxicos *in situ*. Actualmente, se reconoce la combinación de peróxido de hidrógeno y $Fe(II)$ como la reacción de Fenton y de manera alternativa como reacción tipo-Fenton o *Fenton-like* cuando el hierro en forma férrica $Fe(III)$ cataliza la reacción (Solís et al, 2014). Para el tratamiento de las aguas residuales, el proceso Fenton ha sido ampliamente utilizado mediante oxidación radical debido al alto poder oxidante del ion hidroxilo $\bullet OH$, permitiendo la remoción de compuestos químicos

recalcitrantes y microcontaminantes, así como la reducción de la toxicidad y el aumento de la biodegradabilidad del agua tratada (Pérez, 2020; Chamarro, 2001).

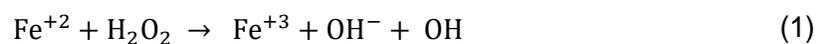
De acuerdo con Imlay (2008), el proceso Fenton tiene importancia biológica porque la alteración de la concentración intracelular causada por el hierro y peróxido de hidrógeno puede aumentar la formación intracelular de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$, que provocan daños en las células y el ADN de muchos organismos vivos. En los últimos años, estudios han confirmado la inactivación de varias bacterias como *Escherichia coli*, *Salmonella sp.* y *Enterococcus sp.*, con excelentes resultados (Spuhler et al., 2010).

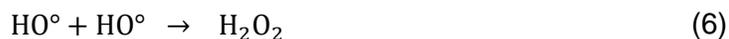
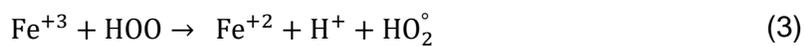
Una de las principales ventajas del tratamiento Fenton es que no requiere aporte de energía, debido a que el peróxido de hidrógeno es reactivo en condiciones ambientales de presión y temperatura. Además, requiere periodos cortos de reacción y usa reactivos fáciles de manejar (Levchuk et al., 2014). No obstante, según Hussain et al., (2021) dentro de las limitaciones que aminoran la aplicación de estas técnicas se encuentran el rango limitado de pH (2,5-3,5), la pérdida de hierro (catalizador), la dificultad para recuperar este catalizador y la formación de lodo que se genera en el postratamiento.

En el proceso Fenton, la oxidación de los compuestos puede conseguirse tanto en fase homogénea, como en catálisis heterogénea. A diferencia del proceso homogéneo, el tratamiento en fase heterogénea utiliza catalizadores sólidos, los cuales contienen el metal anclado a su superficie para la descomposición del peróxido de hidrógeno, en lugar de las sales metálicas utilizadas comúnmente en el proceso homogéneo.

2.4.1.1 Mecanismo de reacción

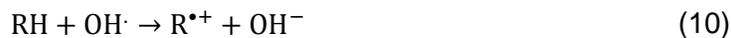
La formación del radical hidroxilo en el proceso Fenton se concibe mediante la reacción entre el ion ferroso (catalizador) y el peróxido de hidrógeno (oxidante) en medio ácido (Ecuación (1) (Clemente et al., 2014). Esta reacción tiene lugar de forma espontánea y en ausencia de luz. El mecanismo que describe la reacción de Fenton incluye principalmente las reacciones (1)-(7) (Fentona et al., 2009).





De acuerdo con la primera ecuación, el hierro se oxida a su forma férrica. Estos iones férricos resultantes pueden así mismo reaccionar con peróxido de hidrógeno y formar de nuevo ion Fe^{+2} (Ecuación (2)). Este segundo proceso se denomina *Fenton-like* (Gamarra y Toro, 2014). Además de la regeneración de iones ferrosos, son producidos los radicales perhidroxilo HO_2° , que atacan los compuestos oxidables, pero con menor poder de oxidación en comparación con los radicales hidroxilo (Domenech et al., 2004).

Los principales mecanismos de reacción del ion hidroxilo que se llevan a cabo son: abstracción de hidrógeno (Ecuación (8)), adición a la estructura del contaminante (Ecuación (9)) o transferencia de carga (Ecuación (10)) (Clemente et al., 2014). El tipo de ruta depende de los grupos funcionales de las moléculas presentes en el agua. De acuerdo con Sievers (2011), el caso de la transferencia de electrones es favorable cuando los potenciales sitios para la adición del radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$ están ocupados por halógenos. La abstracción de hidrógeno es el mecanismo de degradación que más a menudo se observa, demostrando la generación de radicales orgánicos ($\bullet\text{R}$), los cuales pueden seguir oxidándose en presencia de peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular. Como resultado se generan radicales hidroxilo o radicales perhidroxilo respectivamente. Esta serie de reacciones conducen a la mineralización de los compuestos orgánicos RH (Tobón y Peñaloza, 2014).

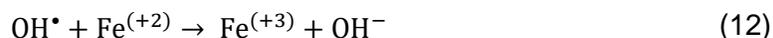


El mecanismo global resulta de carácter catalítico. En este sentido, es importante la regeneración de la especie ferrosa en el ciclo de reacción debido a que la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización aumentan cuando se parte de (Fe^{+2}). No obstante, la obtención del ion ferroso a partir del ion férrico ocurre lentamente y, es por esto, que se considera la etapa limitante del proceso Fenton (García, 2016). De igual forma, el grado de mineralización del proceso Fenton depende también del pH, de la temperatura y de las concentraciones del catalizador y del peróxido de hidrógeno (Pontes et al., 2010).

En el proceso Fenton es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida. Sin embargo, un exceso de H_2O_2 puede consumir los radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ como se indica en la Ecuación (11).



Así mismo, mientras más alta es la cantidad de Fe^{+2} se favorece la formación de radicales. Sin embargo, un exceso de hierro puede consumir los radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ como se muestra en la Ecuación (12) (Pignatello, et al., 2006).



2.4.1.2 Parámetros que influyen en el proceso Fenton

La reacción de Fenton está determinada entre otros factores, por la concentración del agente oxidante y del catalizador, la temperatura, el pH y tiempo de reacción. De igual forma, la eficiencia del proceso depende de la naturaleza del contaminante a degradar y de la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos en el agua.

pH

El proceso Fenton depende en gran medida de la concentración de iones hidrógeno presentes en la disolución. Es por esto que, el pH se convierte en una de las principales limitantes en este método. Su efecto está relacionado con el estado de oxidación en el que se puedan encontrar el catalizador y el agente oxidante; lo que, a su vez, influye en la generación de radicales hidroxilos. Estudios como el de Barbusinski y Majewskis, (2003) han demostrado que el empleo de un pH cercano a 3 favorece la reacción de oxidación,

puesto que aumenta la estabilidad de los iones de hierro y de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, cuando se emplean soluciones con pH demasiado bajos, el peróxido de hidrógeno se disuelve en presencia de altas concentraciones de iones H^+ para formar ion de oxonio ($H_3O_2^+$). Estos iones hacen que el peróxido de hidrógeno sea más estable y reducen su reactividad con los iones ferrosos (Kavitha y Palanivelu, 2005).

De manera similar, Parsons (2004) indica que la actividad del reactivo Fenton se atenúa a pH alto debido a la presencia de oxohidroxidos de hierro relativamente inactivos y a la formación de precipitado de hidróxido férrico, lo cual genera menos radicales hidroxilo por la disminución de iones de hierro en forma libre.

Tiempo de reacción

Es un factor de gran importancia para efectuar una completa mineralización y oxidación de los contaminantes. En general, para el sistema Fenton se han reportado periodos de reacción en un rango entre 30 y 180 minutos (Khodadadi et al., 2020).

De acuerdo con Sánchez (2015), el tiempo de reacción está condicionado por el objetivo de oxidación que se pretenda alcanzar en el esquema general del tratamiento del agua residual. En este sentido, los tiempos adecuados pueden establecerse a partir de la etapa en la cual será aplicado el proceso de oxidación; es decir, si el proceso de oxidación tiene lugar antes o después de tratamiento biológico, o como etapa final que exige unos límites de vertido muy restrictivos.

Por otra parte, las condiciones de operación y la metodología de aplicación de los reactivos del proceso Fenton también determinan el tiempo requerido para la oxidación. En el caso de aplicarse una dosificación intermitente, se prolongaría el periodo de reacción (Sánchez 2015).

Temperatura

La temperatura afecta la cinética de las reacciones y, por tanto, juega un papel importante en la velocidad de degradación de los contaminantes en el sistema Fenton. Se ha reportado que altas temperaturas (30-45°C) inciden de manera apropiada en la oxidación de algunos

compuestos orgánicos. Al respecto, el estudio de degradación realizado por (Wang., et al 2013) asegura que existen dos razones que dan respuesta a este fenómeno; la primera indica que el peróxido de hidrógeno se descompone más rápidamente generando más cantidad de iones hidroxilo y, por otra parte, se concluye que una alta temperatura proporciona mayor energía para que las moléculas del reactivo superen la energía de activación por reacción.

Tipo de contaminante

La naturaleza del contaminante es de especial interés en el rendimiento del proceso, pues el carácter recalcitrante de una sustancia puede ser indicativo de la necesidad de una mayor cantidad de oxidante, la cual debe incrementarse si dicho contaminante está presente en altos niveles. Frente a esto, el estudio realizado por Hong *et al.*, (2007) indica que cuanto mayor es la cantidad inicial de contaminantes, se generará una mayor cantidad de intermediarios, los cuales reaccionarían con radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$, oxidándose y dejando un menor número de $\bullet\text{OH}$ disponibles para interactuar con las sustancias de origen.

No todos los compuestos orgánicos reaccionan a la misma velocidad con el radical $\bullet\text{OH}$, pues la reactividad del sistema es función de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes. Valores típicos de la velocidad de reacción de los radicales $\bullet\text{OH}$ con la materia orgánica se sitúan entre 10^7 - $10^{10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ (Benítez et al., 2000).

Cabe destacar que, a pesar de que el reactivo Fenton suele ser considerado como un potente agente oxidante, éste no es completamente efectivo para algunas especies químicas como ácidos carboxílicos de cadena corta (ácido málico, acético, etc.) (Bianco et al., 2011). Este aspecto resulta de especial interés, particularmente porque dichas especies, con frecuencia, son subproductos finales de la oxidación de Fenton y disminuyen la eficiencia de la degradación de compuestos como el benceno.

Relación H_2O_2 y Fe

Las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de hierro son parámetros importantes que deben ser optimizados para encontrar la relación $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ más adecuada, que consiga la

máxima eficiencia de eliminación de los contaminantes en la solución. Aunque esta relación varía según el tipo de contaminante, se ha evidenciado que utilizar altas proporciones del reactivo de Fenton no contribuye con una mayor degradación.

Tal es el caso de la degradación por Fenton de la atrazina, un herbicida con baja biodegradabilidad, en donde se evidencia que la fracción oxidativa total no aumenta linealmente con las dosis de peróxido de hidrógeno y de hierro (Chan y Chu, 2003). Lo anterior, tiene lugar por la formación de una especie de hierro intermedia que interfiere con la formación de radicales hidroxilos. Gulkala et al. (2005) también encontraron que mayores cantidades del reactivo de Fenton no conducían a una disminución progresiva de la Demanda Química de Oxígeno de un agua coloreada de la industria textil.

Adicionalmente, esta relación condiciona los costes económicos y los impactos ambientales generados por el alto consumo de reactivos al inicio del proceso, que podrían evitarse, aplicando una óptima dosificación de los reactivos y, por tanto, previniendo las reacciones competitivas indeseables que reducen la eficiencia de degradación (Bellés, 2018).

2.4.2 Proceso Fenton Heterogéneo.

Cuando la generación del radical hidroxilo en medio acuoso se produce a partir de peróxido de hidrógeno mediante catálisis heterogénea, el tratamiento se denomina proceso tipo Fenton heterogéneo, o bien, proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO por sus siglas en inglés).

Los catalizadores empleados en el proceso heterogéneo están constituidos por un sólido poroso sobre el que se introduce o deposita la fase activa que promueve la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, responsables de oxidar la materia orgánica (Alcántara y Rodríguez, 2008). Para facilitar su aplicación, estos catalizadores deben contar con una serie de características especiales. De acuerdo con Nidheesh (2017) deben presentar buena estabilidad física, química y mecánica en condiciones de operación; además de tener alta actividad en un rango amplio de pH y mantenerse a lo largo del tiempo.

2.4.2.1 Catalizadores a base de óxido de hierro

Los materiales a base de hierro se utilizan como catalizadores del proceso Fenton heterogéneo debido a su bajo costo, nivel de toxicidad insignificante, alta actividad catalítica y métodos fáciles de recuperación (Pereira et al., 2012; Fu et al., 2014).

Una de las posibles formas de generación de los radicales hidroxilo a través de este método, consiste en que estos catalizadores inducen la reacción de Fenton homogénea debido a la lixiviación del hierro del material sólido (He et al., 2016). Aun así, es ampliamente aceptado el mecanismo de descomposición catalítica heterogénea del peróxido de hidrógeno, lo cual fue propuesto en 1998 por Lin y Guron mediante el estudio de las reacciones de peróxido de hidrógeno en el catalizador de óxido de hierro sólido (goethita).

Dentro de los estudios con aplicación de óxidos de hierro para la degradación de contaminantes mediante proceso Fenton, puede mencionarse el trabajo realizado por García (2016), sobre la generación de reactivo Fenton mediante 3 soportes diferentes de hierro: la resina Amberlite IR-120, filtro de carbón y un electrodo de disco-anillo rotatorio. Los resultados indican que los tres materiales exhiben características apropiadas para decoloración de Naranja II un colorante azoico bajo un pH de 3. También se obtuvo que existe una pequeña cantidad de hierro desorbida que se pierde durante el proceso de degradación, funcionando, como un proceso Fenton homogéneo.

Una tendencia actual consiste en emplear materiales con especies de hierro reducidas, proporcionando mayor cantidad de radicales hidroxilo e incrementando la velocidad de oxidación de la materia orgánica. Por ejemplo, al combinarse $Fe^{(0)}$ con $Fe^{(+3)}$ se genera un sistema altamente reactivo, derivando en la formación de especies reducidas como $Fe(II)$ para activar el peróxido de hidrógeno. Esta reducción puede ocurrir por transferencia de electrones entre las dos especies de hierro, generando un compuesto con buena interfase metal-óxido (Wang, 2017).

3. Estudios de aplicación

3.1 Estudios de aplicación de POAs para la remoción de azul de metileno

Son varios estudios los que han probado la eficacia de las técnicas de oxidación avanzada para la remoción de azul de metileno en distintas muestras de agua. En la Tabla 4 se compilan los resultados de algunos trabajos realizados utilizando diferentes métodos de oxidación.

Tabla 4. Estudios de degradación de azul de metileno mediante POAs

Método empleado	Descripción del estudio	Hallazgos principales	Remoción de color
Foto Fenton asistido por microondas	Reacción de oxidación con H ₂ O ₂ -Fe (II)- Microondas	La remoción es óptima con un pH de 3. El pico máximo de absorción UV del azul cambia después del tratamiento.	93%

Método empleado	Descripción del estudio	Hallazgos principales	Remoción de color
Ozonización	Reacción de oxidación con gas ozono	Una cinética de reacción de primer orden representa adecuadamente la decoloración	94,6%
Electro-Fenton	Reacción de oxidación utilizando principalmente H_2O_2 - Fe (II) - corriente eléctrica	Una corriente eléctrica de 300 mA es óptima para la eliminación de 100% junto con el sistema de fibra de carbono.	98,8%
Reactivo de Fenton	Reacción de oxidación que utiliza principalmente H_2O_2 -Fe (II)	La reacción de Fenton es endotérmica. La oxidación es potenciada por el aumento de la temperatura.	98,8%
Fenton heterogéneo	Reacción de oxidación mediante catálisis heterogénea con ferroceno	El exceso de iones H^+ en solución resiste la descomposición de H_2O_2 y la generación de OH.	100%
Fotocatálisis	Reacción de oxidación con Diatomita / TiO_2	Los catalizadores soportados por diatomita son más activos que el sistema nano / TiO_2 , acelerando la degradación de AM.	100%

Fuente: Elaboración propia con datos de Giwa et al (2020); Wang et al (2014); Liu et al (2013) y Zuo et al (2014).

De acuerdo con la información recopilada en la Tabla 4, se evidencian altas eficiencias de remoción del colorante azul de metileno a través de diferentes Procesos de Oxidación Avanzada bajo determinadas condiciones de operación. La Tabla 5 reúne las características óptimas de investigaciones para la degradación del colorante azul de metileno mediante procesos Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo.

