

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

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Evaluation of the Fenton process for the treatment of a colored synthetic solution using mill scale

Julieth A. Acero^{1§}, Amalia Avendaño-Sánchez¹, Ángela Bermúdez-Castañeda²

¹*Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Centro de Estudios Ambientales, Programa de Maestría en Ingeniería Civil, Bogotá, Colombia.*

²*Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Diseño Sostenible en Ingeniería Mecánica – DSIM, Bogotá, Colombia*

§julieth.acero@mail.escuelaing.edu.co, amalia.avendano@escuelaing.edu.co, abercas2@upvnet.upv.es

Acero JA, Avendaño-Sánchez A, Bermúdez-Castañeda A. Evaluación del proceso Fenton para el tratamiento de un agua sintética coloreada empleando calamina. Ingeniería y Competitividad, 2023 25(1) e-21712105. <https://doi.org/10.25100/iyv.25i1.12105>

Recibido: 19 de abril de 2022 - **Aceptado:** 4 de noviembre de 2022

Resumen

La eliminación de colorantes sintéticos del medio acuoso representa un gran desafío ambiental debido a su compleja estructura química y baja biodegradabilidad. En esta investigación, se evaluó el proceso Fenton para el tratamiento de un agua coloreada con azul de metileno. En primer lugar, la aplicación del método Fenton homogéneo permitió seleccionar una dosis óptima de peróxido de hidrógeno de 2.94 mM (100 mg/L) y una relación óptima de Fe(II):H₂O₂ de 1:10, a partir de las cuales se obtuvo una eliminación de 99.9% del colorante. Posteriormente, se desarrolló el proceso Fenton heterogéneo usando como catalizador tres tipos de calamina provenientes de procesos de transformación del acero. Con la aplicación del proceso de Fenton heterogéneo y empleando la calamina tipo 2

(alto carbono) se reportó una degradación del colorante de 99.8%, una eliminación de la DQO de 86.3% y de 54.8% de COT, con una concentración óptima de 15 g/L de calamina, 2.94 milimolar (100mg/L) de peróxido de hidrógeno, con pH 3 y con 6 horas de reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos, la utilización de la calamina como catalizador del proceso Fenton es una alternativa al uso de desechos en la industria del acero. También se demostró que el modelo cinético de primer orden se ajusta apropiadamente a la degradación de azul de metileno mediante los procesos de Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo.

Palabras clave: Fenton heterogéneo, Calamina, Colorante, Azul de metileno.

Abstract

The removal of synthetic dyes from the aqueous medium represents a great environmental challenge because of its complex chemical structure and low biodegradability. In this research, was evaluated the Fenton process for the treatment of a solution colored with methylene blue. Firstly, the application of the homogeneous Fenton method allowed to select an optimal hydrogen peroxide dose of 2.94 mM (100 mg/L) and an optimum ratio of 1:10 of Fe(II):H₂O₂, from which a 99.9% removal of the dye was obtained. Later, the heterogeneous Fenton process was developed using as catalysts three types of mill scale from steel transformation processes. From this process, where mill scale type 2 (high carbon was used), a dye degradation of 99.8% was obtained, as well as a COD elimination of 86.3% and 54.8% of TOC were reported. The latest was achieved using an optimum concentration of 15 g/L of mill scale, 2.94 millimolar (100 mg/L) of hydrogen peroxide, at pH 3 and with 6 hours of reaction. According to those results, it is concluded that the use of mill scale as a catalyst for the Fenton process is an alternative for wastes in the steel industry in the frame of sustainability and circular economy. It was also demonstrated that the first-order kinetic model fits appropriately to the degradation of methylene blue, by homogeneous Fenton and heterogeneous Fenton processes.

Keywords: Heterogeneous Fenton, Mill scale, Dye, Methylene blue.

1. Introducción

La baja fijación de los colorantes sintéticos a las fibras textiles ocasiona la aparición de estos compuestos en las aguas residuales ⁽¹⁾. En efecto, se generan altos volúmenes de aguas coloreadas, que sin un tratamiento eficiente representan una grave amenaza para el ecosistema acuático. Específicamente, en los procesos de teñido y acabado se estima que aproximadamente un 15%

de los colorantes se pierden y se liberan al medio ambiente ⁽²⁾. La descarga de estos efluentes a los

medios receptores conlleva varias implicaciones ambientales debido a la alta toxicidad y baja biodegradabilidad de los colorantes. Además de afectar el aspecto estético de los medios receptores, los colorantes interfieren en la penetración de la luz solar en el agua, lo que reduce la tasa de fotosíntesis y afecta negativamente la diversidad acuática ⁽³⁾.

Por otra parte, los efectos contaminantes de estos compuestos se reflejan en la acumulación en sedimentos, en peces y en otras formas de vida acuática ⁽⁴⁾. 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 altamente dañinas, las cuales son absorbidas por los organismos a través de la piel, el tracto gastrointestinal o por inhalación ^(5,6). De igual forma, estos grupos amina también representan riesgos para la salud humana por los efectos carcinógenos y mutagénicos ⁽⁷⁾. En este sentido, es importante garantizar un tratamiento adecuado de los efluentes coloreados.

Varios métodos de tratamiento que van desde métodos físicos, químicos y biológicos han sido empleados para la eliminación de los colorantes del medio acuoso con el fin de disminuir su impacto en el medio ambiente ^(8,9). Sin embargo, por la complejidad de la estructura de los colorantes y las limitaciones de cada técnica es difícil seleccionar un tratamiento seguro y eficiente. En este sentido, procesos como la coagulación, la filtración y la adsorción por carbón activado son inapropiadas para la remoción de colorantes pues solamente transfieren al contaminante de una fase a otra ⁽¹⁰⁾. En el caso de los procesos de degradación biológica, la toxicidad de la mayoría de los tintes comerciales para los organismos utilizados en el proceso, así como los tiempos prolongados

requeridos desestimaría la aplicación de esta técnica ^(11,12). Por lo tanto, se necesita proceso de oxidación más fuerte que permita una completa mineralización de estas estructuras ⁽¹³⁾.

