



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Oxidación Catalítica de Fenol Empleando un Subproducto de la Industria Metalmeccánica Como Catalizador

Ángela María Salazar Arias

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2017

Catalytic Oxidation of Phenol Using a Byproduct of Metalworking Industry as Catalyst

Ángela María Salazar Arias

Trabajo final de maestría de profundización presentado como requisito parcial para optar
al título de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Directora:

Ph.D. Gloria Inés Giraldo Gómez

Codirectora:

Ph.D. Nancy Rocío Sanabria González

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2017

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa”

Mahatma Gandhi

*Dedico este trabajo a quien ha guiado cada uno de mis pasos, a quien me ha ayudado a encontrarme con mi verdadero ser, a quien a pesar de todas las caídas nunca me ha dejado... al amigo que nunca falla, **Dios!***

A mi MADRE, a mi padre, a mis hermanos, a mis sobrinos y a Lukas, quienes hacen que todo esfuerzo valga la pena y sin quienes nada de esto podría ser posible.

A Guadalupe...

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a mi madre, por haber creído en mí y haberme dado la oportunidad de encontrar mi camino. A mi padre por haberme enseñado a ver el Universo en mis ojos!.

A mis hermanos, quienes han inspirado cada uno de mis pasos y siempre me han apoyado y brindado el mejor ejemplo. A mis sobrinos, quienes han sido mi razón de vivir y mi motor para luchar. A Lukas por ser mi amigo fiel!

A Bibiana María Herrera Sepúlveda por todo el apoyo que me brindó para realizar satisfactoriamente mi maestría.

A Luis Helmer Orozco Aguirre por haber motivado la realización de este trabajo.

A Paula Jimena Ballesteros Giraldo y Valentina Moreno Garcés por todo el apoyo para culminar con éxito este trabajo.

A mis directoras Gloria Inés Giraldo Gómez y Nancy Rocío Sanabria González, Profesoras Asociadas adscritas al Departamento de Física y Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, por su dedicación, apoyo, esfuerzo y paciencia en el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Nacional de Colombia y a todo el personal que hizo posible el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo.

Resumen

El sector metalmecánico produce artículos elaborados y maquinarias, por ello el grado de desarrollo de éste es determinante en el progreso industrial del país. En la elaboración de herramientas de acero y específicamente en el proceso de temple de la pieza se generan aproximadamente 18 ton/mes de residuos metálicos conocidos como cascarilla de laminación o *calamina*. En este trabajo se empleó la cascarilla de laminación como catalizador de la reacción *Fenton* para la oxidación de fenol. El catalizador fue caracterizado mediante XRF, DRX, EDX, FTIR, SEM y adsorción-desorción de N_2 a 77 K. La actividad catalítica del catalizador fue evaluada en términos de conversión de fenol y COT. La dosis de hierro y peróxido de hidrógeno fue optimizada trabajando a un pH inicial de 3.7 unidades y una concentración de H_2O_2 de 0.1 M, alcanzando una conversión de fenol (47 y 100 $mg.L^{-1}$) entre el 77 y 95% y una conversión de COT entre el 47 y 56%. La carga de catalizador óptima para la degradación de fenol (47 $mg.L^{-1}$) como molécula modelo fue de 500 $mg.L^{-1}$, logrando una conversión del 90% de fenol y del 55% de COT. Se encontró una buena estabilidad del catalizador durante el reúso en varios ciclos de oxidación. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la oxidación avanzada podría ser un método de tratamiento efectivo para remover contaminantes orgánicos recalcitrantes de las aguas residuales industriales. Este proceso incrementa la biodegradabilidad, y puede ser combinado con un proceso biológico convencional para alcanzar una mayor calidad del efluente.

Palabras clave: Fenol, *Fenton*, cascarilla de laminación, *calamina*.

Abstract

The metalworking sector produces tools and machinery, so the degree of development of this sector is crucial in the industrial progress of the country. In developing steel tools and specifically in the process of hardening of the piece about 18 ton/month of metallic waste known as mill scale or *calamine* are generated. In this paper, the mill scale was used as a catalyst for the *Fenton* reaction for the oxidation of phenol. The catalysts were characterized by XRF, EDX, XRD, FTIR, SEM and 77 K N₂ adsorption-desorption. The catalytic performance was monitored in terms of phenol and TOC conversions. The ferrous ion and hydrogen peroxide dosage have been optimized. Working at an initial pH equal to 3.7 and a H₂O₂ concentration of 0.1 M, a phenol conversion (47 and 100 mg.L⁻¹) between 77 and 95% and TOC conversion of 47 and 56% was achieved. The optimal catalysts load for phenol degradation (47 mg.L⁻¹), as a molecule model, were 500 mg.L⁻¹, 90% phenol and 55% TOC conversion was achieved. A reasonably good stability of the catalyst was demonstrated during consecutive re-use of the same recovered sample, in long-term *Fenton* runs. According to the results obtained in this investigation, the advanced *Fenton* oxidation process would be an effective treatment method for the removal of recalcitrant organic pollutants from industrial wastewater. This process increases biodegradation, and may be combined with a classical biological process to achieve effluent of high quality.

Keywords: Phenol, *Fenton*, mill scale, *calamine*.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIII
1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	1
1.1 Introducción	3
1.2 Marco Legal.....	4
1.3 Compuestos Fenólicos	6
1.3.1. Propiedades Físicas y Químicas	6
1.3.2. Fenol y Toxicidad	6
1.3.3. Transporte, Distribución y Transformación en el Ambiente	7
1.3.4. Fuentes Industriales.....	7
1.4. Tratamientos de Remoción de Fenol	9
1.4.1. Métodos no Destructivos	10
1.4.2. Métodos Destructivos.....	11
1.5. Procesos Avanzados de Oxidación.....	13
1.5.1. Mecanismos de Reacción	15
1.5.2. Estudios Previos	16
1.6. Proceso <i>Fenton</i>	18
1.6.1. Mecanismos de Reacción	18
1.6.2. Aspectos Cinéticos.....	20
1.6.3. Influencia de Parámetros	21
1.6.4. Estudios Previos	24
1.7. Proceso <i>Fenton</i> Heterogéneo.....	27
1.8. Industria Metalmeccánica	29
1.8.1. Proceso de Producción y Generación de Residuos.....	29
1.9. Cascarilla de Laminación.....	30
1.9.1. Usos de la Cascarilla de Laminación.....	31
1.9.2. Cascarilla de Laminación como Adsorbente y Catalizador	31
1.10. Objetivos y Alcance	32
1.10.1. Objetivos	32
1.10.2. Alcance	33
Referencias	34
2. MATERIALES Y MÉTODOS	45
2.1 Técnicas de Caracterización del Catalizador	46
2.2 Métodos de Análisis.....	47
2.2.1 Concentración de Fenol	47
2.2.2 Concentración de Carbono Orgánico Total (COT).....	48
2.2.3 Concentración de Hierro en disolución.....	48
2.3 Estudio de la Actividad Catalítica.....	48

2.3.1	Seguimiento de la Oxidación de Fenol con Peróxido de Hidrógeno	49
2.3.2	Estudio de Estabilidad del Catalizador y Contribución del Proceso <i>Fenton</i> Homogéneo	50
Referencias		51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		53
3.1	Caracterización del Catalizador	54
3.1.1	Peligrosidad CRETIB	54
3.1.2	Análisis Químico	54
3.1.3	Análisis Estructural	56
3.1.4	Análisis Morfológico y Textural	58
3.2	Evaluación de la Actividad Catalítica y Estabilidad	61
3.2.1	Oxidación de Fenol con Peróxido de hidrógeno.....	61
3.2.2	Estabilidad del Catalizador y Contribución del Proceso <i>Fenton</i> Homogéneo	64
3.2.3	Impacto del Catalizador Sobre el Medio Ambiente.....	66
Referencias		68
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		71
4.1	Conclusiones Generales	72
4.2	Recomendaciones.....	73