Tabla 5. Estudios de degradación de azul de metileno mediante Fenton.

Referencia	Método	Condiciones de operación	Remoción de color
Dutta et al. (2001)	Fenton homogéneo	pH: (2.2-2.6) Tiempo: 60 minutos Temperatura:299 K Fe ⁽⁺²⁾ /H ₂ O ₂ : 1:15	98%
Hernández et al. (2009)	Fenton homogéneo	pH: 3 Tiempo: 60 minutos Fe ⁽⁺²⁾ /H ₂ O ₂ : 1:4	95,6%
Nasiruddin et al. (2014)	Fenton homogéneo	pH: 3.5 Tiempo: 60 minutos Fe ⁽⁺²⁾ /H ₂ O ₂ : 1:5	-
Giwa et al. (2020)	Fenton homogéneo	pH: 3 Tiempo: 30 minutos Temperatura:318 K Fe ⁽⁺²⁾ /H ₂ O ₂ : 1:17,5	98.8%
Oladipo 2015	Fenton homogéneo	pH: 3 Tiempo: 30 minutos Temperatura:303 K Fe ⁽⁺²⁾ /H ₂ O ₂ : 1:250	99%
Wang et al. (2014)	Fenton Heterogéneo	pH: 4 Tiempo: 120 minutos Temperatura:303 K Catalizador: Ferroceno Dosis de catalizador: 0,372 g/L H ₂ O ₂ : 2,358 mol/L	99,5%
Singh et al. (2018)	Fenton Heterogéneo	pH: 3 Tiempo: 180 minutos Temperatura:299 K Catalizador: nanopartículas metálicas Dosis de catalizador: 0,15 g/L H ₂ O ₂ : 0,1 mol/L	99,6%
Salem et al. (2000)	Fenton Heterogéneo	pH: 3 Temperatura:303 K Catalizador: iones metálicos soportados en alúmina Dosis de catalizador: 0,5 g/L H ₂ O ₂ : 0,15 mol/L	-

Referencia	Método	Condiciones de operación	Remoción de color
Yang et al. (2015)	Fenton Heterogéneo	pH: 3.5 Temperatura: 299 K Catalizador: magnetita sintetizada Dosis de catalizador: 1,5g/L H ₂ O ₂ : 0,088 mol/L	99,1%

Como se observa en la Tabla 5, a través de los Procesos de Fenton homogéneo y heterogéneo se obtienen altos porcentajes de remoción de color. A su vez, se evidencia que un pH ácido resulta ser el más óptimo debido al incremento en la producción del radical hidroxilo, lo cual es reportado en los estudios de Gamra (2014) y Lunar et al. (2000); así mismo, se encuentra que tiempos de operación alrededor de 60 minutos resultan ser eficientes para la degradación mediante proceso homogéneo, mientras que tiempos mayores son requeridos en el proceso heterogéneo.

4. Proceso de generación de la calamina

En el proceso de elaboración de herramientas de acero y, más específicamente en procesos mecánicos como el trefilado, o térmicos como la operación de temple, se genera una cascarilla, conocida como *calamina*. Este subproducto está compuesto principalmente por *hematita* (Fe₂O₃), *magnetita* (Fe₂O₄) y *wustita* (FeO), además de hierro en forma elemental (Martín, 2012). En procesos térmicos, la formación de la calamina depende de diversos factores como son: la atmósfera del horno, su temperatura y tiempo de empape, el contenido de óxidos de azufre (SO₂) en los gases del horno, la composición química y física del acero y los elementos residuales o aleantes (INVERMEC, 2013). Debido a la tasa de producción de calamina y la variabilidad de su volumen, es pertinente realizar una disposición segura de este material, con el fin de evitar impactos negativos al medio ambiente. De igual forma, aun cuando el acero no se haya sometido a un proceso térmico, la exposición a ciclos de humectación (influenciados por la humedad, la temperatura y la radiación solar), así como la presencia de agentes contaminantes, promueven la formación de óxidos sobre la superficie.

La calamina utilizada en esta investigación proviene de una empresa productora de alambre y alambón, la cual utiliza el proceso de laminación en caliente para la conformación del acero. Para efectuar dicho proceso de laminado, se ejerce una presión del material sometiéndolo a alta temperatura en una cadena de laminación y, de esta forma, se consigue la reducción de la sección transversal a través del proceso de trefilado (Palacino y Pino, 2021). Finalmente, el material se conduce al proceso de decapado con el fin de eliminar impurezas, agentes contaminantes y la película superficial de óxidos (Garza, 2003). De acuerdo con Salazar (2017) la producción de una tonelada de producto laminado en caliente genera entre 20 a 50 kilogramos de calamina.

La generación de la calamina proveniente de la empresa productora de alambre y alambón se deriva de los procesos de trefilado y decapado como se observa en la Figura 3. En esta investigación, se utiliza la cascarilla de laminación de alto carbono que se obtiene al finalizar el proceso de decapado.

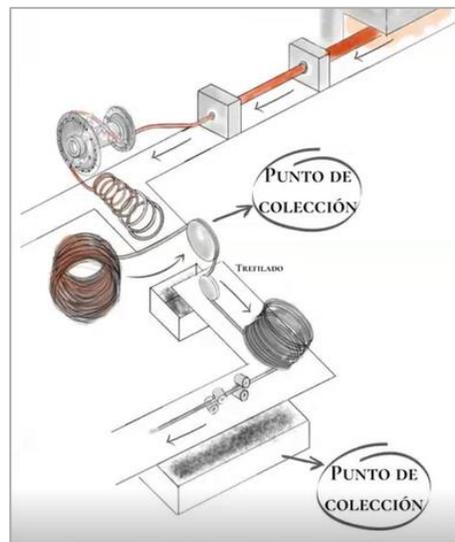


Figura 3. Puntos de recolección de la calamina. (Pino y Palacino, 2021).

La técnica de difracción de rayos X efectuada a la muestra de calamina de alto carbono evidencia la presencia de las fases wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) (Palacino y Pino, 2021). Este hallazgo, resulta de gran importancia en cuanto a las alternativas de reúso de este subproducto, pues por la presencia de compuestos de hierro podría funcionar como sustituto económico en los procesos de tratamiento de aguas

residuales. Particularmente, el ion ferroso producido a partir de FeO en la calamina podría reaccionar con peróxido de hidrógeno y formar el reactivo de Fenton, que tiene fuerte oxidación de compuestos de difícil degradación en medio acuoso.

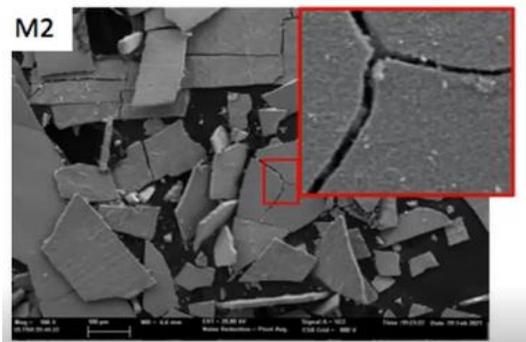


Figura 4. Imagen SEM de calamina de alto carbono. (Pino y Palacino, 2021). De igual forma, el análisis morfológico identifica fracturas en la superficie de las muestras rugosas por el esfuerzo axial, lo cual indica que la superficie ha estado en contacto con el acero. Por su parte, las superficies con forma lisa evidencian el contacto de la superficie con oxígeno (

Figura 4) (Pino y Palacino, 2021).

4.1 Estudios de aplicación de la calamina como catalizador en el Proceso Fenton

Además de funcionar como agregado en morteros para cemento (Tiifekqi et al., 1997), como material de sinterización (Zeng, 2007) y como adsorbente de metales pesados (Shi et al., 2011), la calamina reviste gran interés en Procesos de Oxidación Avanzada como el proceso Fenton, debido a su alto contenido en hierro metálico, que puede sustituir las sales de hierro utilizadas comúnmente en el proceso homogéneo y, por ende, evitar la formación de lodo de hierro. En la Tabla 6 se muestran algunos estudios que han reportado la calamina como catalizador, para la degradación de distintos compuestos mediante los Procesos de Oxidación Avanzada.

Tabla 6. Estudios realizados con calamina en Procesos de Oxidación Avanzada

Método	Contaminante	Condiciones de operación	Hallazgos
Foto-Fenton	Colorante textil (metil-naranja)	Dosis de calamina: 0,01-0,03 g/100 mL Colorante: (0,01-0,10 mM) H ₂ O ₂ : 1-4 mL/100mL	Dosis óptima de calamina: 50 mg/100 mL La velocidad de degradación decrece con el aumento de la concentración del contaminante.
Degradación sonoquímica	Clorofenol	Catalizadores: polvo de hierro y calamina Dosis de calamina: 1 g/L H ₂ O ₂ : 100 mg/L	Ambos descomponen el clorofenol a un pH de 3 en un tiempo de 2 minutos.
Foto-Fenton y fotoferrioxalato	Contaminantes textiles	Dosis de calamina: 0,1-1,13 g/100 mL H ₂ O ₂ : 1-2 mL/100mL	Dosis óptima de calamina para azul de metileno: 0,8 g/100 mL en presencia de luz UV. La velocidad de reacción aumenta al incrementar la concentración de H ₂ O ₂ , pero disminuye al aumentar la concentración del contaminante.
Proceso tipo Fenton	Fenol	Dosis de calamina: (300-1000 mg/L) Concentración de fenol: (47-100 mg/L) H ₂ O ₂ : 0,1M	Conversión de fenol: 94,2%, y COT: 55,6% después de 4 horas de reacción. La cascarilla de laminación muestra buen comportamiento después de 3 ciclos de reacción.

Fuente: Elaboración propia con datos de Urmi et al., (2015), Liang et al., (2007), Islam et al., (2015) y Salazar (2019).

De acuerdo con lo presentado en la Tabla 6, se observa que utilizando determinadas dosis de catalizador calamina y bajo ciertas condiciones de operación se consiguen buenos resultados para la degradación de distintos compuestos mediante los Procesos de Oxidación Avanzada.

5. Metodología

5.1 Fase 1. Revisión bibliográfica

Inicialmente, se realizó una búsqueda exhaustiva de los estudios concernientes con la oxidación de diferentes tipos de contaminantes presentes en aguas sintéticas y aguas residuales a través de los Procesos de Oxidación Avanzada y, a su vez, relacionados con la degradación del colorante azul de metileno, establecido como el compuesto a evaluar en la presente investigación, mediante el proceso de Fenton. Lo anterior, con el fin de reconocer la importancia de estas técnicas de oxidación, determinar los mecanismos de reacción que dan lugar a la degradación de compuestos y establecer las condiciones más apropiadas en los ensayos experimentales de la Fase 3.

De igual forma, se recopilaron los trabajos asociados con la aplicación de la calamina como catalizador en el proceso Fenton para distintos contaminantes. Para ello, se consultaron diferentes fuentes de información entre bases de datos, artículos de revistas especializadas, tesis de posgrado y libros electrónicos. Posteriormente, para poder analizar adecuadamente la información obtenida, se clasificó la información, teniendo en cuenta aspectos como parámetros de diseño y condiciones de operación de los experimentos, tipo de método utilizado, porcentajes de remoción, tipo de contaminantes, entre otros.

5.2 Fase 2. Reconocimiento del proceso de generación de la calamina

Para determinar las etapas del ciclo de producción del acero y los procesos que dan lugar a la generación de la cascarilla de laminación proveniente de la empresa procesadora de acero, se consultó el proyecto de investigación de los estudiantes Pino y Palacino (2021), realizado en el marco de la convocatoria Interna de la Escuela Colombiana de Ingeniería, DII/PRP 121 CI_008_2020.

5.3 Fase 3. Desarrollo experimental

Para el desarrollo de la fase 3 se siguió la secuencia de procedimientos de acuerdo con la Figura 5.

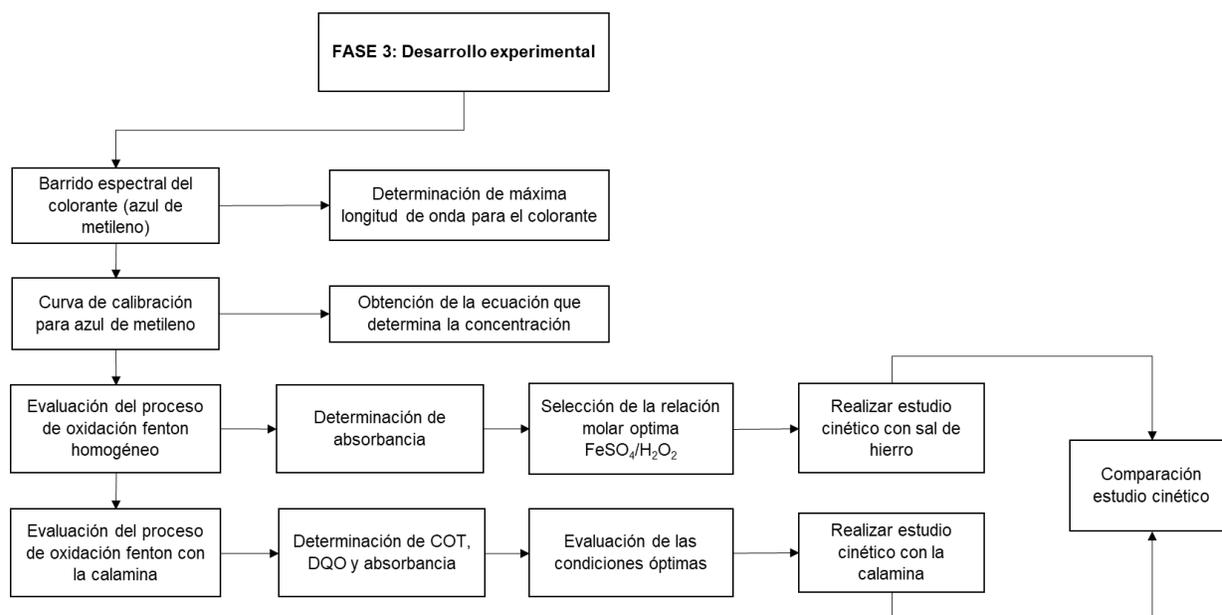


Figura 5. Diagrama de metodología de fase 3

5.3.1 Determinación de la máxima longitud de onda del colorante azul de metileno

En primera instancia, para la estimación de la máxima absorbancia en función de la longitud de onda del colorante azul de metileno, se realizó un barrido espectral con concentraciones inferiores a 10 ppm, teniendo en cuenta que permiten obtener una mejor observación del comportamiento del colorante en el espectro de absorción y que en el rango entre 10^{-3} - 10^{-6} mol/L de azul de metileno existe un equilibrio monómero-dímero. Utilizando un Espectrofotómetro NANOCOLOR VIS II.

5.3.2 Elaboración de la curva de calibración de azul de metileno

La curva de calibración de azul de metileno se determinó en un intervalo de 0,5 a 11 mg/L. Para realizar el procedimiento de calibrado, se preparó una solución stock de 100 mg/L del colorante. Posteriormente, se hicieron diluciones para obtener concentraciones entre 0,5

a 11 mg/L y se realizó la lectura de absorbancia en espectrofotómetro NANOCOLOR VIS II fijando el cero (blanco) con agua destilada.

5.3.3 Ejecución de los experimentos de Fenton homogéneo

Con el fin de determinar si el sistema Fenton es apropiado para la degradación del colorante azul de metileno, se desarrolló una etapa inicial aplicando el proceso de Fenton homogéneo. Para ello, se evaluaron diferentes concentraciones de los reactivos (peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro) reportados en artículos de revisión referentes al proceso de degradación del colorante azul de metileno. Los resultados de esta etapa, sirvieron como base experimental para establecer un sistema de operación apropiado para los posteriores ensayos en los cuales se usó la calamina como catalizador.

5.3.3.1 Condiciones de operación.

En la Tabla 7 se muestran los parámetros que se tuvieron en cuenta para la ejecución de los experimentos. La asignación de cada parámetro o variable se valoró de acuerdo con los estudios previamente revisados. En este sentido, se estableció un rango de pH ácido, debido a que favorecía la reacción de oxidación. Adicionalmente, se estableció un tiempo de reacción de una hora para la degradación del colorante.

Por otra parte, la selección de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno que corresponde a 2,94 mM (100mg/L) se realizó con base en las dosis óptimas reportadas en los estudios de Oladipo (2015) y Mousavi et al (2018), en los cuales se evalúa el desempeño del proceso Fenton para la degradación de 10 mg/L de azul de metileno. Así mismo, se decidió evaluar menores concentraciones de peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta que este parámetro es uno de los limitantes en el proceso Fenton dado su alto costo.