Al respecto, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se presentan 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. Entre los AOP disponibles, las reacciones de Fenton o similares a Fenton son atractivas porque la reacción produce radicales $\bullet\text{OH}$ altamente reactivos a través de la reacción de Fe^{+2} con H_2O_2 a temperatura y presión ambiente con un potencial redox de aproximadamente 2.73 eV, que se requiere para descomponer la mayoría de los tintes recalcitrantes ^(14,15).

Dentro de los materiales utilizados como catalizadores en el proceso Fenton, llaman la atención, los subproductos derivados de actividades industriales, por su bajo costo y su contenido en hierro. Particularmente, en la industria siderúrgica se producen grandes cantidades de una cascarilla de laminación o calamina que por su alto contenido en óxidos de hierro como *hematita* (Fe_2O_3), *magnetita* (Fe_3O_4) y *wustita* (FeO) ⁽¹⁶⁾, se convierte en una alternativa de interés para emplearse como sustituto económico en tecnologías de tratamiento de aguas residuales como el proceso Fenton. Con frecuencia, este subproducto

industrial se reincorpora nuevamente al proceso de generación del acero; sin embargo, una fracción de la calamina se dispone en rellenos sanitarios, representando una amenaza para las aguas subterráneas y el suelo, por la lixiviación de metales de la calamina⁽¹⁷⁾. En este sentido, es esencial encontrar alternativas de aprovechamiento adecuadas para este subproducto dada su enorme producción dentro del mercado del acero en Colombia.

El objetivo de esta investigación fue determinar la eficiencia del proceso Fenton heterogéneo para la degradación del colorante azul de metileno, empleando calamina como catalizador.

2. Metodología

2.1 Reactivos

Peróxido de hidrógeno (30% p/v) Marca: Chemi, azul de metileno Marca: Chemi, ácido ortofosfórico Marca: Panreac, sulfato de hierro heptahidratado Marca: Merck y agua destilada.

El azul de metileno se seleccionó como compuesto de estudio debido a que es un colorante catiónico que, por su carácter aromático y aplicación en distintos campos, requiere una eliminación adecuada del medio acuoso, con el fin de evitar efectos adversos en el ecosistema.

El material empleado como fuente de hierro y catalizador de la reacción de Fenton heterogéneo corresponde a la cascarilla de laminación

(calamina) proveniente de la elaboración de productos siderúrgicos. Se utilizaron tres muestras de calamina, las muestras tipo 1 y tipo 2 se identifican como de bajo y alto carbono, y la muestra tipo 3 corresponde a la calamina seca. Las muestras de calamina se trituraron suavemente en un mortero de porcelana con el fin de mejorar la uniformidad de las partículas y aumentar el área de superficie. Las muestras tipo 1 y tipo 2 presentaron un tamaño de partículas de 0.425 milímetros, y la muestra de calamina tipo 3 registró un tamaño promedio de 0.6 milímetros.

2.2 Determinación de la máxima longitud de onda de azul de metileno

Para estimar la máxima absorbancia bajo espectrofotometría visible, se realizó un barrido espectral con concentraciones inferiores a 10 ppm de azul de metileno debido a que favorecen la observación del espectro de absorción del colorante por el equilibrio monómero-dímero.

2.3 Elaboración de la curva de calibración de azul de metileno

Para realizar la curva de calibración de azul de metileno 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.

2.4 Ejecución de los experimentos de Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo

2.4.1 Descripción del procedimiento experimental

Cada experimento de oxidación 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. Se realizó una estimación de la absorbancia y el pH de la muestra inicial. Posteriormente, se agitó la muestra a 100 rpm en un equipo de jarras, y se adicionó el volumen requerido de la solución concentrada del catalizador sulfato ferroso (10 g/L) y el volumen necesario de peróxido de hidrógeno. El tiempo de reacción se empezó a contabilizar luego de adicionar este último. Se tomaron alícuotas de 5 mililitros cada 20 minutos y se registró la absorbancia a 664 nm en el espectrofotómetro NANOCOLOR VIS II.

Para efectuar los experimentos de Fenton heterogéneo con la calamina como catalizador se aplicó el proceso descrito anteriormente, pero se utilizaron 300 mililitros de solución coloreada y el volumen de peróxido de hidrógeno se adicionó a la muestra 10 minutos después de agregar la calamina.

Así mismo, con el objetivo de realizar el seguimiento de la oxidación catalítica del colorante en función del tiempo en el proceso heterogéneo, 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.

2.4.2 Condiciones de operación de los experimentos de Fenton homogéneo

En la **Tabla 1** se muestran los parámetros que se tuvieron en cuenta para la ejecución de los experimentos. 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 estudios en los que se evalúa el desempeño del proceso Fenton para la degradación de 10 mg/L de azul de metileno^(18,19). Así mismo, se decidió evaluar menores concentraciones de peróxido de hidrógeno, pues este parámetro es uno de los limitantes en el proceso Fenton dado su alto costo.

Tabla 1. Condiciones del procedimiento experimental

| Parámetro | Unidades | Valor |
|---|----------|--------------------|
| pH | - | 2.5-3.0 |
| Relación molar $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ | - | 1:10; 1:15; 1:20 |
| Concentración de H_2O_2 | mg/L | 40; 70; 100 |
| | mM | 1.176; 2.058; 2.94 |
| Velocidad de agitación | rpm | 100 |
| Tiempo total de reacción | minutos | 60 |

Fuente: Elaboración propia

De igual forma, se tuvo en cuenta la relación molar $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ para el diseño de los experimentos, debido a que este parámetro se relaciona con la eficiencia del proceso Fenton, evitando reacciones secundarias indeseables. Como se aprecia en la Tabla 2 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 y para otros compuestos orgánicos persistentes^{15 (20,21)}. Específicamente, para la degradación de 10 ppm de azul de metileno mediante Fenton a un pH de 3 se han reportado relaciones molares óptimas de (1:15) y (1:17.5)^{16 (22,23)}

2.4.3 Diseño experimental

Para estudiar los efectos en la degradación del colorante en la solución, se plantea un diseño experimental de tipo factorial 2^3 (Tabla 2), es decir, 2 factores con 3 niveles cada uno, para un total de 9 experimentos, en donde se evalúan todas las combinaciones posibles modificando diferentes concentraciones de los reactivos del proceso Fenton (peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso). Se emplearon soluciones de 30.000 mg/L de H_2O_2 (0.88 M) y de 10 g/L de FeSO_4 (65.83mM) para la aplicación de los volúmenes requeridos en cada muestra.