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Ruta simplificada de oxidación catalítica de Fenol [71].....	12
Figura 1-2 Intervalos de aplicación de tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuesto orgánicos [72].....	13
Figura 1-3 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [89].....	15
Figura 1-4 Diagrama de Pourbaix del hierro [107].	22
Figura 2-1 Esquema de reactor batch	49
Figura 3-1 Espectros de energía de dispersión de Rayos X de la <i>calamina</i>	55
Figura 3-2 Espectro de la <i>calamina</i> mediante FTIR entre 400 – 4000 cm^{-1}	56
Figura 3-3 Difractograma de rayos X de la <i>calamina</i>	57
Figura 3-4 Micrografías de la <i>calamina</i> obtenidas por SEM (a) 400x (b) 200x.....	59
Figura 3-5 Cálculo de diámetro equivalente	59
Figura 3-6 Distribución de partícula de la <i>calamina</i>	60
Figura 3-7 Isoterma de adsorción de la <i>calamina</i>	60
Figura 3-8 Curva de calibración para la determinación de fenoles totales en equivalentes de ácido gálico	61
Figura 3-9 Evolución de la conversión de fenol para diferentes concentraciones iniciales de fenol (a) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=47 \text{ mg.L}^{-1}$ y (b) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=100 \text{ mg.L}^{-1}$	62
Figura 3-10 Conversión de fenol y COT para diferentes concentraciones iniciales de fenol (a) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=47 \text{ mg.L}^{-1}$ y (b) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=100 \text{ mg.L}^{-1}$	63
Figura 3-11 Conversión de fenol y COT para los ciclos de reúso de la <i>calamina</i>	65
Figura 3-12 Conversión de fenol y COT para el proceso <i>Fenton</i> homogéneo	66

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1	Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público5
Tabla 1-2	Propiedades físicas y químicas del fenol6
Tabla 1-3	Actividades industriales que vierten compuestos fenólicos en la ciudad de Manizales8
Tabla 1-4	Histórico de caracterizaciones de DBO ₅ , DQO y fenoles de empresas del sector industrial de Manizales8
Tabla 1-5	Métodos de tratamiento para degradación de fenol en aguas residuales.....9
Tabla 1-6	Potenciales de oxidación de algunos oxidantes 13
Tabla 1-7	Compuestos orgánicos oxidables mediante radicales hidroxilos 14
Tabla 1-8	Antecedentes mundiales de procesos de oxidación avanzados de remoción de fenol..... 17
Tabla 1-9	Antecedentes mundiales de procesos de oxidación avanzados de remoción de compuestos fenólicos 18
Tabla 1-10	Constantes cinéticas de las reacciones de oxidación del proceso <i>Fenton</i> .20
Tabla 1-11	Antecedentes mundiales de proceso <i>Fenton</i> para remoción de compuestos fenólicos y DQO.....26
Tabla 1-12	Antecedentes nacionales de proceso <i>Fenton</i> para remoción de fenol y DQO28
Tabla 1-13	Estudios realizados empleando <i>calamina</i> como catalizador en el proceso <i>Fenton</i> heterogéneo.....32
Tabla 2-1	Resumen de técnicas de caracterización fisicoquímica de la <i>calamina</i> 46
Tabla 2-2	Condiciones iniciales de reacción para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno50
Tabla 3-1	Resultados obtenidos de la prueba de toxicidad por metales – Extracto TCLP54
Tabla 3-2	Composición de la <i>calamina</i> 54
Tabla 3-3	Cuantificación de los elementos analizados por EDX55
Tabla 3-4	Bandas características del FTIR de la <i>calamina</i>56
Tabla 3-5	Posición 2θ de las señales de difracción de la <i>calamina</i>57
Tabla 3-6	Cuantificación tamaño del cristal de la <i>calamina</i>58
Tabla 3-7	Concentración de la fase activa de la <i>calamina</i> lixiviada en la oxidación catalítica de fenol.....64
Tabla 3-8	Concentración de la fase activa de la <i>calamina</i> lixiviada en el estudio de la estabilidad del catalizador65

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
\bar{E}	Potencial Estándar de Reducción	V	$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$
e-	Electrón		
% vol	Porcentaje volumétrico	%	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
Θ	Tiempo	S	
Σ	Constante de Hammett		$\sigma = pK_H - pK_x$

Subíndices

Subíndice	Término
K_{OC}	Coefficiente de partición
P_{Tot}	Fosforo Total
pK_a	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida de un ácido débil

Superíndices

Superíndice Término

	Catión monoatómico.
E^{n+}	E representa el elemento y n el valor de la carga del catión

Abreviaturas Término

Abreviatura	Término
Abs	Absorbancia
AOP's	Procesos de Oxidación Avanzada (AOP's, por sus siglas en inglés)
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés)
Atm	Atmosferas
BCF	Factor de Bioacumulación
Cat.	Catalizador
C.I.	Comercialización Internacional

<i>CIU</i>	Clasificación Internacional Industrial Uniforme
<i>Conc.</i>	Concentración
<i>CORPOCALDAS</i>	Corporación Autónoma Regional de Caldas
<i>COT</i>	Carbono Orgánico Total
<i>CRETIB</i>	Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Biológico-Infecioso
<i>CSTR</i>	Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR, por sus siglas en inglés)
<i>CWAO</i>	Oxidación Catalítica Húmeda de Aire (CWAO, por sus siglas en inglés)
<i>CWPO</i>	Proceso de Oxidación Húmeda Catalítica (CWPO, por sus siglas en inglés)
<i>DBO₅</i>	Demanda Bioquímica de Oxígeno
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxígeno
<i>EDX</i>	Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva
<i>E.S.P.</i>	Empresa de Servicios Públicos
<i>FTIR</i>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés)
<i>FRX</i>	Fluorescencia de Rayos X
<i>ICDD</i>	The International Centre for Diffraction Data (ICDD, por sus siglas en inglés)
<i>IDEAM</i>	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
<i>IUPAC</i>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés)
<i>MADS</i>	Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible
<i>MAVDT</i>	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial
<i>mM</i>	Milimolar
<i>mmHg</i>	Milímetros de mercurio
<i>PBR</i>	Reactor de Lecho Empacado (PBR, por sus siglas en inglés)
<i>Ppm</i>	Partes por Millón
<i>Ppb</i>	Partes por Billón
<i>Ref.</i>	Referencia
<i>Rad.</i>	Radianes
<i>RS</i>	Residuos Sólidos
<i>S.A.</i>	Sociedad Anónima
<i>S.A.S.</i>	Sociedad Anónima Simplificada
<i>SEM</i>	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas de inglés)
<i>SST</i>	Sólidos Suspendidos Totales
<i>TEM</i>	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés)
<i>USEPA</i>	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés)
<i>US</i>	Ultrasonido
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>WAO</i>	Oxidación Húmeda (WAO, por sus siglas en inglés)

1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Actualmente, tanto la ingeniería química como la ingeniería ambiental están llamadas a innovar, diseñar e implementar técnicas y procesos adecuados para la prevención y el control de la contaminación del medio ambiente, a través de la investigación y ejecución de proyectos de diferentes alcances.

Siendo las aguas residuales industriales, los efluentes de mayor impacto en los cuerpos de agua, se genera la necesidad de buscarse alternativas de tratamientos eficientes y viables técnica, operativa y económicamente para mitigar los impactos generados.

Para la remoción de contaminantes recalcitrantes como el fenol, los procesos avanzados de oxidación son los más adecuados para el tratamiento, dado su bajo costo y eficiencia.