Tabla 7. Condiciones del procedimiento experimental

Parámetro	Unidades	Valor
pH	-	2,5-3,0
Relación molar FeSO ₄ /H ₂ O ₂	-	1:10; 1:15; 1:20

Parámetro	Unidades	Valor
Concentración de peróxido de hidrógeno	mg/L	40-100
Velocidad de agitación	rpm	100
Tiempo total de reacción	minutos	60

De igual forma, se tuvo en cuenta la relación $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ para el diseño de los experimentos, debido a que este parámetro se relaciona con la eficiencia en el proceso Fenton, evitando reacciones secundarias indeseables, y con la definición de las cantidades apropiadas de los reactivos. Como se aprecia en la Tabla 8, se fijaron relaciones molares entre (1:10 a 1:20) las cuales coinciden con los rangos de evaluación descritos en artículos referentes a degradación por Fenton para colorantes azoicos (Neamtu, et al 2003) y para otros compuestos orgánicos persistentes (Nasruddin et al, 2020). Adicionalmente estas relaciones molares también se reportan en los estudios de experimentación de Dutta et al (2001) y de Giwa et al (2020) para la degradación de 10 ppm de azul de metileno mediante reactivo Fenton a un pH de 3, con relaciones óptimas de (1:15) y (1:17,5) respectivamente.

5.3.3.2 Preparación de los reactivos.

A continuación, se mencionan los reactivos utilizados para el desarrollo de los experimentos de oxidación.

- Solución buffer: Con el fin de fijar el pH de las muestras de trabajo en un rango de pH entre (2.5-3.0), se preparó una solución tampón utilizando ácido fosfórico 4 molar y sal anhídrida disódica.
- Solución sintética de azul de metileno: las soluciones de 10 mg/L (0,0313 mM) del colorante, se prepararon disolviendo azul de metileno sólido en solución buffer de pH 3.
- Solución de peróxido de hidrógeno: a partir de la solución de 30% p/v de peróxido de hidrógeno, se preparó una solución de 30.000 mg/L (0,88 M), con la cual, se determinaron los volúmenes necesarios en los experimentos de oxidación.

- Solución de sulfato ferroso: se preparó una solución de 10 g/L de FeSO_4 (65,83mM), disolviendo sulfato ferroso heptahidratado en agua destilada. Con dicha solución se agregó las dosis requeridas en los experimentos de Fenton homogéneo.

Todas las soluciones mencionadas antes se describen detalladamente en el apartado A de los anexos.

5.3.3.3 *Diseño experimental.*

Con el fin de estudiar los efectos en la degradación del colorante en la solución, modificando diferentes concentraciones de los reactivos del proceso Fenton (peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso), se plantea un diseño experimental de tipo factorial 2^3 (Tabla 8), es decir, 2 factores con 3 niveles cada uno, para un total de 9 experimentos, en donde se evalúan todas las combinaciones posibles.

Tabla 8. Diseño de los experimentos tipo factorial 2^3

H_2O_2 (mM) $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (molar)	2,94	2,058	1,176
1:10	Experimento 1 $\text{FeSO}_4=0,294\text{mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,67\text{mL}$; $\text{FeSO}_4=0,89\text{mL}$)	Experimento 4 $\text{FeSO}_4 =0,206 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,47 \text{ mL}$; $\text{FeSO}_4=0,63\text{mL}$)	Experimento 7 $\text{FeSO}_4 =0,1176 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,27 \text{ mL}$; $\text{FeSO}_4= 0,36 \text{ mL}$)
1:15	Experimento 2 $\text{FeSO}_4 =0,196 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,67 \text{ mL}$ $\text{FeSO}_4=0,60\text{mL}$)	Experimento 5 $\text{FeSO}_4 =0,137 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,47 \text{ mL}$; ; $\text{FeSO}_4= 0,42\text{mL}$)	Experimento 8 $\text{FeSO}_4 =0,08 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,27 \text{ mL}$; $\text{FeSO}_4=0,24\text{mL}$)
1:20	Experimento 3 $\text{FeSO}_4 =0,147 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2=0,67 \text{ mL}$; $\text{FeSO}_4=0,45\text{mL}$)	Experimento 6 $\text{FeSO}_4 =0,103 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,47 \text{ mL}$; ; $\text{FeSO}_4=0,31\text{mL}$)	Experimento 9 $\text{FeSO}_4 =0,059 \text{ mM}$ ($\text{H}_2\text{O}_2= 0,27 \text{ mL}$; $\text{FeSO}_4=0,18 \text{ mL}$)

5.3.3.4 Descripción del procedimiento experimental.

Cada experimento se llevó a cabo en un beaker de vidrio de 600 mL para simular un reactor de tipo discontinuo. Inicialmente, se midieron 200 mililitros de la solución de agua coloreada (10mg/L de azul de metileno), previamente preparada en solución buffer de pH 3 y se transfieren al vaso de precipitado. Se estimó la absorbancia y el pH de la muestra inicial. Posteriormente, se agitó la muestra a 100 rpm en el equipo de jarras, y se adicionó el volumen requerido de la solución concentrada de sulfato ferroso (10g/L) y el volumen necesario de peróxido de hidrógeno. El tiempo de reacción se empezó a contabilizar luego de adicionar el volumen de peróxido de hidrógeno. Se tomaron alícuotas de 5 mililitros cada 20 minutos y se registra la absorbancia a 664 nm en el espectrofotómetro NANOCOLOR VIS II.

5.3.4 Estudio de la cinética de reacción para la degradación del azul de metileno

Para la determinación de la cinética de las reacciones de degradación del colorante azul de metileno se utilizó el método de la ley integral de velocidad.

La tasa inicial de degradación del colorante está dada por la ecuación (13)

$$-R_A = k[A_0]^m[B_0]^n[C_0]^p \quad (13)$$

Donde A_0, B_0 y C_0 son las concentraciones del colorante, catalizador y H_2O_2 respectivamente, m, n y p los respectivos órdenes. Manteniendo B_0 y C_0 constantes, la tasa inicial de degradación del colorante esta dada por el producto de la constante de velocidad y la concentración inicial del colorante (Ecuación (14)

$$-R_A = k[A_0]^m \quad (14)$$

En este sentido, se plantean los modelos de orden cero, primer y segundo orden para representar el comportamiento de la degradación del colorante mediante el proceso Fenton homogéneo.

Los modelos de orden cero, primer y segundo se definen de acuerdo con las Ecuaciones (15), (16) y (17):

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (15)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \cdot C_t \quad (16)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 \cdot (C_t)^2 \quad (17)$$

Donde k_0 , k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de orden 0, primer y segundo orden respectivamente, t es el tiempo de reacción y C_t es la concentración del colorante para un tiempo dado. Mediante integración, son obtenidas las Ecuaciones (18), (19) y (20) respectivamente.

Para orden cero:

$$C_t = C_0 - k_0 \cdot t \quad (18)$$

Para primer orden:

$$C_t = C_0 \cdot e^{(-k_1 \cdot t)} \quad (19)$$

La Ecuación (20) representa linealmente el modelo de primer orden.

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (20)$$

Y, finalmente, la eliminación del colorante mediante una cinética de reacción de segundo orden se representa con la ecuación (21).

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (21)$$

De esta forma, para representar cada uno de los modelos se lleva a cabo el seguimiento de la oxidación del colorante para el experimento óptimo durante un periodo de 2 horas de reacción, mediante la lectura continua de la absorbancia en el espectrofotómetro

NANOCOLOR UV-VIS. Por medio de la ecuación obtenida de la curva de calibración, se calculan las concentraciones del colorante.

Posteriormente, son construidos los respectivos perfiles cinéticos para cada modelo. Para el orden cero se representa el comportamiento de la concentración para el tiempo de reacción. Para el modelo de primer orden, se relaciona el logaritmo de la concentración con el tiempo definido y, finalmente, para el modelo de segundo orden se presenta el comportamiento del inverso de la concentración para el tiempo de la reacción. A partir del coeficiente de correlación más próximo a la unidad determinado en cada perfil, se define el modelo que mejor represente la degradación del colorante azul de metileno mediante el proceso Fenton.

5.3.5 Ejecución de los experimentos de Fenton Heterogéneo.

El material empleado como fuente de hierro y catalizador de la reacción de Fenton heterogéneo corresponde a la cascarilla de laminación de alto carbono proveniente de la industria siderúrgica.

5.3.5.1 *Pretratamiento de la calamina*

Previo a los ensayos de oxidación del colorante azul de metileno mediante el proceso heterogéneo, se realiza una suave trituración de la calamina en un mortero de porcelana y se tamiza en malla 40 obteniendo un tamaño promedio de partículas de 0,425 milímetros. Esta reducción de tamaño se realiza con el fin de garantizar un buen contacto entre la calamina y la solución.

5.3.5.2 *Descripción de los experimentos*

La reacción de oxidación se llevó a cabo en un beaker de vidrio de 600 mL, en el cual se cargaron 300 mililitros de la solución de azul de metileno con una concentración aproximada de 10 mg/L. Se comenzó la agitación de la muestra a 100 rpm en el equipo de jarras. Posteriormente, se adicionó una cantidad establecida de catalizador de acuerdo con las concentraciones requeridas. Se contabilizaron 10 minutos y se agregó el volumen de

peróxido de hidrógeno correspondiente a la concentración óptima obtenida para la reacción de Fenton homogénea de 2,94 mM (100 mg/L).

Para realizar el seguimiento de la oxidación catalítica del colorante en función del tiempo, se tomaron muestras cada 20 minutos durante 6 horas de reacción. Cada muestra extraída de la solución se centrifugó durante 5 minutos a 1000 rpm con el fin de remover las partículas de la solución. Finalmente, se realizó la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro NANOCOLOR UV-VIS.

De acuerdo con la Tabla 9, los experimentos de tipo heterogéneo se plantean para 3 dosis de calamina, una concentración de peróxido de hidrógeno y con pH de 3 y de 9. Para garantizar la reproducibilidad de los experimentos, se lleva a cabo un duplicado de cada uno estos y, posteriormente, se calcula el promedio de los resultados obtenidos con el fin de asegurar un manejo adecuado de los datos.

Tabla 9. Condiciones de operación para experimentos Fenton Heterogéneo

Variable	Unidades	Valor
Volumen de muestra	mL	300
Concentración de peróxido de hidrógeno H ₂ O ₂	mg/L	100
Concentración de calamina	g/L	5; 10; 15
pH	-	3; 9
Tiempo de reacción	horas	6
Velocidad de agitación	rpm	100

5.3.5.3 Determinación de los porcentajes de remoción de Demanda Química de Oxígeno y de Carbono Orgánico Total

Con el fin de determinar la biodegradabilidad y la mineralización de las soluciones luego del tratamiento de oxidación, se evaluaron los parámetros de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y de Carbono orgánico Total (COT) para los experimentos óptimos en la remoción del colorante azul de metileno mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

Para la determinación de la DQO se siguió el método colorimétrico, utilizando viales de digestión de Hach del rango entre 0,7 a 40 mg/L. Por la interferencia causada por el peróxido de hidrógeno en el resultado de la DQO de las muestras finales, se determinó la DQO para (2,94 mM) de peróxido de hidrógeno. De esta forma, la DQO para cada muestra corresponde al valor obtenido menos el valor de la DQO del peróxido de hidrógeno.

La determinación de Carbono Orgánico Total se realizó con base en el método de oxidación con persulfato, utilizando viales de digestión de Hach de rango bajo (0,3-20) mg/L.

Los porcentajes de remoción de la DQO y de COT se obtienen de acuerdo con las ecuaciones (22 y (23.

$$\% \text{ Remoción DQO} = 1 - \left(\frac{\text{DQO final}}{\text{DQO inicial}} \right) * 100 \quad (22)$$

$$\% \text{ Remoción COT} = 1 - \left(\frac{\text{COT final}}{\text{COT inicial}} \right) * 100 \quad (23)$$

6. Resultados

6.1 Barridos espectrales del azul de metileno

En las Figuras Figura 6, Figura 7 y Figura 8 se aprecian los resultados de los barridos determinados entre un rango de 320 a 900 nanómetros. Como se observa, es más notorio un pico a 610 nm con el aumento de la concentración, lo cual se relaciona con la agregación de los colorantes en solución. De igual forma, se determina que el máximo de la banda de absorción para este colorante corresponde a 664 nanómetros.