Tabla 2. 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 $\text{FeSO}_4=0.1176\text{mM}$ $\text{H}_2\text{O}_2=0.27\text{mL}$; |

| | | | |
|-------------|--|--|--|
| | | | FeSO ₄ = 0.36 mL |
| 1:15 | Experimento 2 FeSO ₄ =0.196 mM H ₂ O ₂ = 0.67 mL FeSO ₄ =0.60mL | Experimento 5 FeSO ₄ =0.137 mM H ₂ O ₂ = 0.47 mL; FeSO ₄ = 0.42mL | Experimento 8 FeSO ₄ =0.08 mM H ₂ O ₂ = 0.27 mL; FeSO ₄ =0.24mL |
| 1:20 | Experimento 3 FeSO ₄ =0.147 mM H ₂ O ₂ =0.67 mL; FeSO ₄ =0.45mL | Experimento 6 FeSO ₄ =0.103 mM H ₂ O ₂ = 0.47 mL; FeSO ₄ =0.31mL | Experimento 9 FeSO ₄ =0.059 mM H ₂ O ₂ = 0.27 mL; FeSO ₄ =0.18 mL |

Fuente: Elaboración propia

2.4.4 Condiciones de operación de experimentos de Fenton heterogéneo

De acuerdo con la Tabla 3, los experimentos de tipo heterogéneo se plantean para tres dosis de calamina, una concentración de peróxido de hidrógeno y con pH de 3 y de 7. 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 3. 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 |
| | mM | 2.94 |
| Concentración de calamina | g/L | 5; 10; 15 |
| pH | - | 3; 7 |
| Tiempo de reacción | horas | 6 |
| Velocidad de agitación | rpm | 100 |

Fuente: Elaboración propia

2.5 Determinación de los porcentajes de remoción de DQO y COT

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 y de Carbono Orgánico Total para los

experimentos óptimos en la remoción de azul de metileno mediante el proceso 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 (100 mg/L) 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 Ecs. (1) y (2).

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

$$\% \text{ Remoción COT} = 1 - \left(\frac{\text{COT final}}{\text{COT inicial}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

2.6 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 Ec. (3)

$$-R_A = k[A_0]^m[B_0]^n[C_0]^p \quad (3)$$

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 (Ec. (4))

$$-R_A = k[A_0]^m \quad (4)$$

Los modelos de orden cero, primer y segundo se definen de acuerdo con las Ecs.5, 6 y 7:

$$C_t = C_0 - k_0 \cdot t \quad (5)$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{(-k_1 \cdot t)} \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (7)$$

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. Para representar cada modelo se lleva a cabo el seguimiento de la oxidación del colorante para el experimento óptimo, mediante la lectura continua de la absorbancia en el espectrofotómetro NANOCOLOR UV-VIS. Posteriormente, son construidos los respectivos perfiles cinéticos de cada modelo. El de orden cero representa el comportamiento de la

concentración para el tiempo de reacción; en 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 representa la degradación de azul de metileno mediante el proceso Fenton

3. Resultados y discusión

3.1 Barridos espectrales del azul de metileno

En las Figuras 1 y 2 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 610nm 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 664nm.

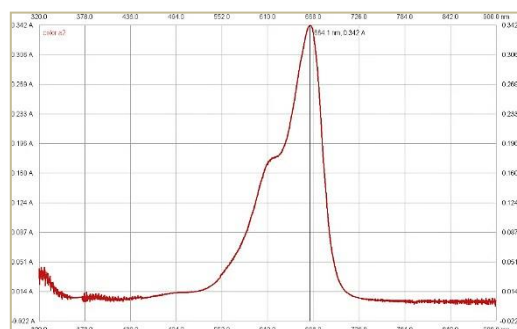


Figura 1. Barrido para 2 mg/L de azul de metileno. Fuente: Elaboración propia.

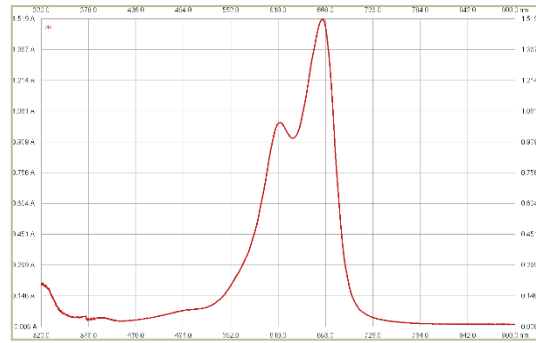


Figura 2. Barrido espectral para 10 mg/L de azul de metileno. Fuente: Elaboración propia.

3.2 Curva de calibración

La Figura 3 presenta la curva de calibración de azul de metileno.

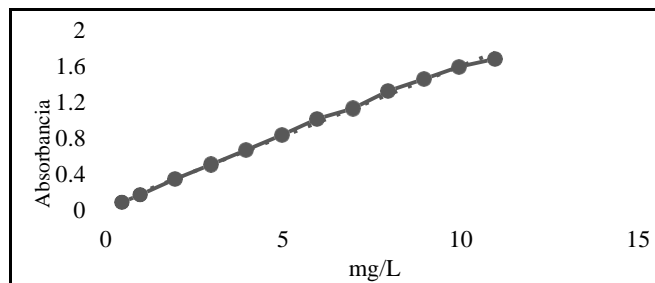


Figura 3. Curva de calibración de azul de metileno. Fuente: Elaboración propia.

Como se aprecia en la Figura 3, 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 Ec. (8) para determinar la concentración de azul de metileno en los experimentos.

$$\text{Azul de Metileno } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{\text{Absorbancia} - 0.0362}{0.156} \quad (8)$$

3.3 Porcentajes de degradación del colorante mediante Fenton homogéneo

Las Figuras **Figura 4, 5 y 6** muestran los porcentajes de degradación de azul de metileno

para los 9 experimentos en 60 minutos de reacción mediante el proceso de Fenton homogéneo.