Adicionalmente, el empleo de un residuo de la industria metalmecánica como catalizador, proporciona una solución a dos problemáticas ambientales, en dos sectores industriales diferentes.

“Mucha gente pequeña, en lugares pequeños, haciendo cosas pequeñas, pueden cambiar el mundo”

Eduardo Galeano

1.1 Introducción

Los vertimientos de aguas residuales industriales a los cuerpos de agua son los que mayor afectación causan al medio ambiente, debido a que presentan fluctuaciones en cuanto a su composición y caudal. Además, contienen compuestos peligrosos, tóxicos y/o bioacumulables.

La problemática generada por las descargas de éste tipo de agua ha llevado a controles más rígidos y exigentes por partes de las autoridades ambientales. La vigilancia de los índices de contaminación convencionales como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendedos Totales (SST) y microorganismos patógenos, ha exaltado la importancia de considerarse adicionalmente otros contaminantes específicos como pesticidas, compuestos fenólicos, metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevada toxicidad [1].

La dificultad encontrada para el cumplimiento de la normativa ambiental radica en que gran parte de las industrias no poseen los sistemas de tratamiento requeridos o éstos no cumplen las especificaciones técnicas necesarias para brindar la calidad del efluente requerida. Las áreas industriales que no logran alcanzar los niveles de descarga permitidos por la legislación ambiental incluyen actividades de tipo minero, petroquímico, cosmético, textil, farmacéutico, rellenos sanitarios, entre otros [2-10]. Este tipo de efluentes contiene compuestos orgánicos en concentraciones bajas como para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente alta como para constituir una fuente de contaminación importante [11]. Dadas las características particulares de estas aguas, los tratamientos fisicoquímicos y/o biológicos no son suficientes para la remoción de los compuestos orgánicos refractarios y se requiere de tratamientos terciarios [12].

Los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP's, por sus siglas en inglés) se consideran una opción viable y eficiente debido a su alto potencial para eliminar muchos compuestos recalcitrantes [5, 13]. Estos procesos se basan en la generación de radicales hidroxilo, especies muy reactivas con alto potencial de oxidación, capaces de reaccionar con gran cantidad de compuestos orgánicos de manera no selectiva. Dentro de los AOP's, el proceso *Fenton* utiliza la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno para producir los radicales hidroxilo. Puede llevarse a cabo con sales de hierro en disolución, conocido como catálisis homogénea, o bien, emplear sólidos para soportar las especies de hierro (p. ej. carbón activado, zeolitas, sílica, entre otros), denominada catálisis heterogénea [13].

El sistema *Fenton* es el proceso más prometedor para el tratamiento de aguas residuales industriales con compuestos recalcitrantes, dado que opera a condiciones ambientales. El proceso *Fenton* involucra: i) un cambio estructural de los compuestos orgánicos que facilitan un eventual tratamiento biológico posterior, ii) una oxidación parcial que redunde en una disminución de la toxicidad del efluente, y/o una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de tratamientos posteriores [11, 14, 15].

Se ha demostrado que el tratamiento óptimo de las aguas residuales industriales se logra mediante la combinación adecuada de etapas de tratamientos biológicos, fisicoquímicos y avanzados de oxidación [10, 16, 17]. El objetivo final de los tratamientos avanzados de oxidación es la conversión de la materia orgánica a compuestos más simples, idealmente

a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la mineralización total resulta en la mayoría de los casos excesivamente costosa, por ello, se consideran como una alternativa rentable y eficaz realizar la oxidación parcial de la materia orgánica y de los compuestos tóxicos hasta compuestos que sean fácilmente biodegradables en un tratamiento biológico posterior [5, 15, 18, 19].

En el presente trabajo se propone el empleo de un subproducto de la industria metalmeccánica (*calamina*) como catalizador en el proceso *Fenton* para la oxidación del fenol en medio acuoso.

1.2 Marco Legal

En concordancia con los artículos 79 y 80 de la Constitución Política de Colombia [20] que contempla el cuidado y protección del medio ambiente y conforme a la necesidad de ajustar y actualizar el marco jurídico vigente que se prevé en la Política Nacional para la Gestión Integral del Recurso Hídrico [21]; el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) creado bajo la ley 99 de 1993 [22], ajustó los procedimientos de otorgamiento de permiso de vertimientos y los planes de cumplimiento.

De igual manera, determinó el procedimiento para la reglamentación de los vertimientos mediante el *Decreto 3930 de 2010* [23], modificado posteriormente por el *Decreto 4728* del mismo año [24], mediante el cual estableció en cabeza del MAVDT la obligación de fijar los nuevos parámetros y límites máximos admisibles de los vertimientos a las aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Lo anterior, como respuesta a la necesidad de actualizar los criterios vigentes en la materia, los cuales datan de 1984, a la luz de los avances tecnológicos y científicos de los últimos 30 años.

Así mismo, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) mediante la *Resolución 0631 de 2015* [25] estableció los parámetros y valores límites permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.

Adicionalmente, la legislación ajustó por primera vez límites máximos admisibles de descarga, en función de la actividad económica generadora del vertimiento según la Clasificación Internacional Industrial Uniforme (CIIU). Esto, parte de reconocer las evidentes diferencias de tipos de materias primas, procesos y residuos generados entre sectores productivos, que justifican un tratamiento diferenciado entre los mismos [26].

En la Tabla 1-1 se muestran los límites admisibles de descarga para algunos compuestos de diferentes sectores industriales, conforme a la *Resolución 0631 de 2015* [25].

Tabla 1-1 Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público

SECTOR	SUBSECTOR	PARÁMETRO					
		pH	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	Fenoles (mg.L ⁻¹)	Hierro (mg.L ⁻¹)
MINERÍA CAPITULO VI ARTICULO 10	Extracción de minerales de Hierro	6.0 - 9.0	150.0	50.0	50.0	0.2	2.0
	Extracción de Oro y otros metales preciosos	6.0 - 9.0	150.0	50.0	50.0	0.2	2.0
ACTIVIDADES DE HIDROCARBUROS CAPITULO VI ARTICULO 11	Explotación (upstream)	6.0 - 9.0	400.0	200.0	50.0	0.2	3.0
	Producción (upstream)	6.0 - 9.0	180.0	60.0	50.0	0.2	3.0
ACTIVIDADES DE FABRICACIÓN Y MANUFACTURA DE BIENES CAPITULO VI ARTICULO 13	Fabricación de productos textiles	6.0 - 9.0	400.0	200.0	50.0	0.2	-
	Fabricación de productos químicos	6.0 - 9.0	800.0	600.0	200.0	0.2	-
	Tratamiento y revestimiento de metales	6.0 - 9.0	250.0	100.0	50.0	0.2	-
	Fabricación de aparatos de uso doméstico	6.0 - 9.0	160.0	80.0	50.0	0.2	-
	Siderurgia	6.0 - 9.0	250.0	60.0	100.0	0.2	-
	Imprentas y litografías	6.0 - 9.0	200.0	100.0	50.0	0.2	-
ACTIVIDADES ASOCIADAS CON SERVICIOS Y OTRAS ACTIVIDADES CAPITULO VI ARTICULO 14	Generación de energía eléctrica	6.0 - 9.0	200.0	150.0	100.0	0.2	1.0
	Tratamiento y disposición de residuos	6.0 - 9.0	2000.0	800.0	400.0	0.2 *	-
	Actividades de atención a la salud humana	6.0 - 9.0	200.0	150.0	50.0	0.2	-
	Pompas fúnebres y actividades relacionadas	6.0 - 9.0	600.0	250.0	100.0	0.2	-
ACTIVIDADES INDUSTRIALES, COMERCIALES O DE SERVICIOS DIFERENTES A LAS CONTEMPLADAS EN LOS CAPÍTULOS V Y VI CAPITULO VII ARTICULO 15		6.0 - 9.0	150.0	50.0	50.0	0.2 *	1.0

*Además, Compuestos Semivolátiles Fenólicos: Análisis y reporte.