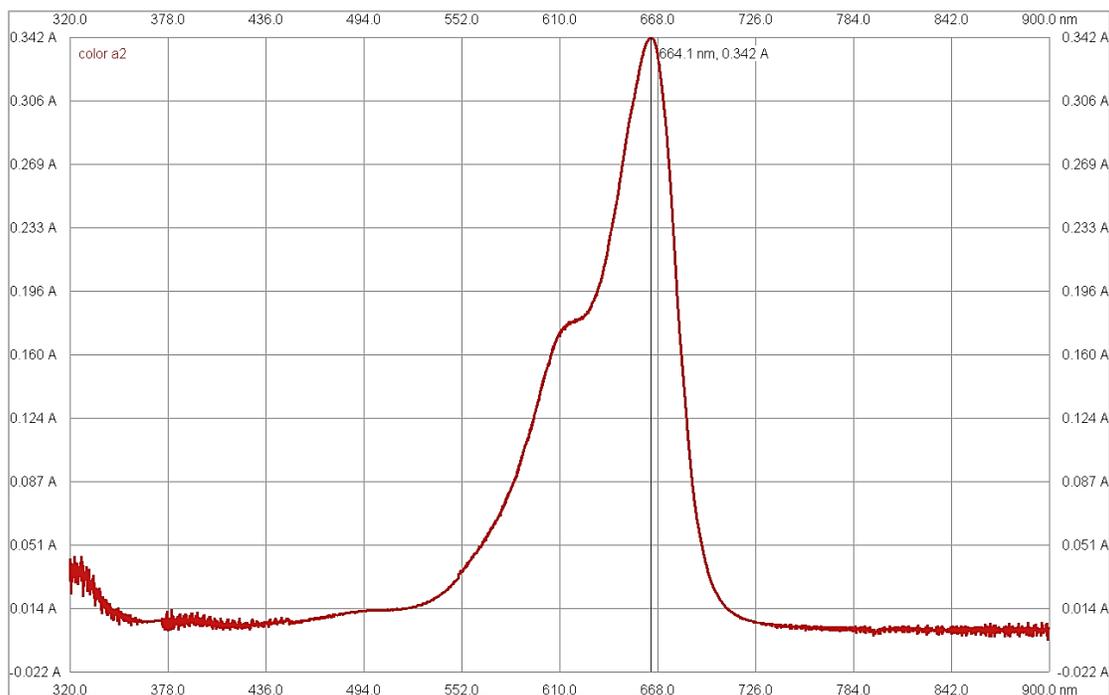


Figura 6. Barrido para 2 mg/L de azul de metileno

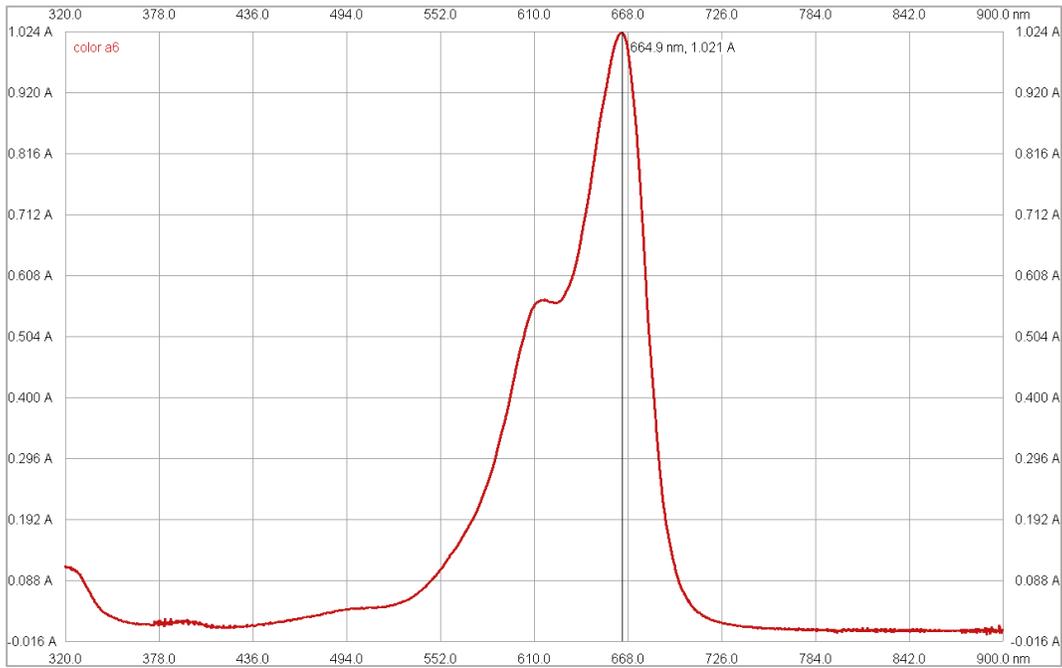


Figura 7. Barrido espectral para 6 mg/L de azul de metileno

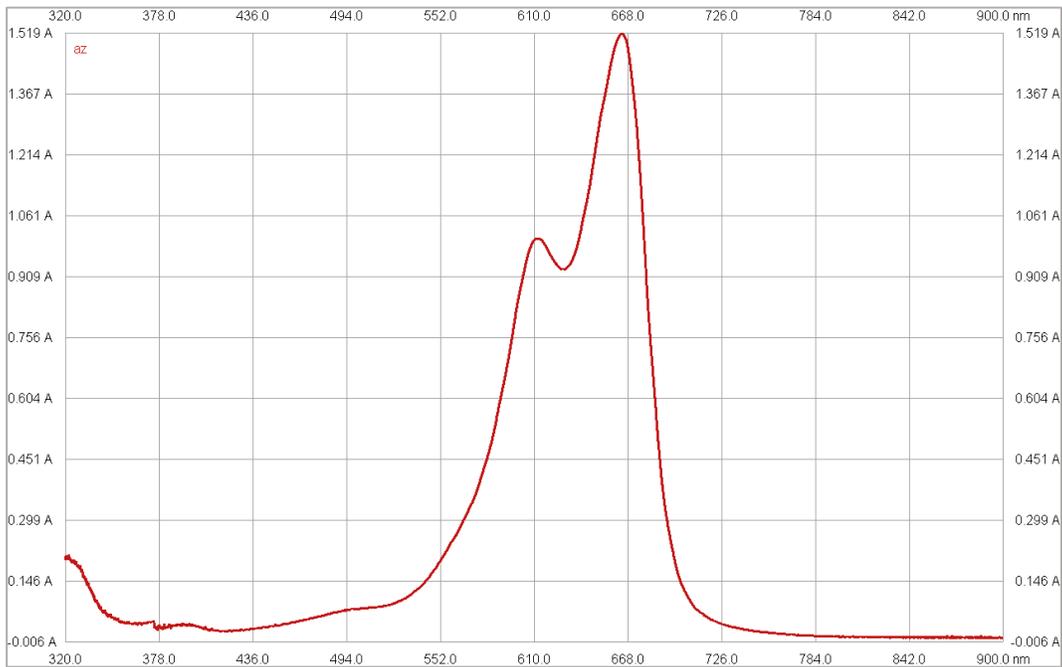


Figura 8. Barrido espectral para 10 mg/L de azul de metileno

6.2 Curva de calibración

La Figura 9 muestra los resultados de la absorbancia en función de la concentración de azul de metileno. Como se aprecia, la absorbancia y la concentración del colorante tienen una respuesta directamente proporcional, lo cual evidencia el cumplimiento con la Ley de Lambert-Beer y, por tanto, es posible hacer uso de la ecuación (24) para determinar la concentración de azul de metileno en los ensayos experimentales.

$$\text{Concentración de azul de metileno} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0362}{0,156} \quad (24)$$

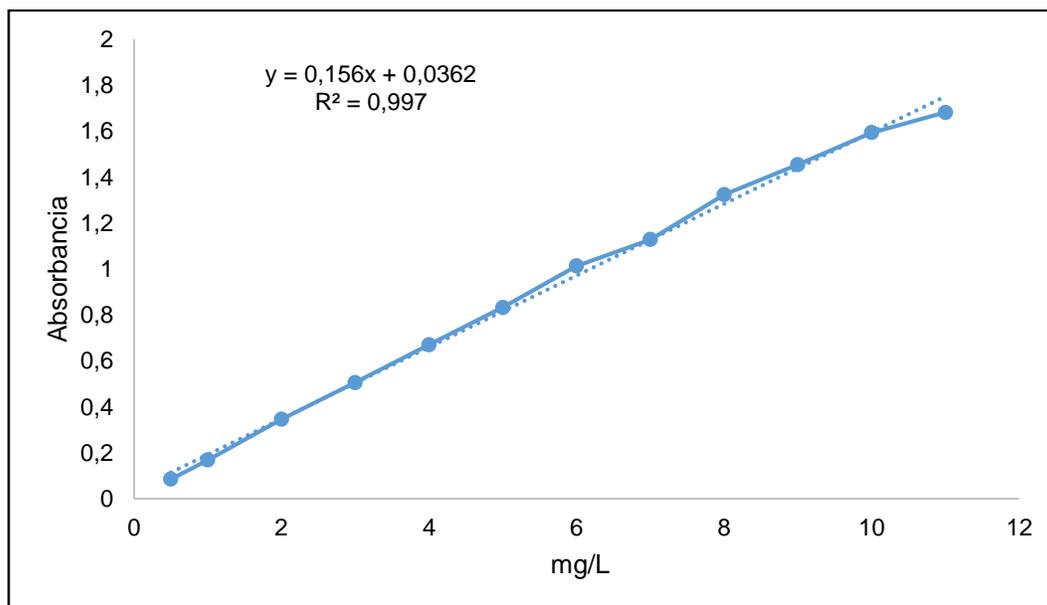


Figura 9. Curva de calibración de azul de metileno

6.3 Porcentajes de degradación del colorante mediante Fenton homogéneo.

Las Figura 10, Figura 11 y Figura 12 muestran los porcentajes de degradación de azul de metileno para los 9 experimentos en 60 minutos de reacción mediante el proceso de Fenton homogéneo.

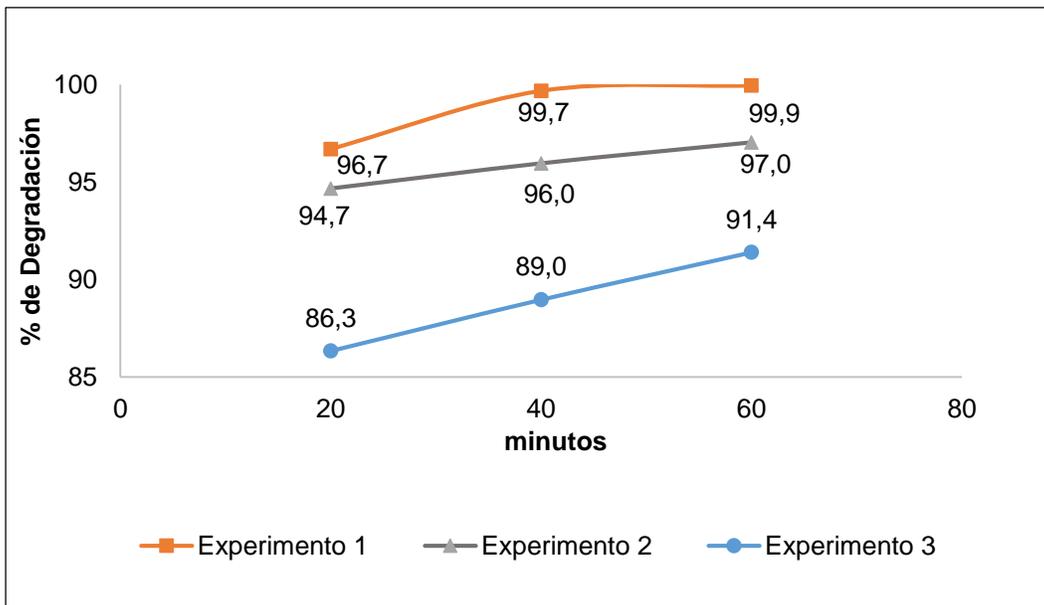


Figura 10. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2,94mM de H₂O₂. Experimento 1: Fe⁺²: H₂O₂ [1:10]. Experimento 2: Fe⁺²: H₂O₂ [1:15] y Experimento 3: Fe⁺²: H₂O₂ [1:20]

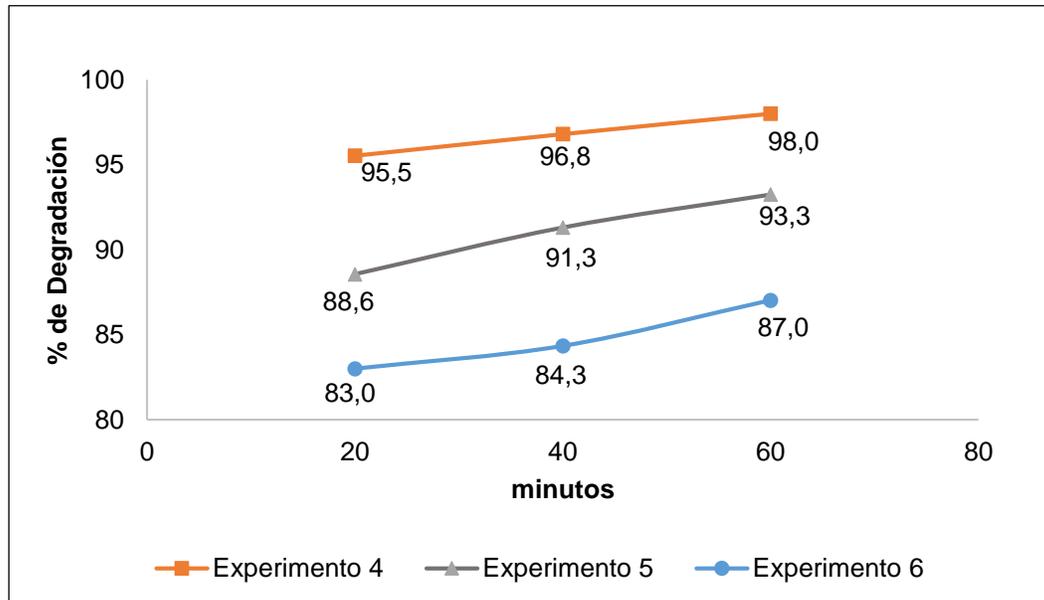


Figura 11. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2,058 mM de H₂O₂. Experimento 4: Fe⁺²: H₂O₂ [1:10]. Experimento 5: Fe⁺²: H₂O₂ [1:15] y Experimento 6: Fe⁺²: H₂O₂ [1:20]

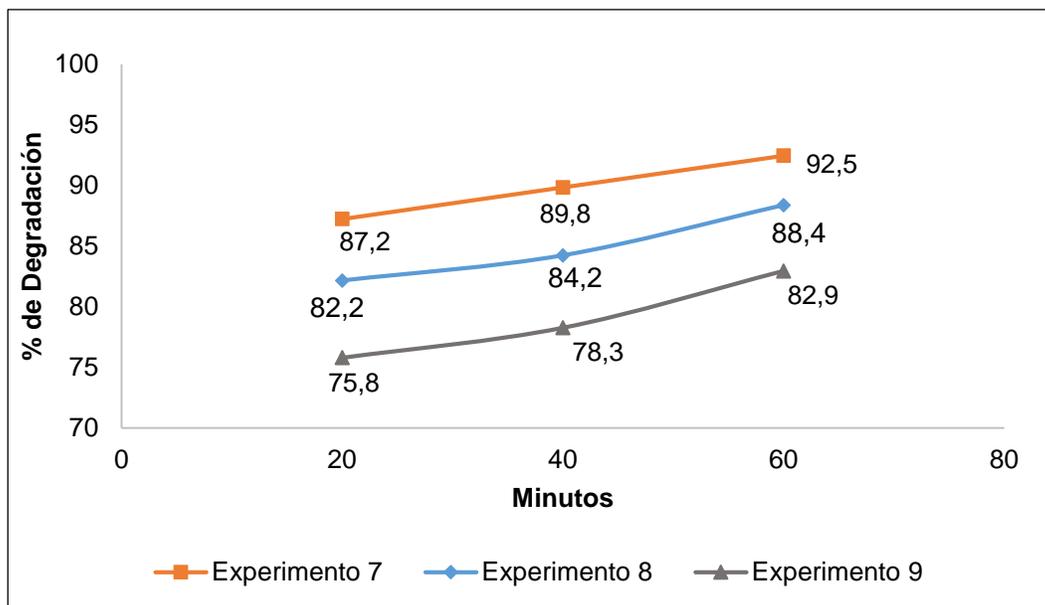


Figura 12. Porcentajes de degradación 10 mg/L de azul de metileno con 1,176 mM de H_2O_2 . Experimento 7: Fe^{+2} : H_2O_2 [1:10]. Experimento 8: Fe^{+2} : H_2O_2 [1:15] y Experimento 9: Fe^{+2} : H_2O_2 [1:20]

Para cada figura es evidente que utilizando una relación más alta de $Fe:H_2O_2$ se obtienen mayores porcentajes de degradación del colorante para cada tiempo evaluado. También es notorio que, durante los primeros 20 minutos se consigue la mayor degradación en cada experimento. Esto concuerda con el hecho de que la reacción de Fenton domina los primeros minutos a través de Fe^{+2} , y que una mayor concentración de reactivos aumenta la velocidad de degradación.

De igual forma, los resultados indican que el experimento 1 con $Fe:H_2O_2$ de 1:10, utilizando 100 mg/L (2,94 mM) de peróxido de hidrógeno y 44,6 mg/L (0,294 mM) de sulfato de hierro es el más eficiente para la degradación de 10 mg/L del colorante azul de metileno en 60 minutos de reacción.

6.4 Porcentajes de degradación del colorante mediante Proceso Fenton heterogéneo.

Las Figuras Figura 13 Figura 14 muestran los resultados de la degradación del colorante azul de metileno en los experimentos realizados mediante proceso de Fenton heterogéneo

evaluados para pH de 3 y pH de 9. Para las dos condiciones de pH, se utilizaron en los experimentos las mismas concentraciones de calamina que corresponden a 5, 10 y 15 g/L, y concentración de peróxido de hidrógeno de 2,94 milimolar.

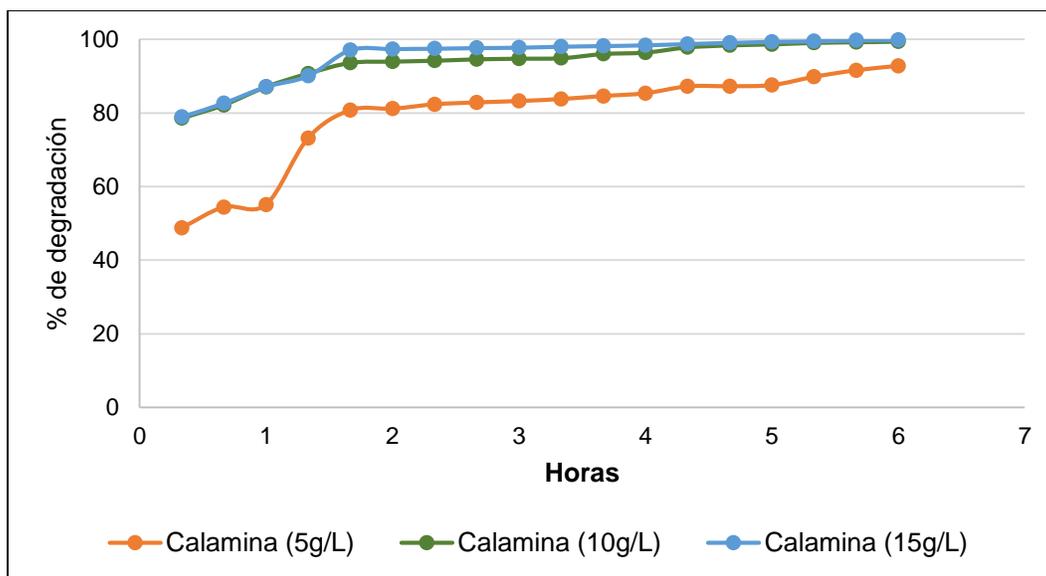


Figura 13. Porcentaje de degradación del colorante en los experimentos con pH de 3

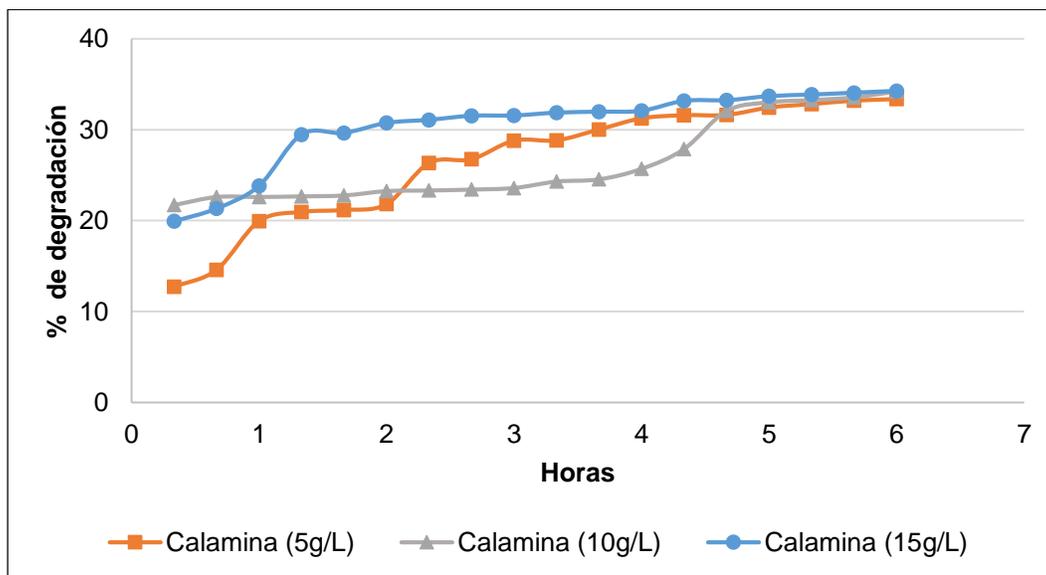


Figura 14. Porcentaje de degradación del colorante en los experimentos con pH de 9

De acuerdo con la Figura 13 se evidencia un alto rendimiento de eliminación del colorante azul de metileno en 6 horas para los experimentos con las tres dosis de calamina. Sin embargo, los experimentos que utilizaron la dosis más alta de catalizador presentaron un incremento en la remoción de azul de metileno. El aumento de la eficiencia de la remoción del colorante con el aumento de la dosis del catalizador calamina se podría atribuir a una mayor producción de iones ferrosos que implicarían a su vez, mayor generación de radicales hidroxilos disponibles para oxidar el contaminante.