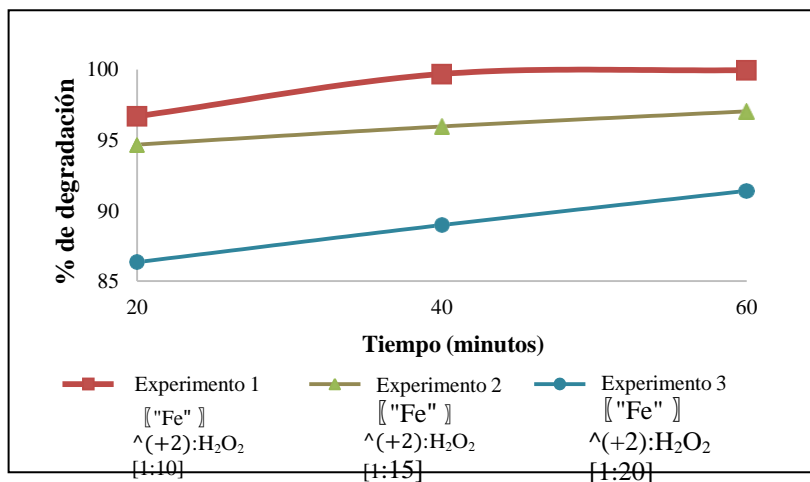


Figura 4. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2.94mM (100mg/L) de H_2O_2 .
 Fuente: Elaboración propia.

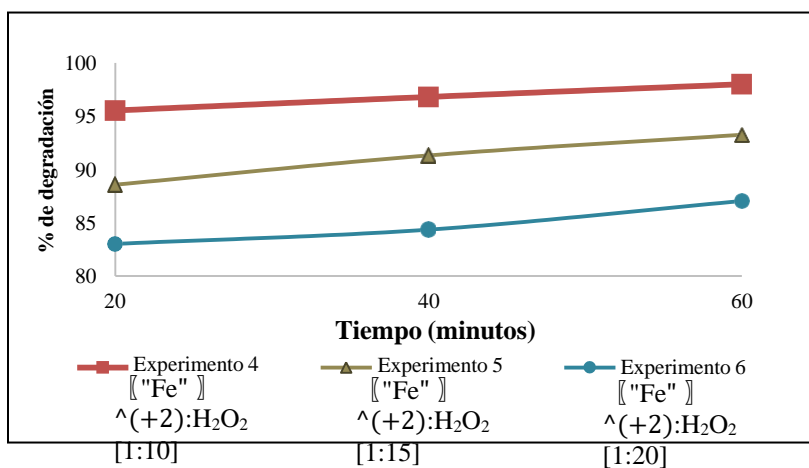


Figura 5. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 2.058 mM (70 mg/L) de H_2O_2 .
 Fuente: Elaboración propia.

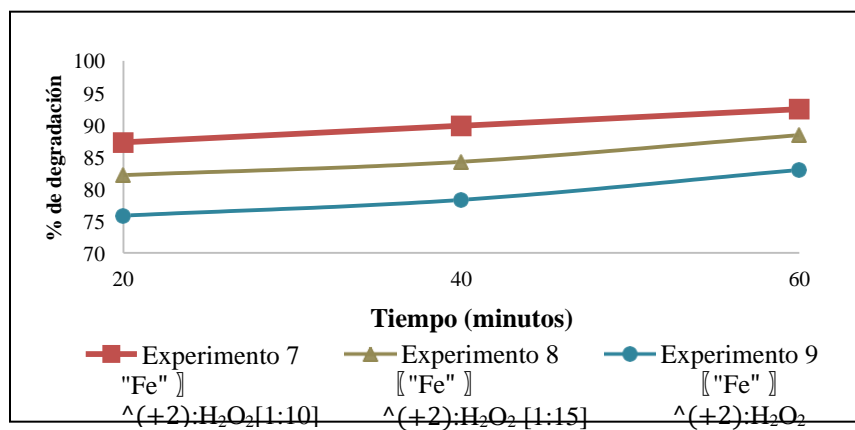


Figura 6. Porcentajes de degradación de 10 mg/L de azul de metileno con 1.176 mM (40 mg/L) de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

Según las Figura 4, Figura 5 y Figura 6 es evidente que utilizando una relación más alta de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ 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 reactantes aumenta la velocidad de degradación.

De igual forma, los resultados indican que el experimento 1 utilizando $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:10, 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 a pH 3, pues alcanza un 99.9% de remoción del colorante.

3.4 Porcentajes de degradación del colorante mediante Proceso Fenton heterogéneo

Las Figura 7 y Figura 8 muestran las eficiencias de remoción de azul de metileno mediante el proceso de Fenton heterogéneo utilizando la calamina tipo 1 (bajo carbono) con pH ácido y neutro.

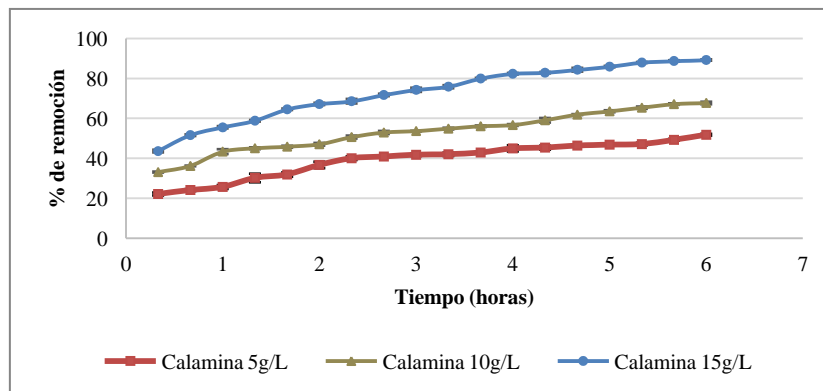


Figura 7. Porcentajes de remoción de azul de metileno con pH 3 y 2.94 mM de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