Fuente: Adaptado de MADS, 2015 [25].

1.3 Compuestos Fenólicos

Los compuestos fenólicos son considerados de interés ambiental y sanitario dada su alta toxicidad. Estos se encuentran en los ambientes acuáticos, como resultado de la contaminación causada por vertimientos de variada índole (industriales, domésticos, biogeoquímicos, infiltración por degradación de pesticidas y/o de materia orgánica, entre otros) [27]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) [28] y la Comunidad Económica Europea [29], consideran al fenol y sus compuestos, como contaminantes prioritarios.

1.3.1. Propiedades Físicas y Químicas

El fenol también conocido como ácido fénico o hidroxibenceno (1,3,5-ciclohexatrienol) es un compuesto aromático de fórmula química condensada C_6H_5OH . Fue descubierto en el año 1834 por el científico Runge [30]. Su estructura molecular consiste en un grupo fenilo ($-C_6H_5$) unido a un grupo hidroxilo ($-OH$).

Algunas propiedades físicas y químicas del fenol se muestran en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2 Propiedades físicas y químicas del fenol

Formula	C_6H_5OH
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	94.11
Temperatura de fusión ($^{\circ}C$)	40.9
Temperatura de ebullición ($^{\circ}C$)	181.75
Densidad (20 $^{\circ}C$)	1.0545
Presión de vapor (20 $^{\circ}C$)	0.357 mmHg
Concentración de saturación en el aire (20 $^{\circ}C$)	$0.77 g \cdot m^{-3}$
Constante de acidez en el agua (20 $^{\circ}C$)	1.28×10^{-10}
pK _a	9.89
Punto de inflamación	80 $^{\circ}C$
Límite de explosividad	1.3 – 9.5%
Umbral de olor	$0.18 mg \cdot m^{-3}$ (0.046 ppm)
Solubilidad en agua	9.3 g/100 mL H ₂ O
Limites inflamables en aire (% vol)	1.7 (Bajo) 8.6 (Alto)
Temperatura de auto ignición ($^{\circ}C$)	715

Fuente: IPCS, 1994 [31].

1.3.2. Fenol y Toxicidad

Aunque el fenol posee diferentes aplicaciones farmacéuticas y fue usado ampliamente como antiséptico en el siglo XIX, la presencia de éste y sus derivados en bajas concentraciones en los efluentes de aguas residuales industriales generan problemas de salud, debido a su alto potencial de alteración endocrina y genotóxica [32, 33]. Así mismo, se ha encontrado que pueden ser activadores del cáncer y presentar efectos teratógenos [34-36]. No obstante, la USEPA ha clasificado el fenol dentro del *grupo D*, es decir, sustancia no carcinógena para humanos y animales, basados en la falta de datos relativos a estudios sobre los efectos del mismo [37, 38].

El fenol es un contaminante altamente tóxico para la vida acuática [39]. En agua fresca es tóxico a una concentración de 10 – 100 mg.L⁻¹ por un tiempo de 96 horas. Si se vierte como residuo industrial al medio ambiente y en especial a un cuerpo de agua con una concentración mayor o igual a 1.0 mg.L⁻¹ puede ocasionar la extinción de peces y de la vida acuática, destrucción de bacterias e interrupción de la autpurificación [40].

Cuando el fenol es emitido a la atmósfera posee una vida media menor a un día, ya que se degrada rápidamente por la reacción con los radicales hidroxilos producidos fotoquímicamente (degradación fotolítica) [41]. En el suelo posee una vida media de uno a 10 días y no es bioacumulable debido a que tiene un factor de bioconcentración estimado (BCF) inferior a 100. Sin embargo, cabe anotar que el fenol está presente en los tejidos de las plantas y los estímulos externos como las infecciones microbianas, radiación ultravioleta y el estrés químico pueden inducir su síntesis [42].

1.3.3. Transporte, Distribución y Transformación en el Ambiente

El fenol que está presente en el aire se encuentra casi exclusivamente en fase gaseosa, la deposición seca por partículas se considera insignificante. Basados en la alta solubilidad del fenol en el agua y su baja presión de vapor, se considera que su distribución entre el agua y el aire termina en su mayoría en la fase acuosa [42].

Numerosos estudios desarrollados por la USEPA sugieren que el fenol puede ser rápida y completamente degradado, sin embargo, los datos reportados muestran que a pesar de su aparente biodegradabilidad, aún permanece en el ambiente, lo que sugiere que las condiciones para la degradación no se presentan en todos los casos [43].

1.3.4. Fuentes Industriales

La producción de fenol se realiza a gran escala (aproximadamente seis millones de ton/año) con tendencia creciente [44]. A nivel mundial, las fuentes de contaminación de fenol más importantes son: los hornos de coque (28 – 3900 mg.L⁻¹), refinerías de petróleo (6.0 – 500 mg.L⁻¹), procesamiento de carbón (9.0 – 6800 mg.L⁻¹), industria petroquímica (2.8 – 1220 mg.L⁻¹) e industrias como la farmacéutica, pinturas, plásticos, vinícola y papelera (0.1 -1600 mg.L⁻¹) [45, 46].

En Colombia, industrias químicas como *Resinas Fenólicas* en Medellín, la planta de polímeros en Cartagena y las refinerías de petróleo presentan vertimientos con altos contenidos de fenol [47, 48]. Por ejemplo, en la refinación del petróleo se pueden encontrar concentraciones de fenol entre 20000 y 150000 mg.L⁻¹ [49]. Debido a su amplio uso, el fenol es considerado un contaminante común de las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas [50].

En concreto, la Corporación Autónoma Regional de Caldas (*CORPOCALDAS*) ha identificado en la industria de Manizales varias actividades industriales que vierten fenol al agua de manera directa e indirecta. En la Tabla 1-3 se muestra la distribución de industrias, por sector, que vertieron fenol en el año 2014, de acuerdo a la información proporcionada por *CORPOCALDAS* [51].

Tabla 1-3 Actividades industriales que vierten compuestos fenólicos en la ciudad de Manizales

Sector	Empresas
Producción de textiles	<i>Tejidos Industriales Coveta S.A.</i>
Fabricación de jabones, detergentes y productos cosméticos	<i>Jabonerías HADA S.A., Los Cedros, entre otros.</i>
Fabricación de cal y yeso	<i>Pintucales y Pintuandes, entre otros.</i>
Tratamiento y revestimiento de metales	<i>C.I. Induma S.A., Bellota Colombia S.A., C.I. Invermec S.A., Herragro S.A.</i>
Fabricación de acumuladores eléctricos	<i>Energía Integral Andina S.A.</i>
Siderurgia	<i>Ternium S.A.</i>
Fabricación de aparatos de uso doméstico	<i>Mabe Colombia S.A.S.</i>
Imprentas	<i>Editorial La Patria S.A., entre otros.</i>
Tratamiento y disposición de residuos	<i>EMAS S.A. E.S.P.</i>
Actividades de atención a la salud humana	<i>Clínica Santillana, S.E.S. Hospital de Caldas, Clínica Versalles, Clínica San Marcel, entre otros.</i>
Pompas fúnebres	<i>Jardines de la Esperanza S.A., Los Olivos, La Aurora, entre otros.</i>

En la Tabla 1-4 se muestra el histórico de caracterizaciones de algunos parámetros fisicoquímicos de varias industrias mencionadas anteriormente (información suministrada por CORPOCALDAS) [51].