Por el contrario, los experimentos evaluados a pH 9 no superaron más del 35% de remoción del colorante para las tres dosis de calamina (Figura 14). Esta notable diferencia del comportamiento en los resultados con respecto al pH contrasta con la investigación de Franco et al. (2009) en la que se demuestra que bajo un pH ácido la degradación de azul de metileno mediante la reacción heterogénea se ve limitada o tarda más tiempo en comparación con condiciones de pH neutro o alcalino. Lo anterior se atribuye a que, en condiciones ácidas, el catalizador se carga positivamente, evitando la adsorción de los cationes del colorante.

Por otra parte, los estudios que han reportado resultados favorables en la degradación de azul de metileno mediante Fenton Heterogéneo en condiciones de pH ácido como en el presente trabajo, han evidenciado una mayor estabilidad del peróxido de hidrógeno y un incremento en la fracción disuelta de hierro en pH más bajos, lo cual, aumenta el potencial de oxidación (Xu & Wang, 2011). De igual forma, indican que la formación de complejos óxido-metálicos dentro de la superficie del catalizador promovería la reacción más rápidamente en medio ácido (Xu & Wang, 2012).

Con respecto al efecto de la dosis de catalizador en la degradación del colorante, se evidencia una mejor eficiencia de remoción en el experimento evaluado con la dosis de 15g/L calamina. El anterior hallazgo concuerda con estudios como el de Qin et al. (2018), en donde se reporta un aumento en la degradación con una mayor dosis de catalizador, lo cual es atribuido a una mayor cantidad de sitios disponibles en su superficie, acelerando la descomposición del peróxido de hidrógeno; además, el aumento de la dosis del catalizador podría promover más especies de hierro en disolución y, por ende, mayor cantidad de radicales hidroxilos disponibles para oxidar el colorante.

6.5 Porcentajes de remoción de DQO y COT en Fenton heterogéneo

Las Figuras Figura 15 y Figura 16 presentan los porcentajes de remoción de la Demanda Química de Oxígeno y de Carbono Orgánico Total para los experimentos de Fenton heterogéneo evaluados con 10 y 15 g/L de calamina, 2,94 milimolar de H_2O_2 y con pH 3.

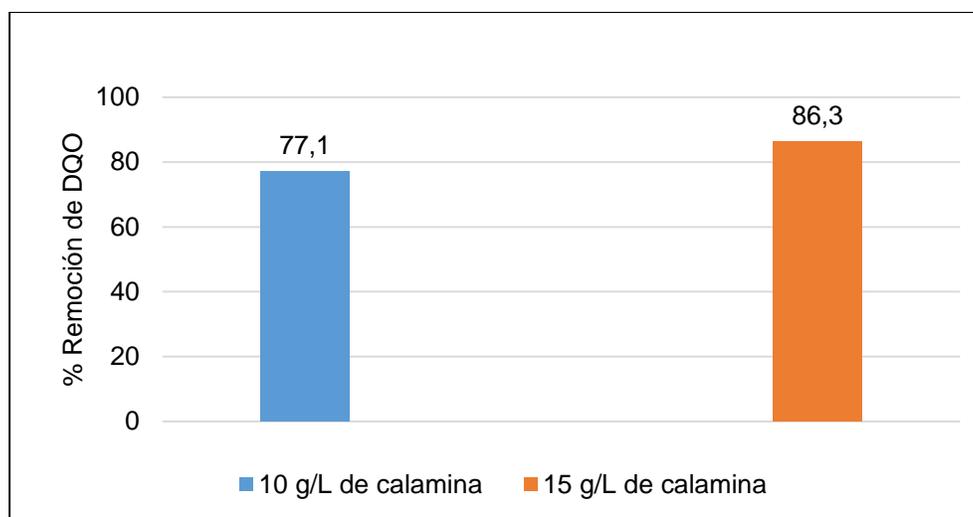


Figura 15. Porcentaje de remoción de DQO para los experimentos con 10 y 15 g/L de calamina

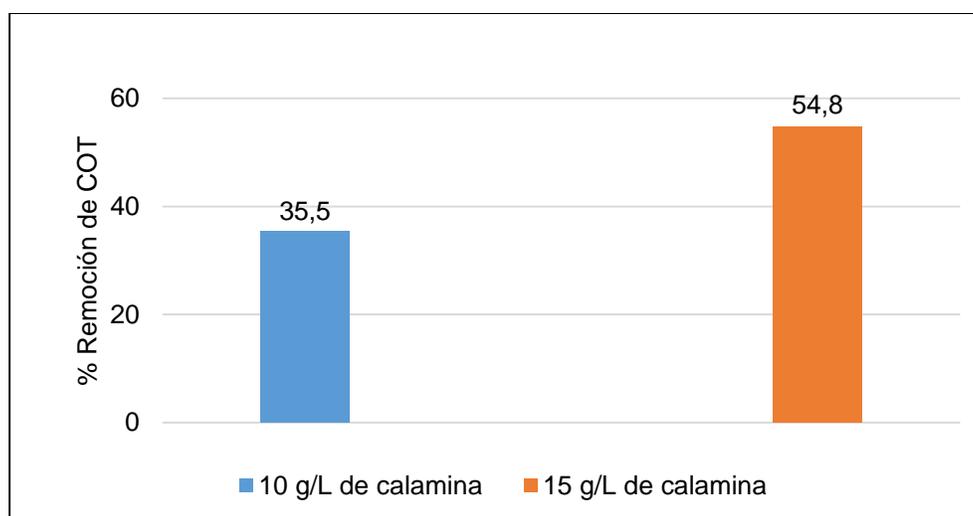


Figura 16. Porcentaje de remoción de COT para los experimentos con 10 y 15 g/L de calamina.

Las FigurasFigura 15 y Figura 16 evidencian una mejor eficiencia de eliminación tanto de la Demanda Química de Oxígeno como de Carbono Orgánico Total para el experimento evaluado con la concentración más alta de calamina que corresponde a 15 g/L . Este hallazgo demuestra la mineralización del colorante, y el incremento en la biodegradabilidad de las muestras resultantes del proceso de Fenton heterogéneo en condiciones de pH ácido.

6.6 Cinética de reacción

6.6.1 Resultados del estudio cinético para el proceso Fenton homogéneo

Con las mejores condiciones de degradación establecidas para el colorante azul de metileno mediante el proceso Fenton homogéneo, las cuales fueron producidas por el experimento 1, se realizaron los perfiles (Figura 17, Figura 18 y Figura 19) que evidencian el comportamiento de los modelos de cero, primer y segundo orden durante el tiempo de reacción.

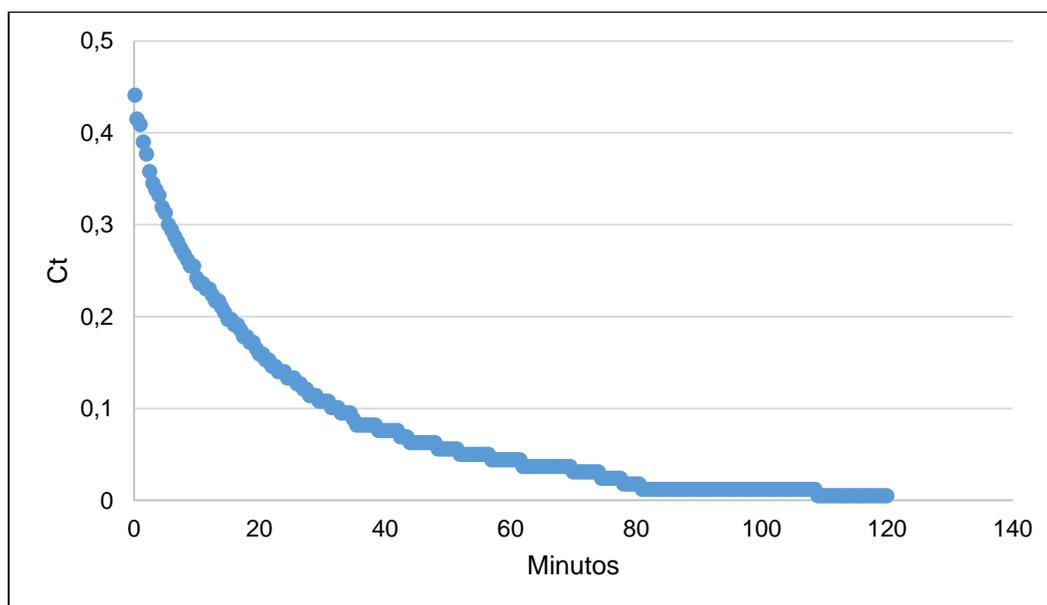


Figura 17. Comportamiento del modelo de orden cero

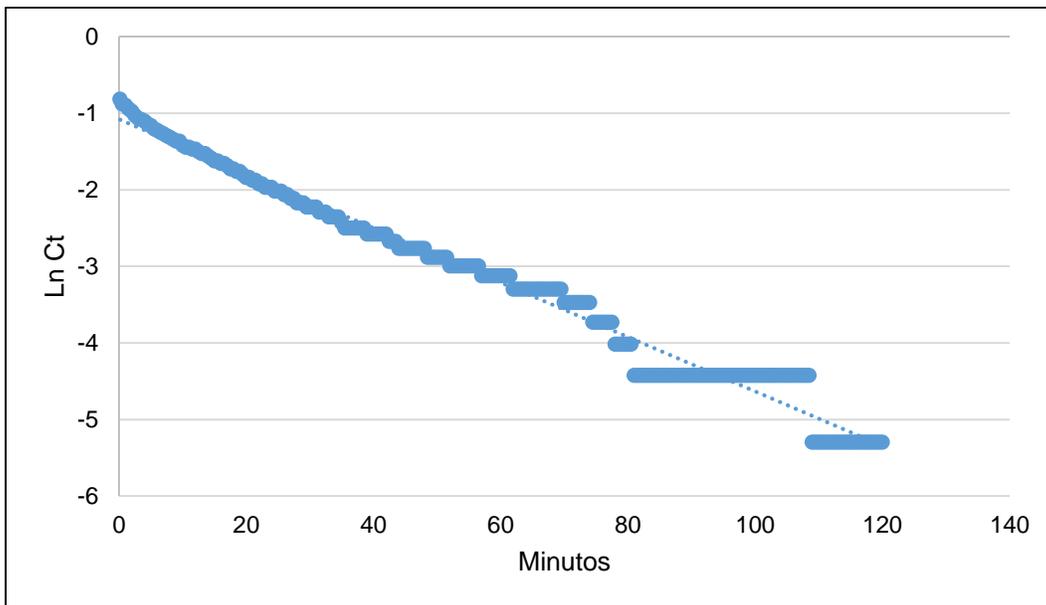


Figura 18. Comportamiento de modelo de primer orden

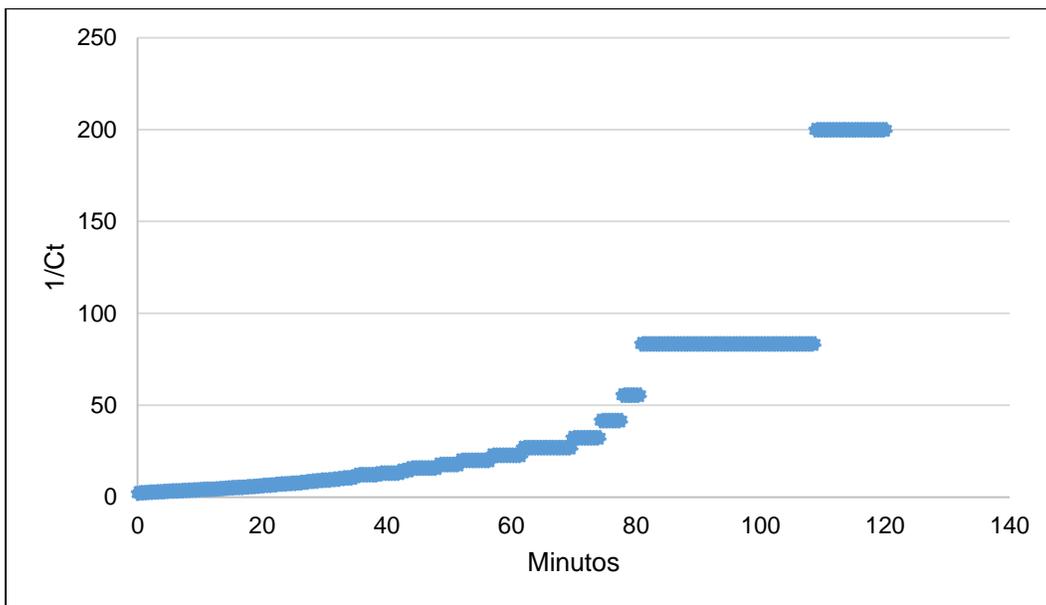


Figura 19. Comportamiento del modelo de segundo orden

La Tabla 10 presenta la constante de velocidad y el coeficiente de correlación obtenidos para el modelo de primer orden

Tabla 10. Datos obtenidos del modelo de primer orden

Condiciones	Primer orden	
	R ²	k ₁ (min ⁻¹)
Fe(II):H ₂ O ₂ = [1:10] pH: 2,8	0,9815	0,036

De acuerdo con el comportamiento de cada modelo cinético se puede evidenciar que el de primer orden tiene una mayor aproximación lineal y, por tanto, describe más apropiadamente la cinética de degradación del colorante. Esto concuerda con los estudios de Dutta et al. (2001) y de Melgoza et al. (2008), los cuales demostraron que una cinética de primer orden representa de manera apropiada la degradación del azul de metileno bajo el sistema homogéneo.

Reemplazando entonces los datos de la constante de velocidad y el orden de reacción, la expresión para la ley de velocidad se plantea de la siguiente forma:

$$R = 0,036 \text{min}^{-1} [AM]^1$$

Como es una ecuación de primer orden respecto a la concentración de azul de metileno, la concentración de azul de metileno $[AM]_t$ en un tiempo dado esta dada por la siguiente expresión:

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-kt}$$

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-0,036t}$$

6.6.2 Resultados de la cinética de degradación mediante Fenton heterogéneo

El estudio cinético del proceso de Fenton heterogéneo fue evaluado para el experimento con condiciones de pH 3, 15g/L de calamina y 2,94 mM de peróxido de hidrógeno.