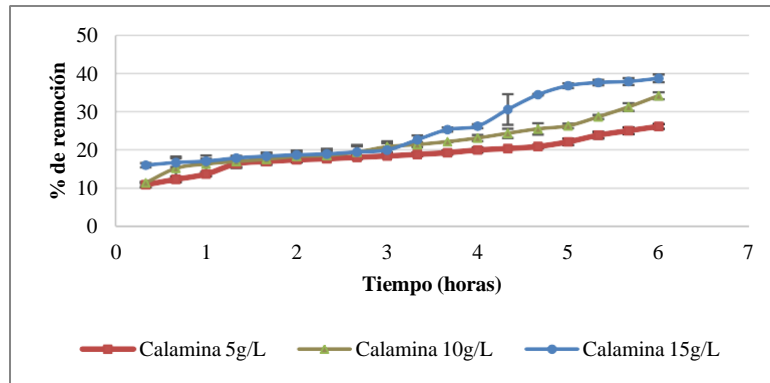


Figura 8. Porcentajes de remoción de azul de metileno con pH 7 y 2.94 mM de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

Las Figura 11 Figura 12 muestran la remoción de azul de metileno con el proceso Fenton

heterogéneo utilizando la calamina tipo 2 (alto carbono) con pH ácido y neutro.

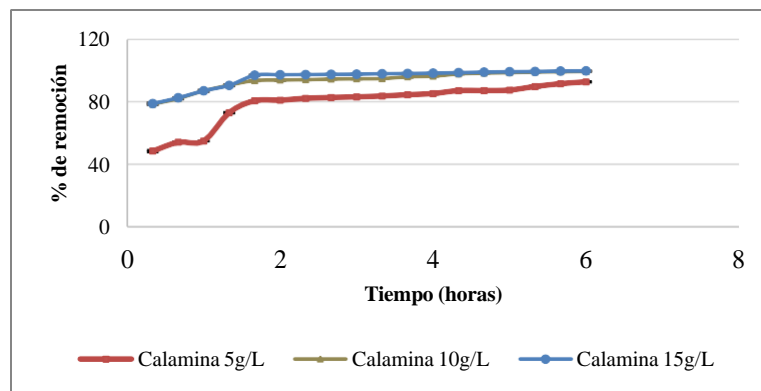


Figura 9. Porcentaje de remoción de azul de metileno utilizando, pH 3 y 2.94 mM de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

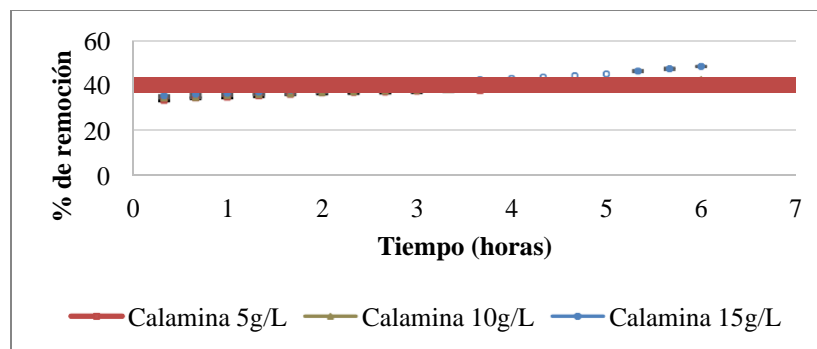


Figura 10. Porcentaje de remoción de azul de metileno utilizando pH 7 y 2.94 mM de H_2O_2 . Fuente: Elaboración propia.

Las figuras 11 y 12 presentan las eficiencias de remoción azul de metileno mediante el proceso

Fenton heterogéneo utilizando la calamina tipo 3 (calamina seca) con pH ácido y neutro.

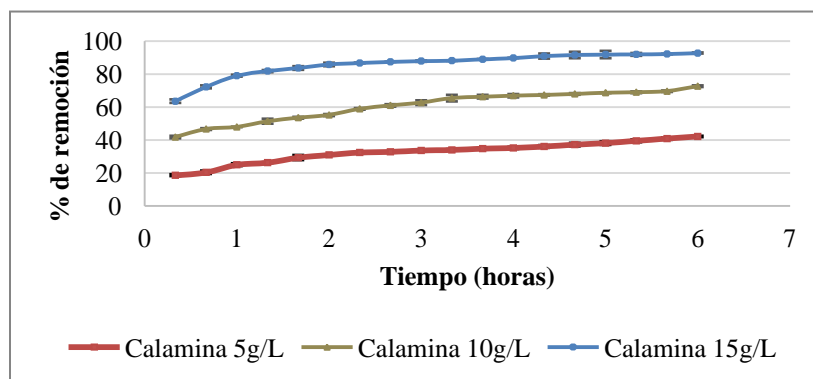


Figura 11. Porcentajes de remoción del colorante con pH de 3 y 2.94 mM (100 mg/L) de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

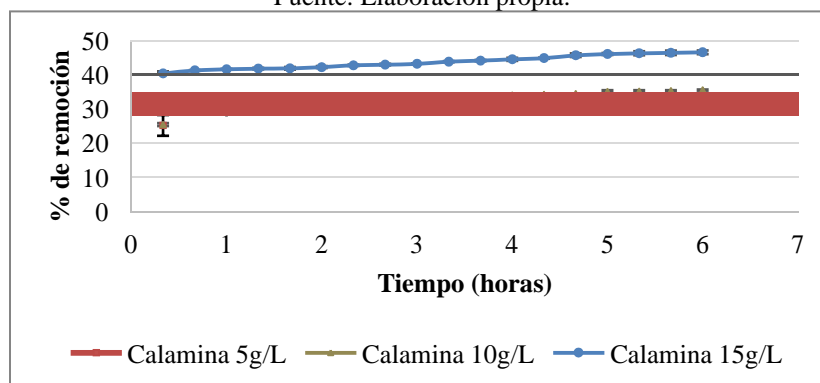


Figura 12. Porcentajes de remoción del colorante 3 con pH 7 y 2.94 mM (100 mg/L) de H_2O_2 .
Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de pH 3, a medida que aumenta la dosis de catalizador y transcurre el tiempo de reacción existe una mejor remoción del colorante. Específicamente, los experimentos realizados con la dosis de 15 g/L de calamina tipo 2 presentaron una mayor remoción. De esta forma, se obtienen remociones totales de 89.16% con la calamina tipo 1, de 99.8% con la calamina tipo 2 y de 92.58% con la calamina tipo 3 en 6

horas de reacción. Por su parte, los experimentos efectuados con pH neutro no alcanzan más del 50% de remoción de azul de metileno. El comportamiento que se evidencia en los experimentos de pH bajo puede atribuirse a una mayor disolución de especies de hierro y el incremento en la estabilidad del peróxido de hidrógeno en solución ácida⁽²⁴⁾.