Tabla 1-4 Histórico de caracterizaciones de DBO₅, DQO y fenoles de empresas del sector industrial de Manizales

SECTOR	EMPRESA	FECHA	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Fenoles (mg.L ⁻¹)	Ref.
Tratamiento y revestimiento de metales	INDUMA S.C.A.	2014-01	221	958	0.28	[52]
			2478	3100	0.18	[53]
	C.I. INVERMEC S.A.	2014-04	558	2510	0.44	
			4150	14300	<0.08	
			1488	2135	<0.08	
				1240	2000	<0.08
	HERRAGRO S.A.	2013-08	56	88	<0.08	[54]
Actividades de hidrocarburos: Venta y distribución (downstream)	ORGANIZACIÓN TERPEL S.A.	2014-05	44	57	<0.08	[55]
		2015-02	217	410	0.50	
		2015-04	-	-	0.17	

SECTOR	EMPRESA	FECHA	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Fenoles (mg.L ⁻¹)	Ref.
Fabricación de productos textiles	TEJIDOS INDUSTRIALES COVETA S.A.	2014-04	2410	2800	0.16	[56]
		2014-11	122	232	<0.08	
Actividades de atención a la salud humana - Atención medica con o sin internación	CLINICA SANTILLANA	2014-05	385	606	0.16	[57]
Tratamiento y disposición de residuos	EMAS S.A. E.S.P.	2009-04	3200	6500	1.46	[58]
		2009-09	2800	6800	0.49	
		2010-06	427	2287	0.20	
		2010-12	2233	5817	0.77	
		2011-05	1575	2852	0.76	
		2011-11	1051	1988	0.00	
		2013-06	912	1363	1.74	
		2013-07	1176	2585	0.08	
		2013-12	406	1224	0.19	

1.4. Tratamientos de Remoción de Fenol

Diversas tecnologías para el tratamiento de aguas industriales con compuestos recalcitrantes como el fenol se han investigado en los últimos años. En la Tabla 1-5 se resumen los dos tipos de tecnologías para el tratamiento de corrientes fenólicas: no destructivas (o de recuperación) y destructivas (o de degradación) [44].

Los métodos no destructivos comprenden operaciones unitarias que intentan separar y recuperar el contaminante. Es posible la reutilización del compuesto, sin embargo, las implicaciones económicas son significativas. Estos métodos también implican la transferencia del contaminante del agua residual a otro medio [44].

Los métodos destructivos son procesos de reacción donde se transforma el contaminante a dióxido de carbono y agua, o bien se disminuye el grado del contaminante mediante oxidación o mineralización parcial de éste.

Tabla 1-5 Métodos de tratamiento para degradación de fenol en aguas residuales

Tratamiento	Condiciones	Resultados	Observaciones
Métodos No Destructivos			
Destilación	Temperatura: 95 – 100 °C. Presión: 1 atm. Reactor: Columna de destilación.	Separación completa.	Comercial, recuperación de fenol, alto costo.
Extracción Líquido – Líquido.	Temperatura: 20 – 50 °C y 60 – 180 °C. Presión: 1 atm. Reactor: Columna de lavado y destilación.	--	Comercial, recuperación de fenol, alto costo.

Tratamiento	Condiciones	Resultados	Observaciones
Métodos No Destructivos			
Adsorción (carbón activado)	Temperatura: 20 – 50 °C. Presión: 1 atm. Reactor: Columna empacada.	Capacidad de adsorción: 200 – 400 mg fenol/g Carbón activado.	Comercial, polución secundaria (necesidad de disposición final o incineración del material adsorbente).
Membranas	Temperatura: 20 – 50 °C. Presión: 20 - 160 atm. Reactor: Modulo de membrana.	Flujo de alimentación: 1.0 – 8.0 mL.s ⁻¹ . fenol: 0 – 5 g.L ⁻¹ .	Comercial, recuperación de fenol.
Métodos Destructivos			
Oxidación húmeda no catalítica	Temperatura: 180 – 315 °C. Presión: 20 - 160 atm. Reactor: CSTR.	DQO: 10 – 100 g.L ⁻¹ Tiempo: 15 – 120 min. Remoción de 75 – 90% de DQO.	Comercial, tratamiento adicional es necesario.
Oxidación húmeda catalítica	Temperatura: 100 – 200 °C. Presión: 3.0 - 35 atm. Reactor: PBR.	Catalizador metálico. DQO: 10 – 100 g.L ⁻¹ . Conversión de COT de 75 – 90%. $\theta > 20$ min.	Comercial, lixiviación del catalizador.
<i>Fenton</i>	Temperatura: 20 – 50 °C. Presión: 1.0 atm. Reactor: CSTR.	Fenol: 0.1 g.L ⁻¹ . H_2O_2 : 1.0 – 2.0 mL.L ⁻¹ . Fe^{2+} : 2.5 – 4.0 mL.L ⁻¹ . θ : 5 h. Conversión de COT > 90%.	Comercial, polución secundaria por recuperación del catalizador.

Fuente: Adaptado de Busca, 2008 [44].

1.4.1. Métodos no Destructivos

Entre los procesos no destructivos se destacan la destilación, adsorción y extracción. Estos son procesos de separación que se basan en el equilibrio de fases vapor, líquido – líquido y líquido. Las unidades de estos procesos por lo general no alcanzan la separación total de las mezclas y se requieren equipos de gran tamaño, lo cual es una gran desventaja en el tratamiento de aguas residuales.

Sin embargo, en el caso específico de la extracción en fase líquida se han tenido resultados satisfactorios, siendo un método económico y relativamente eficaz cuando la concentración del contaminante es elevada (superior a los 1000 mg.L⁻¹). A pesar de ello, las pérdidas de disolvente pueden crear un problema de contaminación adicional y obtenerse remanentes de fenol en el agua en concentraciones hasta de cientos de partes por millón (ppm) [46].

Otros métodos como la adsorción física, la desorción o stripping y la tecnología de membranas también han sido ampliamente estudiadas y empleadas. Sin embargo, las membranas presenta problemas de ensuciamiento y sus costos son excesivamente elevados [59].

La adsorción en fase gaseosa no es conveniente en este caso en particular, ya que la corriente original se encuentra en fase líquida y su evaporación involucra costos

adicionales. La eficiencia de este método depende de tres variables principales: tipo de adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los materiales utilizados como adsorbentes (carbón activado, resinas poliméricas sintéticas o biopolímeros) pueden ser reutilizados posteriormente, sin embargo, es necesario definir la disposición final de estos residuos y regenerar el material, lo que incrementa los costos del método. Adicional a ello, este tratamiento está limitado a corrientes acuosas no muy concentradas, con DQO inferiores a 2000 mg.L^{-1} [60].

1.4.2. Métodos Destructivos

Los tratamientos destructivos pueden dividirse a su vez en tratamientos de reducción (hidrodehalogenación: hidrodecloración – hidrodensnitrificación) y de oxidación química (incineración, oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica, oxidación en condiciones supercríticas y la oxidación avanzada). También incluye los procesos biotecnológicos y biológicos.

La incineración requiere temperaturas de operación de aproximadamente $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que la convierte en una opción costosa, además se producen subproductos por la combustión incompleta [61].

Los procesos biotecnológicos se fundamentan en complejos mecanismos bioquímicos que utilizan un biocatalizador. Una desventaja del proceso es que si los microorganismos no se encuentran inmovilizados en un soporte determinado se necesitara una posterior separación de ellos, o dejarlos en el agua residual, lo cual generaría contaminación por vía alterna. Por otra parte, debido a la resistencia del fenol a la descomposición por los microorganismos y al carácter tóxico que éste representa para los mismos, la degradación biológica de éstos no es recomendable para concentraciones de fenol mayores a 200 mg.L^{-1} [62, 63].

El principal problema asociado al tratamiento anaerobio de aguas residuales con compuestos fenólicos son las altas concentraciones de estos compuestos, que en la mayoría de los casos inhiben el desarrollo de los microorganismos. Se ha observado la inhibición de bacterias metanogénicas por parte de los compuestos fenólicos a concentraciones de 250 a 3000 mg.L^{-1} [64, 65].