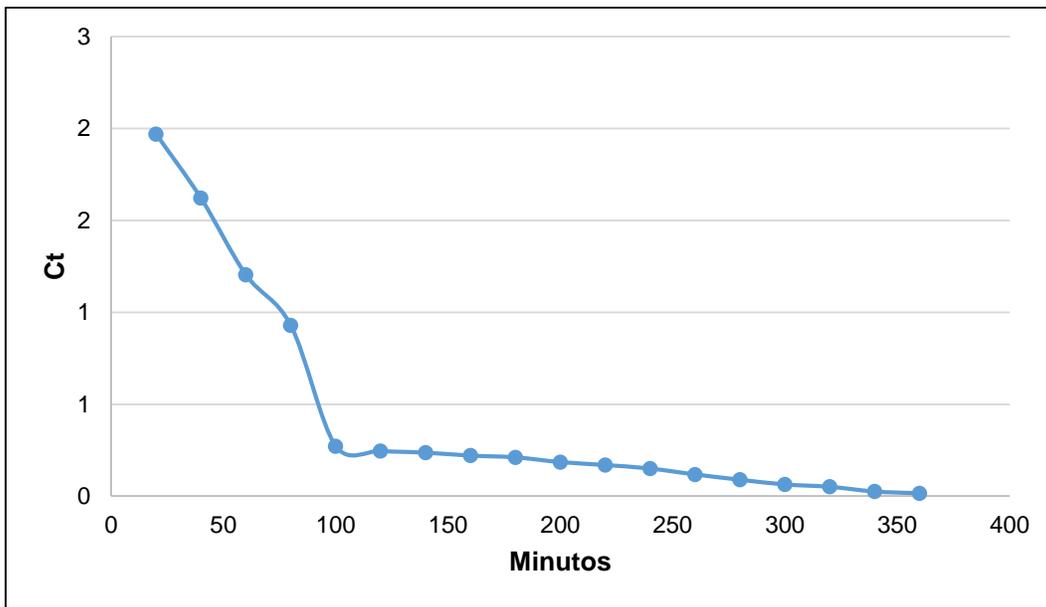


Figura 20. Comportamiento del modelo de orden cero.

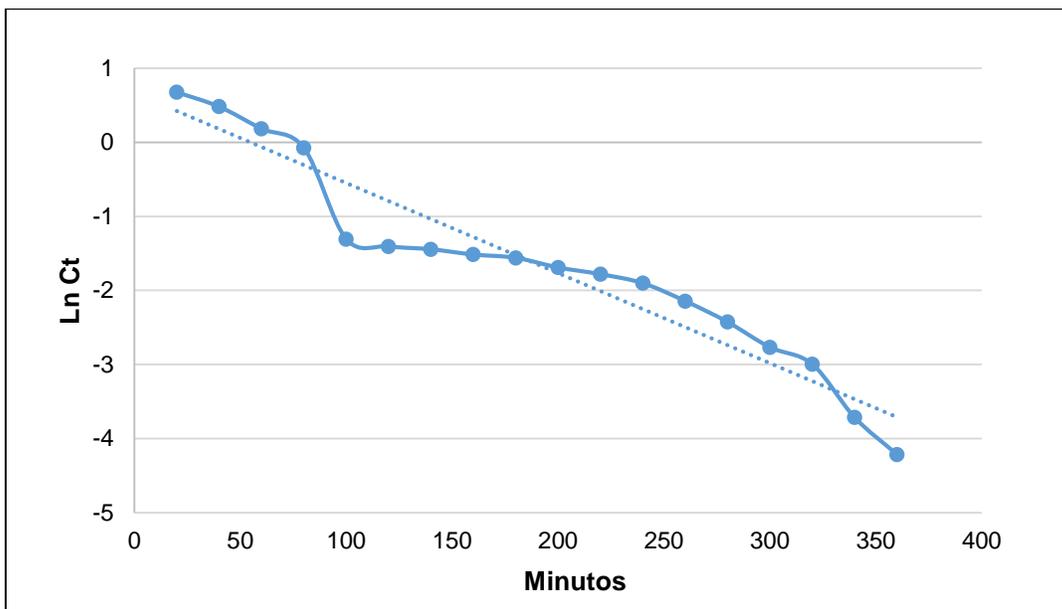


Figura 21. Comportamiento del modelo de primer orden.

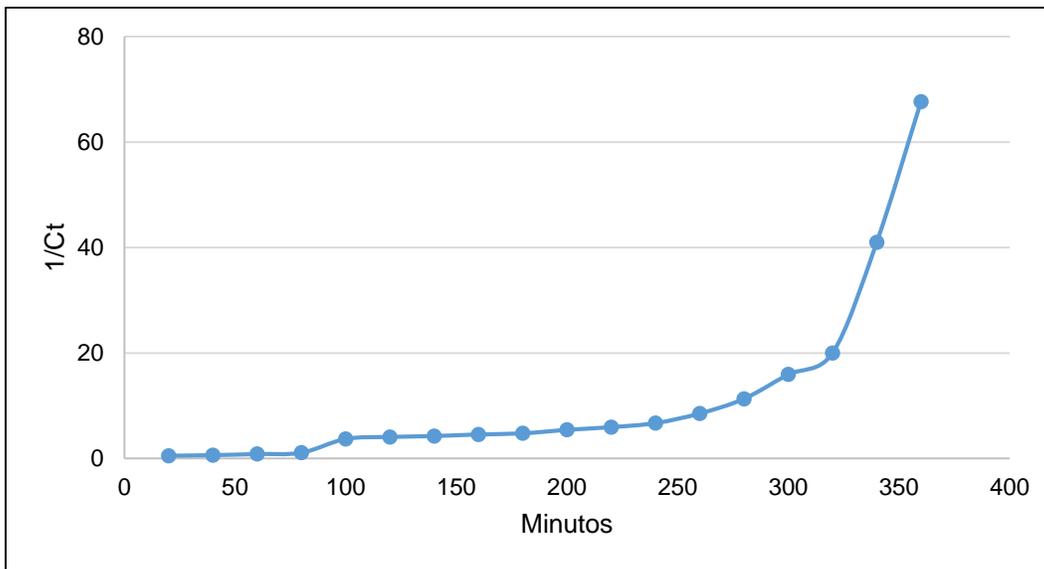


Figura 22. Comportamiento del modelo de segundo orden.

De acuerdo con los resultados del estudio cinético mediante el proceso heterogéneo, el modelo que se ajusta más adecuadamente para la degradación del colorante azul de metileno es el de primer orden. La Tabla 11 muestra el coeficiente de correlación y la constante de velocidad obtenida para el modelo de primer orden..

Tabla 11. Datos obtenidos del modelo de primer orden para Fenton heterogéneo

Condiciones	Primer orden	
	R ²	k ₁ (min ⁻¹)
Calamina: 15 g/L H ₂ O ₂ : 2,94 mM pH: 2,8	0,9269	0,0122

Al comparar la cinética de los procesos homogéneo y heterogéneo, se puede apreciar que el modelo de primer orden representa apropiadamente la degradación del colorante en los dos métodos utilizados; aun así, existe una mayor correlación de las variables con el proceso homogéneo. Por otra parte, los resultados muestran una constante de velocidad superior para el proceso homogéneo, lo que confirma el incremento de la degradación de azul de metileno en menor tiempo mediante dicho método.

8. Conclusiones y recomendaciones

- Los resultados obtenidos de los experimentos de Fenton homogéneo indican que el aumento de la relación $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ genera una mayor velocidad de degradación del colorante azul de metileno.
- Las condiciones óptimas que consiguen un 99,9% de degradación de azul de metileno mediante la metodología de Fenton homogéneo, corresponden a 2,94 mM de H_2O_2 , 0,294 mM de FeSO_4 , condiciones de pH 3 y 60 minutos de reacción.
- De acuerdo con la determinación de la cinética de la reacción, se obtiene que el modelo de primer orden se ajusta en mayor medida para la degradación de azul de metileno mediante los procesos de Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo.
- Los resultados de los experimentos de Fenton heterogéneo con el uso de la calamina, demuestran que se requieren largos periodos de reacción y condiciones de pH ácido para obtener una mayor degradación del colorante azul de metileno.
- Mediante el sistema de Fenton heterogéneo se alcanza en promedio una remoción del 99,8 % de azul de metileno en un periodo de 6 horas, utilizando 2,94 mM de H_2O_2 , 15 g/L de calamina, en condiciones de pH 3. Para estas concentraciones, se obtienen también remociones de 86,3% para DQO y 54,8% para COT, lo que permite evidenciar la oxidación y mineralización del compuesto de estudio.
- La presencia de fases mineralógicas en la calamina permite identificar su aplicabilidad como catalizador en el proceso de oxidación de Fenton.
- Resulta apropiado realizar los estudios de degradación modificando la temperatura de reacción con el fin de comparar el porcentaje de degradación, y evidenciar el comportamiento en la cinética de reacción y los cambios en las constantes de velocidad.
- Es importante determinar la fase de lixiviación de hierro en los ensayos de degradación mediante Fenton heterogéneo debido, en primer lugar, a la contribución del catalizador al proceso homogéneo y, en segunda instancia, para determinar si la concentración residual de hierro excede el valor permisible de acuerdo con la normativa de vertimiento para hierro.
- Como alternativa del proceso heterogéneo, se aconseja estudiar e investigar tratamientos de activación de la calamina con el fin de optimizar la degradación del colorante y disminuir el tiempo de reacción.

Referencias

- Abou-Gamra, Z. (2014). Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(3), 285-291, <http://doi.org/10.4236/aces.2014.43031>
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S., Chuong, C., Khatoon, A., Wani, W., Kumard, R & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801-30818. <https://doi.org/10.1039/c4ra16959j>
- Ahmed, N., Amany, S & Azza, K. (2012). Textile Dyes Xenobiotic and Their Harmful Effect. En *Non-Conventional Textile Waste Water Treatment*. (pp 31-64).
- Alamo-Nole, L., Perales, O., González, A., Olivencia, C & Roman, F. (2018). Simultaneous Adsorption of Cationic and Anionic Dyes by Chitosan/Cellulose Beads for Wastewaters Treatment. *International Journal of Environmental Research*, 12, 59-65. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0066-2>
- Alcántara, T y Rodríguez, J. (2008). Catalizadores para la protección del medio ambiente. En Rodríguez, J. (Ed). *Hacia un uso sostenible de los recursos naturales* (pp 63-75). Universidad Internacional de Andalucía.
- Amor, C., Marchão, L., Lucas, M & Peres, J. (2019). Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review. *Water*, 11(2), 1-29. <https://doi.org/10.3390/w11020205>
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation process (AOP) for wáter purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
- Antoni, M., Iraca, F & Romero, M. (2017). *Abstract review on: Color Removal from textile effluents by biological processes*. Pantarei-Water solutions. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35799.68009>
- Babel, S & Kurniawan, T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(3), 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Babuponnusami, A & Muthukumar, K. (2013). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bae, J., Freeman, H & Kim, S. (2006). Influences of New Azo Dyes to the Aquatic Ecosystem. *Fibers and Polymers*, 7(1), 30-35. <https://doi.org/10.1007/BF02933599>
- Bafana, A., Devi S, & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19, 350-371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>

- Banat, M., Nigam, P, Singh, D & Marchant, R. (1997). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)
- Barbusinski, K., & Majewski, J. (2003). Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder, *Polish Journal of Environmental Studies*, 12, 151–155.
- Bauer, R & Fallmann, H. (1997). The photo-fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on Chemical Intermediates*, 23(4), 341-354. <https://doi.org/10.1163/156856797X00565>
- Bayode, A. (2016). *Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by microwave-assisted hybrid clay material* [Tesis de maestría, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad de Reedemer]. Archivo digital. <https://run.edu.ng/directory/oermedia/19660553535228.pdf>
- Beltrán, F.J., Rivas, J., Álvarez, P.M., Alonso, M.A., Benito, A. (1999). A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 4189-4199.
- Benkhaya, S., Rabet, S & Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Berneth, H. (2008). Azine dyes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 475–514). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany.
- Castellar, M y Osorio, J. (2012). *Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios* [Tesis de pregrado, Universidad de San Buenaventura]. Archivo digital. http://bibliotecadigital.usb.edu.co/bits/tream/10819/1144/1/Estado%20del%20arte%20de%20la%20fotocat%C3%A1lisis_Mar%C3%ADa%20Irene%20Castellar%20Ramos_USBCTG_2012.pdf
- Castro, E., Avellaneda, A & Marco, P. (2013). Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatment for the Removal of Benzidine-Derived Dyes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3), 873-885. <http://doi.org/10.1002/ep.11865>
- Chamarro, E., Marco, A & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-51. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00342-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00342-0)
- Chan, K & Chu, W. (2003). The dose and ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine. *Environmental Technology*, 24(6), 703-710. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330309385606>

Chau, D., Yang, C., Chen, K & Tsai, Y. (2020). Recent Trends in Removal Pharmaceuticals and Personal Care Products by Electrochemical Oxidation and Combined Systems. *Water*, 12, 2-30. <http://dx.doi.org/10.3390/w12041043>

Clemente, A., Chica, E y Peñuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16 (2), 211 – 223. <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v16n2/v16n2a19.pdf>

Clifton, J & Leikin, J. (2003). Methylene blue. *American Journal of Therapeutics*, 10, 289–291. <https://doi.org/10.1097/00045391-200307000-00009>

Cohen, M & Smetzer, J. (2016) Methylene blue is a monoamine oxidase inhibitor; severe harm and death associated with low-dose methotrexate; potentially dangerous mix-up between cancer drugs. *Hospital Pharmacy*, 51, 110–114. <https://doi.org/10.1310/hpj5102-110>

De la Cruz, N (2013). *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados* [Tesis doctoral en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Universidad de Barcelona. Archivo digital. https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/308120/NDLCG_TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed

Días, A & Bezerra, R. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. En Singh S. y Tripathi R.(Eds). *Environmental Bioremediation Technologies* (pp. 445-463). Springer Berlin Heidelberg.

Domenech, X., Wilson, F & Jardim, M. (2004). Capítulo I: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En M.A Blesa & B. Sánchez (Eds.). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (pp. 3-25). Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología Para el Desarrollo.

Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57-71. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3)

Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD). (1997). *Handling Dyes Safely*.

Elmorsi, T. (2011). Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2, 817-827. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.26093>

Fentona, R., Dotycz, K & Chemizmu, C. (2009). Fenton Reaction - Controversy Concerning The Chemistry. *Ecological Chemistry and Engineerings*, 16(3), 347-358. https://www.researchgate.net/publication/279937336_Fenton_reaction_Controversy_concerning_the_chemistry

Franco, A., Neves, M., Carrott., Mendonca, M., Pereira, M & Monteiro, O. (2009). *Journal of Hazardous Materials*, 161, 545-550. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.133>

- Fu, F., Dionysiou, D & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205, <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.06>
- Gamarra, C y Toro, A. (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1), 24-34. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2014000100004
- Garrigós, M. (2003). *Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de compuestos tóxicos constituyentes de colorantes azo*. [Tesis doctoral, Universidad de Alicante]. Archivo digital. <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3552/1/Garrigos-Selva-M-del-Carmen.pdf>
- Garza, N. (2003). Caracterización micro estructural y superficial de aceros laminados en caliente y en frío. [Tesis de maestría en ciencias de ingeniería mecánica, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Archivo digital. <https://core.ac.uk/download/pdf/76591715.pdf>
- Glaze, W., Kang, W & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Graham, K., Wrangler, E & Aasen, L. Susceptibility of the mealworm to photodynamic injury by methylene blue, *Canadian Journal of Zoology*, 50, 1625-1629. <https://doi.org/10.1139/z72-214>
- Gulkala, I; Surucu, G y Dilek, F. (2005). Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 136, 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.006>
- Hernandez, I., Martinez, V., Barrera, C., Pavón, S., Bernal, L & Lugo, V. (2011). Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *Avances en ciencia e ingeniería*, 2(1), 21-36. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627681003>
- Huang, W., Chen, J & Zhang, J. (2018). Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 29256–29266. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2906-1>
- Imlay, J. (2008). Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. *Annual Review of Biochemistry*, 77, 755–76. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.061606.161055>.
- INVERMEC. (2013). Procesos de generación de cascarilla provenientes de tratamientos térmicos. Informe técnico. Departamento de gestión ambiental. Manizales. República de Colombia.
- Ishak, A., Murshed, M., Akil, H., Ismail, N., Rasib, Z & Al-Gheethi, A. (2020). The Application of Modified Natural Polymers in Toxicant Dye Compounds Wastewater: A Review. *Water*, 12, 2-32. <https://doi.org/10.3390/w12072032>