3.5 Porcentajes de remoción de DQO y COT en Fenton heterogéneo con calamina tipo 2

Carbono Orgánico Total para los experimentos de Fenton heterogéneo con 10 y 15 g/L de calamina tipo 2, 2.94 mM (100mg/L) de H_2O_2 y con pH 3.

Las Figura 13 y Figura 14 presentan la remoción de la Demanda Química de Oxígeno y de

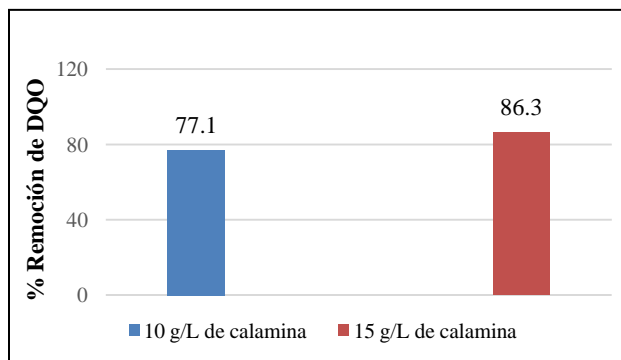


Figura 13. Porcentaje de remoción de DQO para experimentos con calamina tipo 2.
Fuente: Elaboración propia.

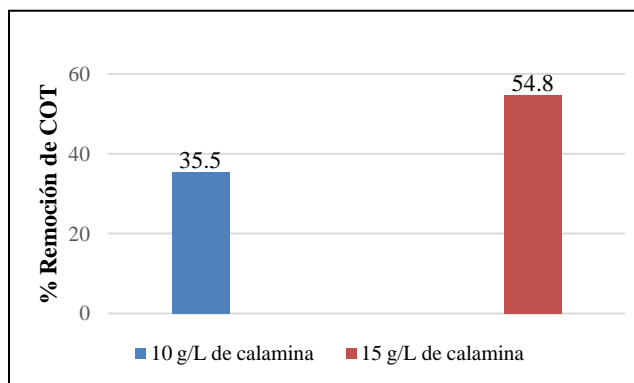


Figura 14. Porcentaje de remoción de COT para experimentos con calamina tipo 2.
Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados anteriores se evidencia una mejor eficiencia de remoción 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 resultado puede sugerir la mineralización del

colorante en las muestras tratadas mediante el proceso Fenton heterogéneo bajo un pH ácido.

3.6 Resultados del estudio cinético para el proceso Fenton homogéneo

Con las mejores condiciones de degradación establecidas para azul de metileno mediante el proceso Fenton homogéneo, las cuales fueron

producidas por el experimento 1, se realizaron los perfiles (Figura 15, Figura 16 y Figura 17) que evidencian el comportamiento de los modelos de cero, primer y segundo orden.

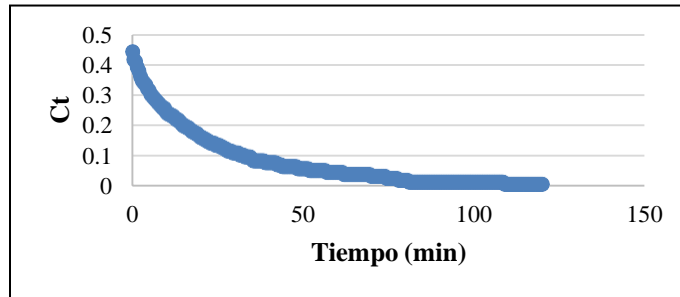


Figura 15. Comportamiento modelo de orden cero.
Fuente: Elaboración propia.

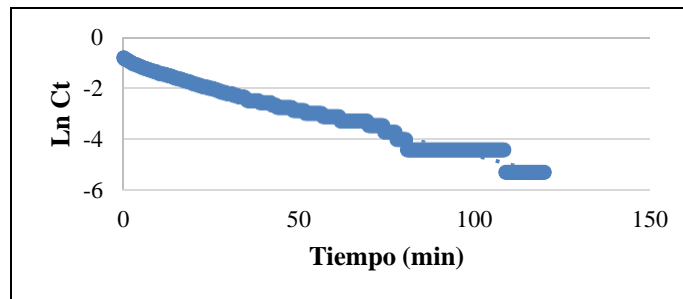


Figura 16. Comportamiento de modelo de primer orden. Fuente: Elaboración propia.

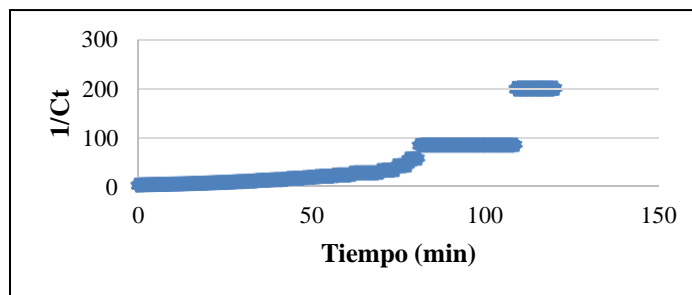


Figura 17. Comportamiento del modelo de segundo orden.
Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 4 presenta la constante de velocidad y el coeficiente de correlación obtenidos para el modelo de primer orden.

Tabla 4. 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 |

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con el comportamiento de cada modelo cinético se evidencia que el de primer orden tiene una mayor aproximación lineal y, por tanto, describe más apropiadamente la cinética de degradación del colorante. Lo anterior coincide con los estudios de Dutta et al.⁽²²⁾ y Melgoza et al.⁽²⁵⁾ los cuales demostraron

que una cinética de primer orden representa de manera apropiada la degradación del azul de metileno bajo el sistema homogéneo.