La oxidación húmeda (WAO, por sus siglas en inglés) es la oxidación de la materia orgánica presente en el agua empleando una fuente de oxígeno en fase gaseosa (ya sea aire u oxígeno molecular), a altas temperaturas (entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura crítica del agua, $374 \text{ }^\circ\text{C}$) y presiones comprendidas entre $70 - 200 \text{ atm}$, siendo la presión crítica del agua, 221 atm , la máxima que puede emplearse. En estas condiciones se aumenta la solubilidad del oxígeno en el agua, permitiendo que éste oxide los contaminantes. Este proceso se emplea cuando las concentraciones de materia orgánica a tratar son elevadas, pero no lo suficiente como para que la incineración sea viable, y puede auto mantenerse térmicamente cuando la DQO del efluente supera los 20000 mg.L^{-1} [66]. Estos procesos utilizan reactivos como el ozono, hipoclorito de sodio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta o una combinación de estos para oxidar el contaminante. Lamentablemente, ninguno logra la remoción óptima, es decir, altos grados de degradación y bajo consumo de reactivos [67]. Así mismo, es un proceso bastante costoso por las condiciones de presión y temperatura que deben soportar los equipos y por el gasto energético que se requiere. En cuanto al tratamiento del fenol, el

efluente no debe contener una carga contaminante muy alta. Otro inconveniente es que al oxidarse el fenol utilizando ozono se producen hasta 22 productos intermedios y la identificación de estos requiere de estudios adicionales [68].

La oxidación catalítica húmeda (CWAO, por sus siglas en inglés) contrarresta los inconvenientes presentados en la oxidación húmeda, en los que empleando distintos catalizadores se consigue aumentar la velocidad de reacción del proceso, operando en condiciones más manejables de presión y temperatura [69, 70].

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación catalítica del fenol es vía radicales libres como se muestra en la Figura 1-1; cabe señalar que dicha ruta es similar a la que se lleva a cabo en el proceso biológico. Las principales variables que afectan la velocidad de oxidación del fenol son el pH, la temperatura, la presión de oxígeno y la adición de agentes iniciadores de radicales libres [68].

En la Figura 1-2 se muestran los intervalos de aplicación de los tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos. Por tanto, la selección del tipo de tratamiento estará sujeta a distintas variables como el caudal, tipo y concentración del contaminante, parámetros de calidad exigidos y costos.

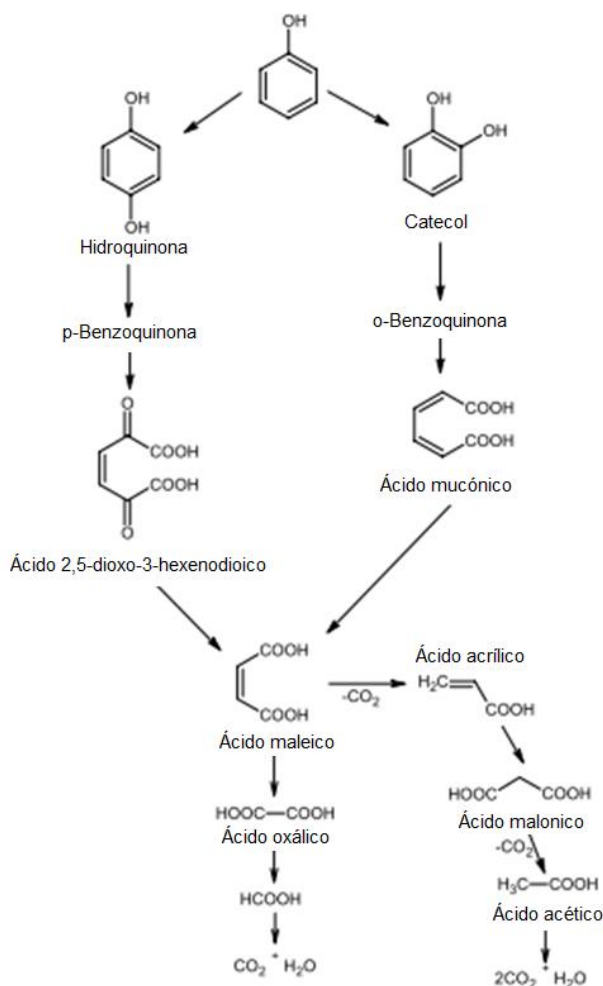


Figura 1-1 Ruta simplificada de oxidación catalítica de Fenol [71].

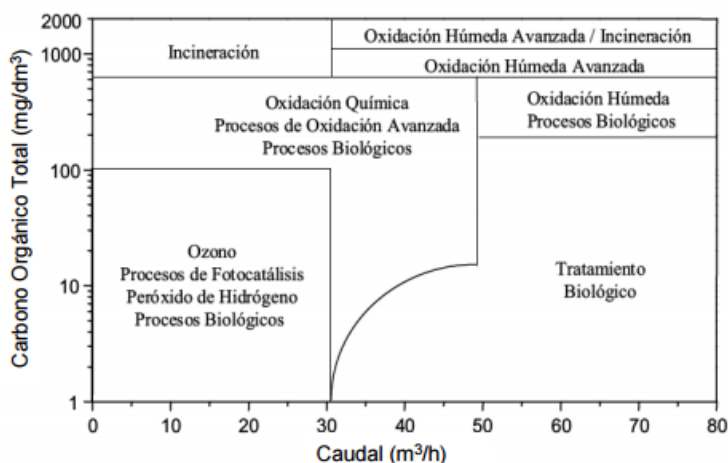


Figura 1-2 Intervalos de aplicación de tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuesto orgánicos [72].

1.5. Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (AOP's, por sus siglas en inglés) son una alternativa de tratamiento de efluentes complejos de diversa índole. Estos han sido empleados en la degradación de compuestos recalcitrantes como el fenol, pudiendo incluso mineralizar éste hasta dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) mediante el uso de radicales hidroxilo ($OH\cdot$) [73-75]. Aunque muchos tratamientos se han usado a lo largo del tiempo con el mismo objetivo, la oxidación avanzada ha demostrado ser eficiente para reducir la materia orgánica independientemente de la naturaleza del agua residual a tratar [76].

Los radicales hidroxilo son agentes oxidantes no selectivos que se producen *in situ* en el medio reactivo [77]. Tal como se observa en la Tabla 1-6, estos cuentan con el segundo potencial de oxidación más alto entre las especies químicas individuales [78]. A su vez, los radicales hidroxilo reaccionan con la materia orgánica a velocidades muy altas (constantes de velocidad de reacción del orden de $10^8 - 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [79]. No obstante, su baja selectividad [80] puede llegar a convertirse en un inconveniente si los radicales $OH\cdot$ reaccionan con especies no contaminantes frecuentemente presentes en el agua, como los bicarbonatos o materia orgánica natural en disolución [81].

Por otra parte, estos radicales no son los únicos presentes en la reacción, coexistiendo también los radicales superóxidos ($O_2\cdot^-$), hidroperoxilo ($HO_2\cdot$) y alcóxilo ($RO\cdot$) quienes interactúan para promover la oxidación de las especies orgánicas presentes [82].

Tabla 1-6 Potenciales de oxidación de algunos oxidantes

Oxidante	Potencial de Oxidación E (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07

Oxidante	Potencial de Oxidación E (V, 25 °C)
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato de potasio	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: Beltrán et al., 1999 [78].