- Islam, S., Kurny, A & Gulshan, F. (2015). Degradation of Commercial Dyes Using Mill Scale by photo-Fenton. *Environmental Processes*, 2, 215-224. <https://doi.org/10.1007/s40710-014-0055-1>
- Kansedo, J; Katheresan, V y Lau, S. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Khodadadi, T., Solgi, E., Mortazavi, S & Nourmoradi, H. (2020). Comparison of advanced oxidation methods of Fenton, UV/Fenton, and O₃ /Fenton in treatment of municipal wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 108-115. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26373>
- Kumar, J., Ponmurugan, P & Kanna, A. (Eds). (2020). *A Primer on Earth Pollution: Pollution Types and Disposal*. Bentham Books.
- Levchuk, I., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2014). Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water. *Science of The Total Environment*, 415-433.
- Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N & Kasai, E. (2007). Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.05.002>
- Liu, S., Huang, Y., Zhang, A., Pan, L & Chen, X. (2013). Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 586-590. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.003>
- Liu, X., Sang, Y., Yin, H., Lin, A., Guo, Z & Liu, Z. (2018). Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction. *MOJ Ecology & Environmental Science*, 3(1), 10-15. <http://doi.org/10.15406/mojes.2018.03.00060>
- Mahmoodi, N. (2011). Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. *Desalination*, 279 (1,3), 332-337, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.027>
- Martín, M., López, F & Torralba, M. (2012). Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmaking and Steelmaking*, 39(3), 155-162. <https://doi.org/10.1179/1743281211Y.0000000078>
- Melgoza, D., Peralta, J & Hernández, A. (2009). Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8,596-599. <https://doi.org/10.1039/b817287k>
- Mosbah, A., Chouchane, H., Abdelwahed, S., Redissi, A., Hamdi, M., Kouidhi, S., Neifar, M., Masmoudi, A., Cherif, A & Mnif, W. (2019). Peptides Fixing Industrial Textile Dyes: A New Biochemical Method in Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry*, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2019/5081807>

- Oller, S., Malato, S & Sánchez, J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141 – 4166. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Nichela, D. (2012). *Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de La Plata]. Archivo digital. <https://core.ac.uk/download/pdf/15759821.pdf>
- Palacino, L y Pino, C. (2021). Identificación y Caracterización de Calamina para la determinación de potenciales aplicaciones. [Tesis de pregrado, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito]. Archivo digital.
- Pereira, C., Oliveira, L & Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton like reactions – a review. *Clay Minerals*, 47, 285-302. <http://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>
- Pérez, G. (2020). *Evaluación del efecto del ligando sobre la generación de especies reactivas del oxígeno en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2- Dihidroxibencenos* [Tesis de doctorado, Universidad de Concepción]. Archivo digital.
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.
- Pinheiro, H., Touraud, E & Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61(2), 121-139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.009>
- Platzet, T. (2010). Risk from exposure to arylamines from consumer products and hair dyes. *Frontiers in Bioscience*, 2, 1169-1183. <https://doi.org/10.2741/e177>
- Pliego, G. (2012). *Intensificación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales* [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid]. Archivo digital. <http://hdl.handle.net/10486/9041>
- Pontes, R., Moraes, J., Machulek, A & Pinto, J. (2010). A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), 402-413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.044>
- Popli, S., Upendra, D & Patel, D. (2013). Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 405-420. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0499-x>
- Pusyn, T & Mostrag, A. (Eds). (2012). *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/1381>

Qin, Q., Liu, Y., Li, X., Sun, T & Xu, Y. (2018). Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced CuFe₂O₄. *RSC advances*, 8(2), 1071-1077. <https://doi.org/10.1039/C7RA12488K>

Rita, K. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*. 4(1) 22–26. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

Salazar, A. (2017). *Oxidación Catalítica de Fenol Empleando un Subproducto de la Industria Metalmeccánica Como Catalizador*. [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales]. Archivo digital. <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/62332/1053784806.2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Sánchez, C. (2015). Reacciones Fenton. Serie: tratamientos terciarios. Fichas técnicas de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Asistencia técnica para el apoyo a INDITEX en su estrategia global de gestión del agua. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12265.39521>

Shah, A., Dai, N & Mitch, W. (2013). Application of Ultraviolet, Ozone, and Advanced Oxidation Treatments to Washwaters To Destroy Nitrosamines, Nitramines, Amines, and Aldehydes Formed during Amine-Based Carbon Capture. *Environmental Science & Technology*, 47, 2799-2808. <https://doi.org/10.1021/es304893m>

Shaikh, J., Patil, N., Shinde, V & Gaikwad, B. (2016). Simultaneous decolorization of methyl red and generation of electricity in microbial fuel cell by *Bacillus circulans* NPP1. *Journal Microbial & Biochemical Technology*, 8(5), 428-432. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000320>

Sheng, H & Li, L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Research*, 27(12), 1743-1748. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90112-U](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90112-U)

Shi, Y., Wang, J., Tan, P. Study on the Treatment of Mercury in Sea Water with Steel Slag. *Journal of Qingdao University of Science and Technology*, 32(3), 3-80.

Sievers, M. (2011). Advanced Oxidation Processes. En *Treatise on Water Science* (pp. 377– 408). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>

Singh, K & Kamaljit, S. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(9), 807-878. <https://doi.org/10.1080/10643380903218376>

Singh, J., Chang, Y., Koduro, J & Yang, J. (2018). Potential degradation of methylene blue (MB) by nano-metallic particles: A kinetic study and possible mechanism of MB degradation, *Environmental Engineering Research*, 23(1), 1-9. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.158>

- Solís, M., Durán, A., Rigas, F., Morales, A., Navarrete, M & Ramírez, R. (2014). Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. *Water Reclamation and Sustainability*, 199-227, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>
- Spuhler, D., Rengifo, J & Pulgarin C. (2010). The effect of Fe₂p, Fe₃p and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K-12. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96,126–41, <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.010>
- Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology Biotechnology*, 56(1-2), 69-80. <http://doi.org/10.1007/s002530100686>
- Taylor, S & Jacobs, P. (1996). Reverse Osmosis and nanofiltration. *Water Treatment Membrane Processes* (pp. 1-9). McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- Thakare, S. (2004). Catalytic degradation of methylene blue by Fenton like system: model to the environmental reaction. *Journal of Environmental Sciences*, 16(2), 285-287.
- Tiiffekqi, M., Demirbas, A & Genc, H. (1997). Evaluation of steel furnace slags as cement additives. *Cement Concrete Research*, 27(11), 1713-1717. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00158-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00158-0)
- Urmi, S., Kurni, A & Gulshan, F. (2015). Decolorization of Methyl Orange Using Mill Scale by Photo-Fenton Reaction. *Procedia Engineering*, 105, 844-851. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.100>
- Van der Bruggen, B., Lejon, L & Vandecasteele, C. (2003). Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure driven membrane processes. *Environmental Science & Technology*, 37(17), 3733–3738. <https://doi.org/10.1021/es0201754>
- Vasudeban, J., Rajan, S & Kumar, P. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58-81. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>
- Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S & Mallick, T. (2021). A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *The Chemical Record*, 21, 1-42. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>
- Vera, G., Vinder, A & Simonic, M. (2004). Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67(2), 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- World Bank. (2014). *The Bangladesh Responsible Sourcing Initiative. A NEW MODEL FOR GREEN GROWTH?* <https://documents1.worldbank.org/curated/en/614901468768707543/pdf/922610WP0P11950DEL0FOR0GREEN0GROWTH.pdf>

- Wang, Q., Tian, S & Ning, P. (2014). Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 643-649. <https://doi.org/10.1021/ie403402g>
- Wang, P., Zhou, X., Zhang, Y., Yang, L., Zhi, K., Wang, L., Zhang, L & Guo, X. (2017). Unveiling the mechanism of electron transfer facilitated regeneration of active Fe²⁺ by nano-dispersed iron/graphene catalyst for phenol removal. *Royal Society and Chemistry*. 7. 26984-26991. <https://doi.org/10.1039/C7RA04312K>
- Xu, L & Wang, J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.116>
- Xu, L & Wang, J. (2012). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>
- Yang, X., Chen, W., Huang, J., Zhou, Y., Zhu, Y & Li, C. (2015). Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe₃O₄@rGO@TiO₂-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific Reports*, 5, 1-10. <https://doi.org/10.1038/srep10632>
- Zambrano, N y Navarro, M. (2019). Evaluación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrógeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la pontificia Universidad Javeriana. [Tesis de pregrado en Ingeniería Química, Fundación Universidad de América]. Archivo digital. <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7394/1/6132170-2019-1-IQ.pdf>
- Zeng, G. (2007). Status of treatment process and comprehensive utilization of converter steel slag at Lianyuan steel, *Lianyuan steel Tech Manager*, 2, 26-29.
- Zhang, L., Li, N., Zhao, F & Li, K. (2004). Spectroscopic study on the interaction between methylene blue and chondroitin 4-sulfate and its analytical application. *Analytical Science*, 20(3), 445-450. <http://doi.org/10.2116/analsci.20.445>
- Zuo, R., Du, G., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., Mei, L & Li, Z. (2014). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/170148>

Anexos

A. Cálculos para la preparación de los reactivos

- Preparación de la solución buffer de pH 3

Con el fin de fijar el pH de las muestras de trabajo en un rango de pH entre (2.5-3.0), se estudiaron las concentraciones de ácido fosfórico y de sal anhidra disódica determinadas en la investigación de Ferre (2017) que permiten mantener el potencial de hidrógeno en solución durante el tiempo de reacción. Con las concentraciones definidas de estas sustancias, se determina la cantidad volumétrica de ácido fosfórico 4M y la cantidad másica de la sal anhidra disódica que logran un balance adecuado de cargas iónicas para el volumen final de mezcla. En la Tabla 12, se muestran las cantidades requeridas para preparar la solución tampón de pH 3, utilizando agua destilada para completar 1000 mL.

Tabla 12. Cantidades de reactivos para solución tampón

pH de la solución	Concentración H_3PO_4 (M)	H_3PO_4 (4M)	NaH_2PO_4
3	0,0136	(mL)	(g)
		3,4	13,60

- Preparación del agua sintética.

Con el fin de obtener 10 mg/L de solución coloreada (Figura 23), se pesaron 0,01 gramos de azul de metileno y se diluyeron en 1000 mililitros de la solución buffer de pH 3.



Figura 23. Agua coloreada con 10 mg/L de azul de metileno

- Determinación del volumen de peróxido de hidrógeno requerido en cada experimento. La concentración de peróxido de hidrógeno está al 30% p/v, es decir, contiene 30 gramos de peróxido por cada 100 mL de solución.

$$\frac{30 \text{ gramos}}{100 \text{ mL}} = 300.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Inicialmente, se prepara una solución de 30.000 mg/L (881,96 mM) de peróxido de hidrógeno, diluyendo 1 mL de peróxido al 30% a 10mL con agua destilada. Con la siguiente ecuación, se determina el volumen requerido de H₂O₂ a adicionar en la solución sintética de 200 mililitros reemplazando cada una de las concentraciones necesarias de H₂O₂ (2,94, 2,058 y 1,176) milimolar (Volumen de solución de 881,96mM = $\frac{\text{Concentración de H}_2\text{O}_2 * 200 \text{ mL}}{881,96 \text{ mM}}$

Tabla 13).

$$\text{Volumen de solución de 881,96mM} = \frac{\text{Concentración de H}_2\text{O}_2 * 200 \text{ mL}}{881,96 \text{ mM}}$$

Tabla 13. Volúmenes requeridos de H₂O₂ en los experimentos de Fenton homogéneo.

		H ₂ O ₂ (mmol/L)		
		2,94	2,058	1,176
Volúmenes a agregar de solución de 881,96mM	mL	0,667	0,467	0,267
		0,667	0,467	0,267
		0,667	0,467	0,267

- Determinación del volumen de sulfato de hierro requerido en cada experimento.

Inicialmente, se prepara una solución de sulfato ferroso de 10000 mg/L (10g/L), utilizando FeSO₄·7H₂O y agua destilada; posteriormente, se determina el volumen requerido de esta solución para aplicar en cada experimento de acuerdo con la concentración deseada de sulfato de hierro.

Para obtener la solución inicial de 10 g/L de sulfato ferroso, se calcula la cantidad en miligramos de sulfato de hierro heptahidratado con pureza del 99% requerida para obtener una solución final de 250 mililitros.

$$M \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{10000 \text{ mg FeSO}_4}{L} * \left[\frac{278,05 \text{ mg}}{\frac{\text{mmol}}{151,908 \text{ mg}}} \right] * 0,250 L * \frac{100\%}{99\%}$$

$$M \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 4.622,18 \text{ mg (4,62 g)}$$

Las concentraciones de FeSO_4 se determinaron a partir de las relaciones $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$: 1/10 (0,1), 1/15 (0,0667) y 1/20 (0,05) y las concentraciones establecidas de peróxido de hidrógeno 2,94 mM (100 mg/L), 2,058mM (70 mg/L) y 1,176 mM (40 mg/L).

En este sentido, cada concentración de FeSO_4 se obtiene con el producto entre cada concentración de H_2O_2 y el valor decimal de la relación $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (Tabla 14).

Tabla 14. Concentraciones de FeSO_4 asociadas a la relación $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

			H_2O_2 (mmol/L)		
			2,94	2,058	1,176
Relación $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	1:10	FeSO_4 (mmol/L)	0,294	0,2058	0,1176
	1:15		0,196	0,1372	0,08
	1:20		0,147	0,103	0,059

Reemplazando cada concentración calculada de FeSO_4 en la siguiente ecuación, se obtienen los respectivos volúmenes en mililitros de la solución de sulfato ferroso de 10g/L(65,83mM) que deben aplicarse a la solución coloreada de 200 mililitros (Tabla 15).

$$\text{Volumen a agregar de } \text{FeSO}_4 = \frac{\text{Concentración de } \text{FeSO}_4 * 200 \text{ mL}}{65,83 \text{ mM}}$$

Tabla 15. Volúmenes de FeSO_4 requeridos en experimentos de Fenton homogéneo.

		H_2O_2 (mmol/L)		
		2,94	2,058	1,176
Volúmenes a agregar de FeSO_4	mL	0,89	0,63	0,36
		0,60	0,42	0,24
		0,45	0,31	0,18

B. Registro fotográfico

En las siguientes fotografías (Figura 24, Figura 25, Figura 26) se aprecian las muestras finales de los 9 experimentos realizados con el proceso de oxidación de Fenton homogéneo. Para cada figura, las muestras ubicadas al lado izquierdo representan los

experimentos con la relación de Fe:H₂O₂ de (1:20), las del centro, la relación (1:15) y las de la derecha, la relación (1:10).

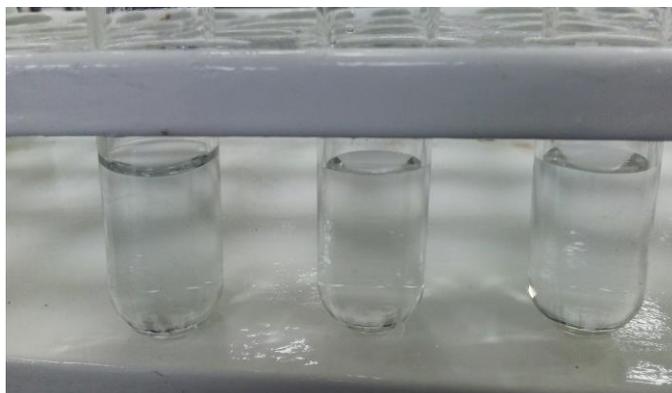


Figura 24. Alícuotas finales de experimentos 1, 2 y 3 con 2,94 mM (100 mg/L) de H₂O₂



Figura 25. Alícuotas finales de experimentos 4, 5 y 6 con 2,058 mM (70 mg/L) de H₂O₂

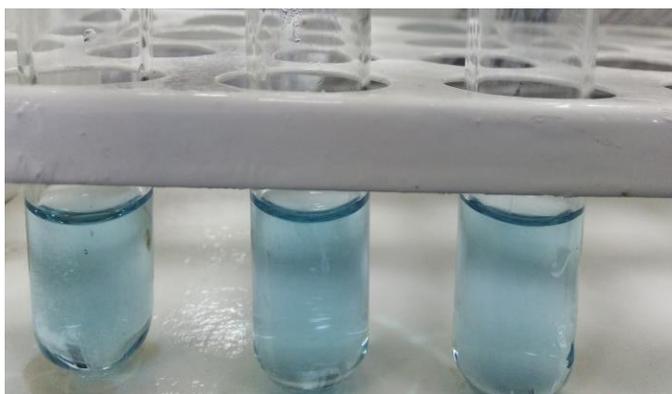


Figura 26. Alícuotas de experimentos 7, 8 y 9 con 1,176 mM (40 mg/L) de H₂O₂

Las Figura 27, Figura 28, Figura 29 y Figura 30 presentan la decoloración de las muestras del experimento de Fenton Heterogéneo en condiciones de pH ácido y utilizando 3 dosis de calamina.