Reemplazando la constante de velocidad y el orden de reacción, la ley de velocidad se expresa como:

$$R = 0.036 \text{ min}^{-1} [\text{AM}]^1$$

Dado que es una ecuación de primer orden respecto a la concentración de azul de metileno, la concentración de azul de metileno $[\text{AM}]_t$ en

un tiempo dado esta dada por la siguiente expresión:

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

$$[\text{AM}]_t = [\text{AM}]_0 e^{-0.036t}$$

3.7 Resultados de la cinética de degradación mediante Fenton heterogéneo

El estudio cinético del proceso Fenton heterogéneo (Figura 18Figura 19Figura 20) se

evaluó para el experimento más eficiente en la degradación del colorante, el cual se realizó con pH 3, 15g/L de calamina tipo 2 y 2.94 mM (100mg/L) de peróxido de hidrógeno.

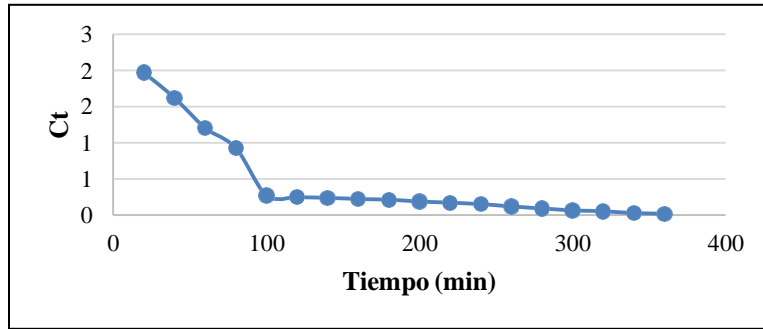


Figura 18. Comportamiento del modelo de orden cero.
Fuente: Elaboración propia.

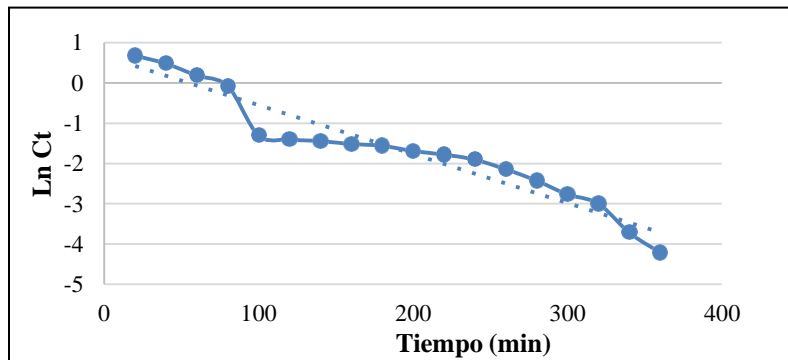


Figura 19. Comportamiento del modelo de primer orden.
Fuente: Elaboración propia.

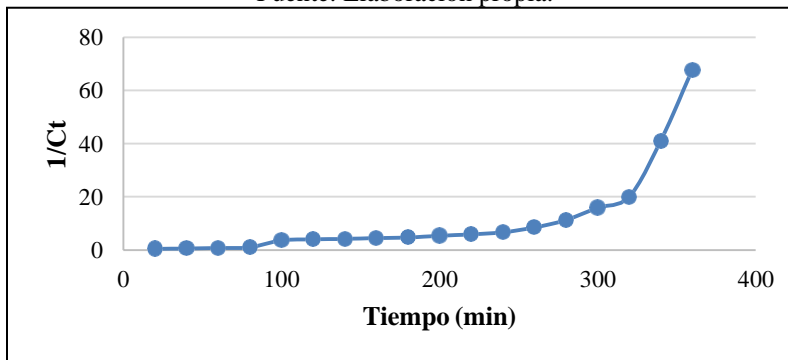


Figura 20. Comportamiento del modelo de segundo orden.
Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados del estudio cinético mediante el proceso heterogéneo (Figura 18Figura 19Figura 20), el modelo que se ajusta más adecuadamente para la degradación

de azul de metileno es el de primer orden. La **Tabla 5** muestra el coeficiente de correlación y la constante de velocidad obtenida para el modelo de primer orden.

Tabla 5. Datos obtenidos del modelo de primer orden para Fenton heterogéneo

| Condiciones | Primer orden | |
|---|----------------|-------------------------------------|
| | R ² | k ₁ (min ⁻¹) |
| Calamina tipo 2: 15 g/L | | |
| H ₂ O ₂ : 2.94 mM | 0.9269 | 0.0122 |
| pH: 2.8 | | |

Fuente: Elaboración propia.

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 con 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.

4. Conclusiones

En este estudio, la aplicación de los procesos de Fenton homogéneo y heterogéneo resultó apropiada para la degradación de azul de metileno de la solución sintética. Los experimentos de Fenton homogéneo indicaron que el aumento de la relación Fe:H₂O₂ genera una mayor velocidad de degradación del colorante azul de metileno. A partir de los experimentos de Fenton homogéneo se seleccionó una concentración óptima de 2.94

mM de peróxido de hidrógeno y una relación molar óptima de Fe(II): H₂O₂ de 1:10.

Por su parte, los experimentos de Fenton heterogéneo con el uso de la calamina, demostraron que se requieren largos periodos de reacción y un pH ácido para obtener una mayor degradación del colorante azul de metileno. Con este proceso, se alcanzó una remoción del 99,8 % del colorante en 6 horas, utilizando 2.94 mM de H₂O₂, 15 g/L de calamina tipo 2 y en condiciones de pH 3. Para estas concentraciones, se obtuvieron también remociones de 86.3% para DQO y 54.8% para COT. En relación con la determinación de la cinética de la reacción, se pudo establecer 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.

Como recomendaciones y observaciones finales de esta investigación, se aconseja determinar los compuestos secundarios producidos y su nivel de toxicidad para la valoración adecuada de la calidad del efluente obtenido con el tratamiento

de oxidación. De igual forma, se recomienda evaluar procesos de activación de la calamina que permitan disminuir el tiempo de reacción en los experimentos de Fenton heterogéneo. Para la recuperación del catalizador se puede realizar una etapa de sedimentación, que permita separar la fase líquida de la sólida. En caso de aplicarse el proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales, se recomienda neutralizar el pH del agua antes de realizar la descarga a los cuerpos de agua con el fin de cumplir la norma de vertimientos y evitar efectos adversos en los ecosistemas.