Las principales ventajas de los procesos avanzados de oxidación radican en que no cambian de fase al contaminante, consiguiéndose generalmente la degradación completa de éste, sin formación de lodos que requieran un tratamiento posterior adicional [6]. Además, son útiles para contaminantes refractarios que no son susceptibles a tratamientos como el biológico o el fisicoquímico convencional (coagulación - floculación), inclusive a concentraciones tan bajas como partes por billón. Los subproductos de reacción formados se encuentran en pequeñas concentraciones y el consumo de energía es menor en comparación con tratamientos como la incineración, destilación y absorción.

Su principal inconveniente radica en su elevado costo por el uso de reactivos de precio elevado y/o el alto consumo energético requerido según el proceso de oxidación utilizado. Pese a ello, su máximo potencial se obtiene cuando se consigue integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante, pero no lográndose la mineralización completa del contaminante [83-85].

En la Tabla 1-7 se muestran algunos de los compuestos que son susceptibles a ser tratados por oxidación avanzada. Compuestos como el ácido oxálico o el acético, son refractarios a ser tratados por este método [86].

Tabla 1-7 Compuestos orgánicos oxidables mediante radicales hidroxilos

Tipo	Compuestos
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico.
Alcoholes	Bencílico, terc-butílico, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propendiol.
Aldehídos	Acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, tricloroacetaldehído, glioxal, isobutiraldehído.
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, fenol, mono-, di-, tri-clorofenol, p-nitrofenol, hidroquinona, xileno.
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, EDTA, propanodiamina, n-propilamina.
Éteres	Tetrahidrofurano.
Cetonas	Dihidroxiacetona, metiletilcetona.

Fuente: Bigda et al., 1995 [86].

Si bien los procesos de oxidación avanzada guardan entre sí la característica de emplear el radical hidroxilo en el proceso oxidativo, estos se pueden diferenciar por el tipo de agentes que se usan para generar el radical, así como por la forma en que se dispone en el medio de reacción [67, 87, 88]. Estos procesos de oxidación se clasifican dependiendo de las características antes mencionadas como se observa en la Figura 1-3.

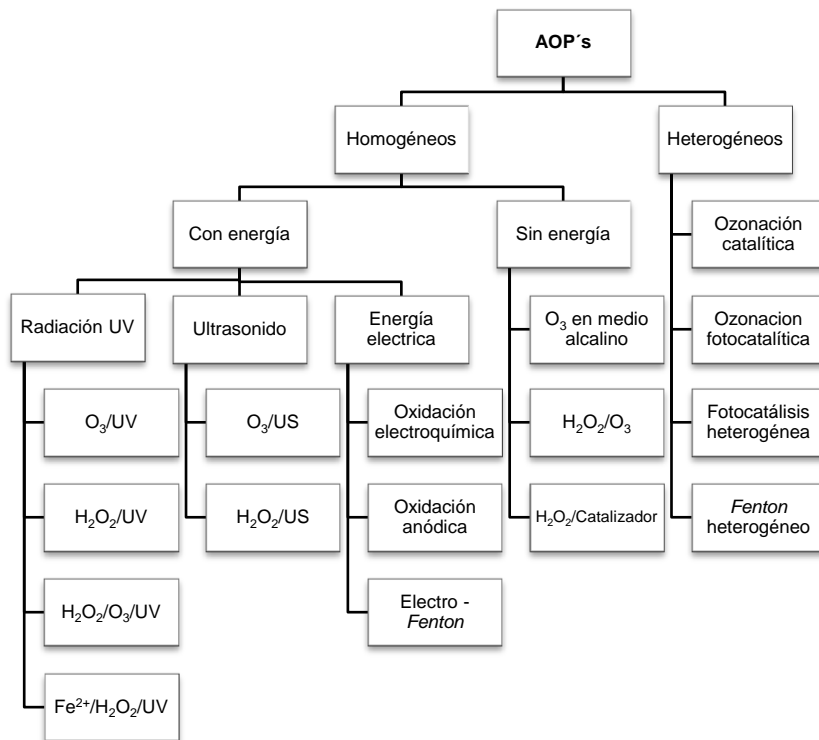


Figura 1-3 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [89].

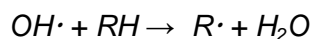
Se encuentra en la bibliografía científica numerosos estudios que abordan la combinación de dos o más de los procesos antes mencionados, con el fin de conseguir aumentar la velocidad de reacción [83-85]. La selección del tratamiento dependerá entonces de las variables relacionadas con el tipo de contaminante, el consumo de energía, consumo de reactivos, interferencias del método, costos, entre otras.

1.5.1. Mecanismos de Reacción

Los radicales hidroxilo actúan de manera no selectiva sobre los compuestos orgánicos, y pueden hacerlo por tres vías de ataque inicial [90]:

- I. Extracción de un átomo de hidrógeno por parte del radical hidroxilo, formando agua.
- II. Adición electrófila del radical a un doble enlace.
- III. Transferencia electrófila.

Estos radicales son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (denotados como RH) por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ver Ecuación 1-1) [76], que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxiradicales (ver Ecuación 1-2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica [90].



Ecuación 1-1



Los radicales hidroxilo pueden actuar frente a los compuestos orgánicos mediante otros mecanismos de reacción, como la adición electrofílica (ver Ecuación 1-3) o la transferencia de electrones (ver Ecuación 1-4) [90]:



También se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrógeno (ver Ecuación 1-5), o se pueden formar radicales perhidroxilo en presencia de exceso de peróxido de hidrógeno (ver Ecuación 1-6) [90].



El ataque de tipo I de los anteriormente mencionados es típico de alcanos y alcoholes, mientras los ataques de tipo II se da para olefinas y aromáticos. Dentro de los aromáticos, los que presentan grupos activadores reaccionan más rápido que los que presentan grupos desactivadores, y los monosustituídos lo hacen con mayor rapidez que los polisustituídos.

La formación de intermedios durante la degradación es un aspecto que depende de muchos factores, entre ellos: el número de radicales hidroxilo y la presencia de otros radicales, la cantidad de agentes secuestradores de radicales, la concentración del contaminante y de los iones férrico y/o ferroso, entre otros [91].

1.5.2. Estudios Previos

La remoción de fenol como molécula patrón en solución acuosa ha sido estudiada a nivel mundial, nacional y local, empleado diversos sistemas de tratamiento. Lo anterior, debido a la necesidad de contar con sistemas de tratamiento que garanticen una calidad del efluente acorde a los niveles de exigencia de la normatividad ambiental implementados por los países de la Unión Europea y por la USEPA, que establecieron límites admisibles por debajo de una concentración de 1.0 partes por billón (ppb) de fenol en aguas superficiales [28, 29].

Diversas investigaciones han estudiado la eficiencia de los procesos de: ozonación, foto-Fenton, fotólisis, peróxido de hidrógeno-ultravioleta (H_2O_2/UV), ozono-ultravioleta (O_3/UV), Fenton-ozono ($Fe^{2+}/H_2O_2/O_3$), ozono-peróxido de hidrógeno-ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$), entre otros. Analizando la influencia de variables como pH, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración del contaminante y costos de operación. En la Tabla 1-8 y Tabla 1-9 se muestra un resumen de las condiciones de estudio y los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas por cada uno de los autores.

En Colombia se han realizado estudios de degradación catalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con aluminio – hierro ($Al-Fe$) y aluminio – cobre ($Al-Cu$), con bentonita proveniente de la región del Valle del Cauca. Los resultados obtenidos mostraron una importante actividad catalítica de dichas arcillas y remoción de fenol bajo condiciones

suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica). La bentonita *Al-Fe* mostró mayor actividad de conversión de fenol que de COT, mientras que la bentonita *Al-Cu* presentó niveles próximos de conversión de COT y fenol [92, 93].

Entre de los estudios reportados en la ciudad de Manizales para la remoción de fenol en aguas residuales, se encuentra el empleo de óxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador, a las siguientes condiciones óptimas de reacción: pH de 8.0 unidades, tiempo de reacción de 120 minutos, concentración de fenol de 10 mg.L⁻¹ y concentración de catalizador de 700 mg.L⁻¹ [94].