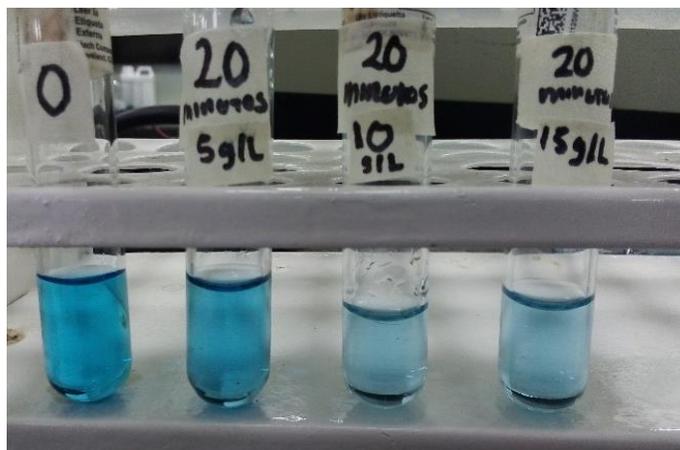


Figura 27. Alícuotas en 20 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H₂O₂.

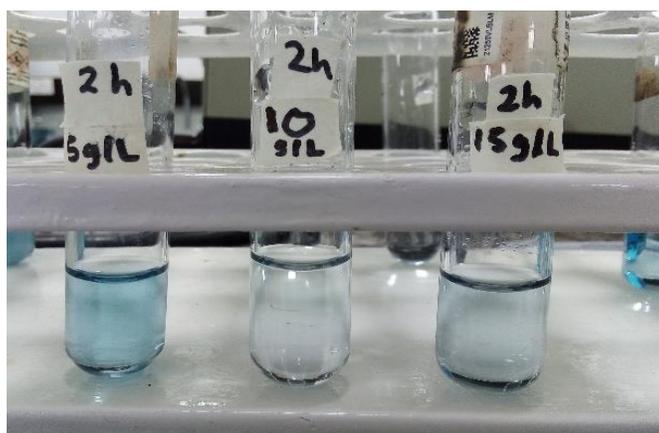


Figura 28. Alícuotas en 120 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H₂O₂.

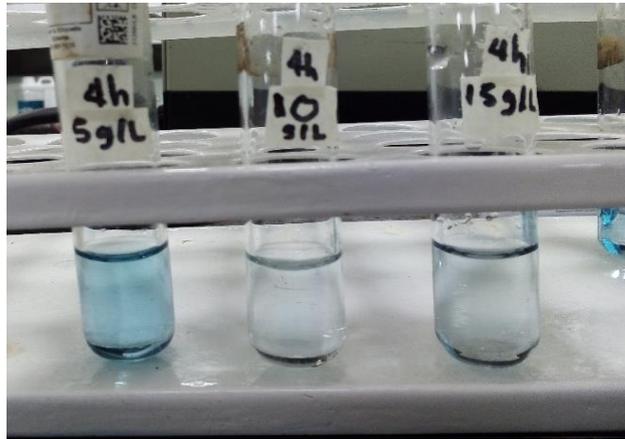


Figura 29. Alícuotas en 240 minutos con (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM H_2O_2 .

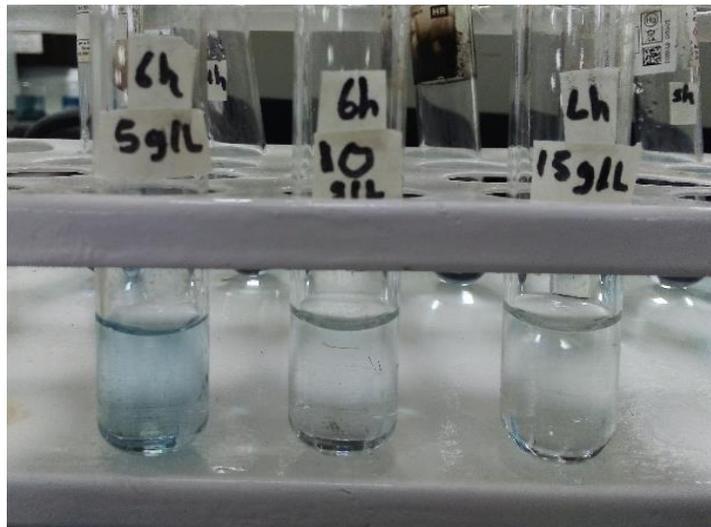


Figura 30. Alícuotas del experimento de Fenton Heterogéneo a pH 3, (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM de H_2O_2 en 360 minutos de reacción.

La Figura 31 muestra el color final de las muestras obtenidas con el experimento de Fenton heterogéneo, en condiciones de pH 9 y con las tres dosis de calamina (5, 10 y 15) g/L. Como se observa, se presenta una leve disminución de color de las muestras finales con respecto a la muestra inicial (alícuota izquierda).

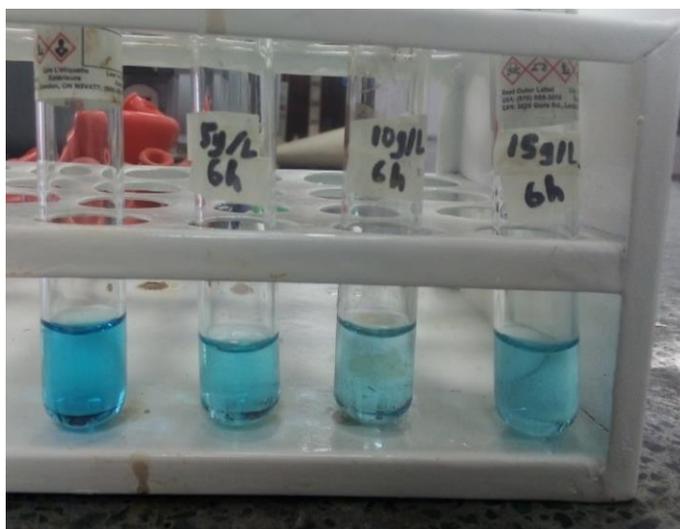


Figura 31. Alícuotas finales de los experimentos de Fenton heterogéneo a pH 9, (5, 10 y 15) g/L de calamina y 2,94 mM de H₂O₂ en 360 minutos de reacción.

C. Datos obtenidos de los experimentos de Fenton homogéneo y heterogéneo

Tabla 16. Datos obtenidos de los experimentos de Fenton homogéneo

Experimento 1: Relación Fe: H ₂ O ₂ [1:10]		
FeSO ₄		0,294 mM (44,6mg/L)
H ₂ O ₂		2,94 mM (100mg/L)
pH		2,83
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,51	9,447
20	0,085	0,313
40	0,041	0,031
60	0,037	0,005
Experimento 2: Relación Fe: H ₂ O ₂ [1:15]		
FeSO ₄		0,196 mM (29,77 mg/L)
H ₂ O ₂		2,94 mM (100mg/L)
pH		2,85
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)

0	1,515	9,476
20	0,115	0,505
40	0,096	0,383
60	0,08	0,281
Experimento 3: Relación Fe: H₂O₂ [1:20]		
FeSO₄		0,147 mM (22,33 mg/L)
H₂O₂		2,94 mM (100mg/L)
pH		2,85
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,521	9,517
20	0,239	1,300
40	0,200	1,050
60	0,164	0,819
Experimento 4: Relación Fe: H₂O₂ [1:10]		
FeSO₄		0,2058 mM (31,26mg/L)
H₂O₂		2,058 mM (70mg/L)
pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,530	9,575
20	0,103	0,428
40	0,084	0,306
60	0,066	0,191
Experimento 5: Relación Fe: H₂O₂ [1:15]		
FeSO₄		0,137 mM (20,84 mg/L)
H₂O₂		2,058 mM (70mg/L)
pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,530	9,575
20	0,207	1,095
40	0,166	0,832
Experimento 6: Relación Fe: H₂O₂ [1:20]		
FeSO₄		0,103 mM (16,63 mg/L)
H₂O₂		2,058 mM (70mg/L)

pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,530	9,575
20	0,290	1,627
40	0,270	1,499
60	0,230	1,242
Experimento 7: Relación Fe: H₂O₂ [1:10]		
FeSO₄		0,1176 mM (16,63 mg/L)
H₂O₂		1,176 mM (40mg/L)
pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,531	9,581
20	0,277	1,223
40	0,188	0,973
60	0,149	0,723
Experimento 8: Relación Fe: H₂O₂ [1:15]		
FeSO₄		0,08 mM (11,9 mg/L)
H₂O₂		1,176 mM (40mg/L)
pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,531	9,581
20	0,303	1,710
40	0,272	1,511
60	0,210	1,114
Experimento 9: Relación Fe: H₂O₂ [1:20]		
FeSO₄		0,059 mM (8,93 mg/L)
H₂O₂		1,176 mM (40mg/L)
pH		2,88
Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,530	9,575
20	0,398	2,319
40	0,361	2,082
60	0,291	1,633

Tabla 17. Datos registrados de experimento Fenton heterogéneo con (5g/L) de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H₂O₂ y pH de 2,97.

t(min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	1,501	1,501	1,501	9,389	-
20	0,780	0,793	0,787	4,809	48,8
40	0,701	0,707	0,704	4,281	54,4
60	0,693	0,695	0,694	4,216	55,1
80	0,425	0,433	0,429	2,518	73,2
100	0,316	0,320	0,318	1,806	80,8
120	0,310	0,315	0,313	1,771	81,1
140	0,299	0,291	0,295	1,659	82,3
180	0,286	0,289	0,288	1,611	82,8
200	0,280	0,284	0,282	1,576	83,2
220	0,271	0,277	0,274	1,524	83,8
240	0,263	0,261	0,262	1,447	84,6
260	0,255	0,247	0,251	1,377	85,3
280	0,224	0,223	0,224	1,201	87,2
300	0,221	0,225	0,223	1,197	87,2
320	0,217	0,220	0,219	1,169	87,6
340	0,180	0,191	0,186	0,957	89,8
380	0,156	0,163	0,160	0,790	91,6
400	0,139	0,145	0,142	0,678	92,8

Tabla 18. Datos obtenidos de experimento Fenton heterogéneo con 10 g/L de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H₂O₂ y pH de 3,01.

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	1,499	1,499	1,499	9,376	-
20	0,345	0,355	0,350	2,011	78,55
40	0,293	0,301	0,297	1,672	82,17
60	0,219	0,231	0,225	1,210	87,09
80	0,167	0,177	0,172	0,870	90,72
100	0,126	0,133	0,130	0,598	93,62
120	0,12	0,129	0,125	0,566	93,96
140	0,119	0,123	0,121	0,544	94,20
180	0,117	0,114	0,116	0,508	94,58
200	0,115	0,111	0,113	0,492	94,75
220	0,112	0,110	0,111	0,479	94,89

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
240	0,09	0,099	0,095	0,374	96,01
260	0,088	0,089	0,089	0,335	96,42
280	0,067	0,069	0,068	0,204	97,83
300	0,059	0,061	0,060	0,153	98,37
320	0,055	0,057	0,056	0,127	98,65
340	0,05	0,050	0,050	0,088	99,06
380	0,046	0,049	0,048	0,072	99,23
400	0,043	0,047	0,045	0,056	99,40

Tabla 19. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 15 g/L de calamina, 100 mg/L (2,94 mM) de H₂O₂ y pH de 2,99.

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio absorbancia	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	1,493	1,493	1,493	9,338	-
20	0,350	0,337	0,344	1,970	78,91
40	0,287	0,291	0,289	1,620	82,65
60	0,219	0,229	0,224	1,204	87,11
80	0,179	0,169	0,174	0,928	90,06
100	0,075	0,082	0,079	0,271	97,10
120	0,073	0,076	0,075	0,246	97,37
140	0,071	0,075	0,073	0,236	97,47
180	0,069	0,072	0,071	0,220	97,65
200	0,067	0,071	0,069	0,210	97,75
220	0,063	0,067	0,065	0,185	98,02
240	0,061	0,064	0,063	0,169	98,19
260	0,059	0,06	0,060	0,149	98,40
280	0,053	0,056	0,055	0,117	98,74
300	0,049	0,051	0,050	0,088	99,05
320	0,045	0,047	0,046	0,063	99,33
340	0,043	0,045	0,044	0,050	99,46
380	0,039	0,041	0,040	0,024	99,74
400	0,037	0,040	0,039	0,015	99,84

Tabla 20. Datos obtenidos de experimento Fenton heterogéneo con 5g/L, 100 mg/L (2,94 mM) de H₂O₂ y pH de 8,83.

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	1,503	1,503	1,503	9,402	-
20	1,310	1,323	1,317	8,207	12,71

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
40	1,283	1,295	1,289	8,030	14,59
60	1,208	1,213	1,211	7,527	19,94
80	1,194	1,197	1,196	7,431	20,96
100	1,191	1,194	1,193	7,412	21,17
120	1,180	1,186	1,183	7,351	21,82
140	1,112	1,121	1,117	6,925	26,35
180	1,109	1,112	1,111	6,886	26,76
200	1,076	1,085	1,081	6,694	28,80
220	1,075	1,085	1,080	6,691	28,84
240	1,058	1,067	1,063	6,578	30,03
260	1,040	1,049	1,045	6,463	31,26
280	1,037	1,042	1,040	6,431	31,60
300	1,037	1,041	1,039	6,428	31,63
320	1,025	1,029	1,027	6,351	32,45
340	1,024	1,019	1,022	6,316	32,83
380	1,015	1,017	1,016	6,280	33,20
400	1,012	1,015	1,014	6,264	33,37

Tabla 21. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 10 g/L de calamina, 100 mg/L (2,94mM) de H₂O₂ y pH de 8,87.

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	1,505	1,505	1,505	9,415	-
20	1,181	1,190	1,186	7,370	21,72
40	1,179	1,167	1,173	7,287	22,60
60	1,179	1,167	1,173	7,287	22,60
80	1,171	1,173	1,172	7,280	22,67
100	1,170	1,171	1,171	7,271	22,78
120	1,159	1,168	1,164	7,226	23,25
140	1,157	1,168	1,163	7,219	23,32
180	1,157	1,165	1,161	7,210	23,42
200	1,156	1,161	1,159	7,194	23,59
220	1,139	1,157	1,148	7,127	24,31
240	1,141	1,148	1,145	7,104	24,55
260	1,123	1,132	1,128	6,995	25,70
280	1,097	1,094	1,096	6,790	27,88
300	1,031	1,037	1,034	6,396	32,07
320	1,017	1,023	1,020	6,306	33,02

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración (mg/L)	% Remoción
340	1,012	1,021	1,017	6,284	33,26
380	1,012	1,012	1,012	6,255	33,57
400	1,006	0,999	1,003	6,194	34,21

Tabla 22. Datos reportados de experimento Fenton heterogéneo con 15 g/L de calamina, 100 mg/L(2,94mM) de H₂O₂ y pH de 8,81.

t (min)	Absorbancia	Absorbancia réplica	Promedio	Concentración mg/L	% remoción
0	1,497	1,497	1,497	9,364	-
20	1,217	1,195	1,206	7,498	19,92
40	1,187	1,184	1,186	7,367	21,33
60	1,145	1,153	1,149	7,133	23,83
80	1,064	1,069	1,067	6,604	29,47
100	1,063	1,065	1,064	6,588	29,64
120	1,042	1,054	1,048	6,486	30,74
140	1,041	1,045	1,043	6,453	31,08
180	1,036	1,037	1,037	6,412	31,53
200	1,035	1,037	1,036	6,409	31,56
220	1,029	1,034	1,032	6,380	31,87
240	1,029	1,031	1,030	6,370	31,97
260	1,028	1,029	1,029	6,361	32,07
280	1,010	1,015	1,013	6,258	33,17
300	1,01	1,013	1,012	6,252	33,24
320	1,009	1,001	1,005	6,210	33,68
340	1,004	1,001	1,003	6,194	33,85
380	1,001	0,998	1,000	6,175	34,06
400	0,997	0,996	0,997	6,155	34,27

Tabla 23. Resultados de DQO y COT de los experimentos de Fenton heterogéneo

Muestra	DQO (mg/L)	COT(mg/L)
Muestra inicial (con 10mg/L de azul de metileno y pH 3)	13,1	3,1
Experimento con 10 g/L de calamina y pH 3	39	2

Muestra	DQO (mg/L)	COT(mg/L)
Experimento con 15 g/L de calamina y pH 3	37,8	1,4
2,94 mM de peróxido de hidrógeno	36	-