5. Agradecimientos

Las autoras agradecen al Doctor Javier Navarro Laboulais de la Universidad Politécnica de Valencia por la asesoría brindada durante la ejecución del proyecto, y a la empresa IMAL S.A por el financiamiento y suministro de la calamina.

6. Referencias bibliográficas

- (1) Hassaan M. Advanced oxidation process of some organic pollutants in fresh and seawater. [tesis doctoral en internet]. Egipto: Port Said University; 2016 [citada 16 feb 2022]. 180 p.
- (2) Ayele A, Getachew D, Kamaraj M, Suresh A. Phycoremediation of Synthetic Dyes: An Effective and Eco-Friendly Algal Technology for the Dye Abatement. *J chem* [internet]. 2021 [citado 16 feb 2022]; 1-14. Disponible en: <https://doi.org/10.1155/2021/9923643>
- (3) Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, El Bachiri A, El Harfi A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon* [internet]. 2019 nov [citado 16 feb 2022]; 5(11):1-11. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>
- (4) Hossain L, Sarker S, Khan S. Evaluation of Present and Future Wastewater Impacts of Textile Dyeing Industries in Bangladesh. *Environ Develop*. [internet]. 2018 mar [citado 6 nov 2021]; 26:23-33. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>
- (5) Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *App Microbiol Biotechnol*. [internet]. 2001 [citado 6 nov 2021]; 56(1-2):69-80. Disponible en <http://doi.org/10.1007/s002530100686>
- (6) Environmental Chemicals Data and Information Network, Commission of the European Communities; 1993, Environmental Institute, Ispra, Italy.
- (7) Feng J, Cerniglia, C, Chen C. Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota. *Front Biosci* (Elite Ed). 2012 Jan 1; 4:568-86.
- (8) Monash P, Pugazhenth G. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption*. [internet]. 2009 feb [citado 6 nov 2021]; 15:390-405. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9156-y>
- (9) Forgacs E, Cserhádi T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int*. [internet]. 2004 sep [citado 6 nov 2021]; 30:953-71. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- (10) Pang Y, Abdullah A. Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review. *Clean*. [internet]. 2013 aug [citado 6 nov 2021]; 41(8):751-64. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/clen.201000318>
- (11) Mohan N, Balasubramanian N, Basha CA. Electrochemical oxidation of textile wastewater

and its reuse. *J Hazard Mater.* [internet]. 2007 aug [citado 6 nov 2021]; 147:644–51. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.063>

⁽¹²⁾ Zaroual Z, Azzi M, Saib N, Chainet E. Contribution to the study of electro-coagulation mechanism in basic textile effluent. *J Hazard Mater.* [internet]. 2006 [citado 22 nov 2021]; 131:73–8. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.021>

⁽¹³⁾ Dükkancı M, Gündüz G, Yılmaz S, Prihod'ko R. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J Hazard Mater.* [internet]. 2010 [citado 22 nov 2021]; 181: 343-50. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.016>

⁽¹⁴⁾ Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination.* [internet]. 2012 aug [citado 22 nov 2021]; 299:1–15. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>

⁽¹⁵⁾ Turbay E. Efficient Operation of photo-Fenton Process for the Treatment of Emerging Contaminants in Water Solutions [tesis doctoral en internet]. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya; 2013 [citada 22 nov 2021]. 207 p. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10803/134805>

⁽¹⁶⁾ Martín M, López F, Torralba J. Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmak Steelmak.* [internet]. 2012 mar [citado 16 feb 2022]; 39(3): 155-62. Disponible en: <https://doi.org/10.1179/1743281211Y.0000000078>

⁽¹⁷⁾ Khaerudini D, Chanif I, Insiyanda D, Destyorini F, Alva S, Pramono A. Preparation and Characterization of Mill Scale Industrial Waste Reduced by Biomass- Based Carbon. *J Sustain Metall* [internet]. 2019 aug [citado 16 feb 2022]; 5: 510–18. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00241-x>

⁽¹⁸⁾ Oladipo E. Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Fenton Reagent. *IJSER.* [internet]. 2015 nov [citado 21 nov 2021]; 6(11):984-96. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/319629691_Oxidative_Degradation_of_Methylene_Blue_Using_Fenton_Reagent

⁽¹⁹⁾ Mousavi S, Vasseghian Y, Bahadori A. Evaluate the Performance of Fenton Process for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Experimental, Neural Network Modeling and Optimization. *Environ Prog Sustain.* [internet]. 2018. [citado 21 nov 2021]; 39(2):1-7. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/ep.13126>

⁽²⁰⁾ Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *J Photochem and Photobiol A: Chem.* [internet]. 2003 may [citado 21 nov 2021]; 87-93. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00270-3)

⁽²¹⁾ Nasruddin M, Fahmi M, Lun Y, Abidin Z, Noer Z. Influence of pH and FeSO₄ to H₂O₂ Ratio in Degradation of p-Cresol by Fenton's Reagent. *AIP Confer Proceed.* [internet]. 2020 jun [citado 21 nov 2021]; 2221(1): 1-6. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/5.0003179>

⁽²²⁾ Dutta K, Mukhopadhyay S, Bhattacharjee S, Chaudhuri B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J Hazard Mater.* [internet]. 2001 [citado 21 nov 2021]; 84(1):57-71. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3)

⁽²³⁾ Giwa A, Bello I, Olabintan A, Bello O, Saleh T. Kinetic and thermodynamic studies of Fenton oxidative decolorization of methylene blue. *Heliyon.* [internet]. 2020 aug [citado 21 nov 2021]; 6(8): 1-7. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04454>

⁽²⁴⁾ Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *J Hazard Mater.* [internet]. 2011 feb [citado 21 nov 2021];

186(1):256-64. Disponible en:
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.116>

⁽²⁵⁾ Melgoza D, Peralta J, Hernández A. Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and Photo-Fenton's reactions. *Photochem and Photobiol Scien*[internet]. 2009 [citado 21 nov 2021]; 8:596-9. Disponible en:
<https://doi.org/10.1039/b817287k>