Tabla 1-8 Antecedentes mundiales de procesos de oxidación avanzados de remoción de fenol

Tipo de Oxidación	Condiciones Iniciales de Operación	Condiciones Óptimas de Operación		θ (min)	% de Remoción	Resultados	Ref.
		pH	Concentración				
O_3	2.5 L Fenol. [C_6H_7O] = 93-105 ppm. pH = 3.0-9.0 Batch. T = 16-20 °C	9.4	--	80	100	Costo: \$1.09/Kg cat.	[67]
O_3/H_2O_2		6.8	[H_2O_2] = 6.2 mM	80	93.4	Costo: \$2.93/Kg cat.	
O_3/UV		6.9	--	80	92.6	Costo: \$11.7/Kg cat.	
UV		4.4-3.9	--	30	24.2	Costo: \$293.1/Kg cat.	
H_2O_2/UV		3.2-2.3	[H_2O_2] = 7.41 mM	30	90.6	Costo: \$28.7/Kg cat.	
$O_3/H_2O_2/UV$		5.0-3.0	[H_2O_2] = 0.07 mM	60	99.4	Costo: \$9.51/Kg cat.	
Fe^{2+}/H_2O_2	1 L Fenol. [C_6H_7O] = 95-100 ppm. pH = 3.0-3.5 Batch.	3.5	[H_2O_2] = 10.7 mM, [Fe^{2+}] = 0.054 mM	90	100	Costo: \$2.61/Kg cat.	
Fotocatálisis	0.12 L Fenol. [C_6H_7O] = 90-100 ppm. pH = 6.0-7.2 Batch. T = 85-90 °C	6.4	[TiO_2] = 0.5 g.L ⁻¹	150	77.7	Costo: \$1.09/Kg cat.	
Conclusión: Degradación <i>Fenton</i> 40 veces más rápida que UV y fotocatalisis, y cinco veces mayor que ozonación.							

Tabla 1-9 Antecedentes mundiales de procesos de oxidación avanzados de remoción de compuestos fenólicos

Tipo de oxidación	Condiciones iniciales de operación			Ref.
	pH	Concentración (mM)/ Caudal (mg.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	
UV Fotolisis	2.0 - 9.0	[C ₆ H ₇ OC] = 0.24 - 0.78	25	[95]
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	2.0 - 8.2	[C ₆ H ₇ OC] = 0.3 - 10. [H ₂ O ₂] = 0.5 - 40. [Fe ²⁺] = 0.008 - 2.0	25 - 30	
H ₂ O ₂ /UV	2.0 - 9.5	[C ₆ H ₇ OC] = 0.04 - 40. [H ₂ O ₂] = 0.5 - 40	20 - 25	
Foto Fenton	2.0 - 12	[C ₆ H ₇ OC] = 0.3 - 10. [H ₂ O ₂] = 0.5 - 30. [Fe ²⁺] = 0.005 - 0.25	20 - 25	[95]
O ₃	2.0 - 9.0	[C ₆ H ₇ OC] = 0.18 - 0.78. $\dot{O}_3 = 1.2 - 107.3$	--	
O ₃ /UV	2.0 - 7.0	[C ₆ H ₇ OC] = 0.05 - 0.78. $\dot{O}_3 = 5.0 - 107.3$	--	
Fe ²⁺ /O ₃ /UV	3.4	[C ₆ H ₇ OC] = 0.18 - 1.38. [Fe ²⁺] = 0.067 - 1.0 $\dot{O}_3 = 8.3$	--	

1.6. Proceso Fenton

Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más efectivos, económicos e implementados a nivel comercial es el proceso *Fenton* (llamado así por su descubridor en 1894, Henry John Horstman Fenton). Este proceso se caracteriza por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante iones metálicos (sales de hierro Fe²⁺) en disolución o mediante un catalizador sólido en medio ácido [82].

El presente Trabajo Final de Maestría se enmarca dentro de los AOP's y específicamente en el proceso *Fenton* heterogéneo, el cual consiste en la generación de radicales hidroxilo a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio acuoso, empleando un catalizador sólido férrico-ferroso (*calamina*) en condiciones ambientales. Los radicales hidroxilo son empleados en la oxidación de fenol en medio acuoso. Este tratamiento es generalmente llamado proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO, por sus siglas en inglés) [5].

1.6.1. Mecanismos de Reacción

En 1894, H.J.H. Fenton observó que las sales de Fe²⁺/Fe³⁺ catalizaban la oxidación de ácido málico en presencia de peróxido de hidrógeno. El fenómeno que H.J.H. Fenton observó, se debía a la presencia de los radicales hidroxilo [82].

La reacción clásica del proceso *Fenton*, basado en catálisis homogénea se muestra en la Ecuación 1-7 (Reacción *Haber – Weiss*) [76].



Esta reacción puede ocurrir ya sea en sistemas homogéneos, con el hierro ferroso disuelto o en sistemas heterogéneos bajo la presencia de un complejo de hierro [96], como la *calamina*.

El Fe^{3+} producido, puede reaccionar con H_2O_2 para dar nuevamente Fe^{2+} , aunque la velocidad con la que se forma es muy inferior en comparación a la reacción anterior (ver Ecuación 1-8). La concentración de Fe^{2+} en el medio es uno de los factores controlantes del rendimiento del proceso ya que determina la velocidad de la reacción de oxidación, por ello la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es vital en el proceso global [97].



El mecanismo propuesto para el proceso conocido como *Fenton-like*, incluye los radicales hidroxilo e hidroxiperhidroxilo ($HO_2 \cdot$) como se muestra en las Ecuaciones 1-9, 1-10, 1-11 y 1-12 [97, 98].



Las reacciones anteriores forman el ciclo del hierro entre los estados de oxidación ferroso y férrico [99]. La velocidad de reacción del proceso *Fenton* (aproximadamente 76 M.s^{-1}) es mucho más alta que la mostrada en la Ecuación 1-13 ($0.01 - 0.02 \text{ M.s}^{-1}$) [82], por lo tanto, en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno la reacción *Fenton* tiene lugar en los primeros segundos o minutos, después de esto la reacción estará controlada por el proceso *Fenton-like* [100].

Los radicales hidroxilo reaccionan rápidamente y de manera no selectiva con muchos compuestos orgánicos por la abstracción nucleofílica del hidrógeno y la adición a los enlaces carbono – carbono insaturados [101]. En medio ácido el peróxido de hidrógeno en presencia de un exceso de iones ferrosos sigue las reacciones mostradas en las Ecuaciones 1-7, 1-13, 1-14 y 1-15.



Los radicales hidroxilo son especies muy reactivas que atacan la molécula orgánica (RH) ocasionando su oxidación [102].

El proceso *Fenton* homogéneo posee varias ventajas frente a otros tratamientos de aguas residuales, entre las que se encuentran: la abundancia y bajo costo de las sales

de hierro, facilidad de manejo del agua oxigenada, descomposición de esta en productos inocuos para el ambiente y el ahorro energético al operar en condiciones cercanas al ambiente. No obstante, los inconvenientes que se presentan por el empleo de este método son: el elevado costo del peróxido de hidrógeno y la necesidad de recuperar las sales de hierro utilizadas, siendo éste un proceso costoso requiriendo pasos adicionales de separación, lo que incrementa los costos finales de tratamiento [88, 89].

También es importante considerar que la normativa vigente en materia de vertimientos marca unos límites admisibles en el contenido de hierro (ver Tabla 1-1); en Colombia está prohibido descargar, directa o indirectamente, en las redes de alcantarillado y a las aguas superficiales, aguas residuales con concentraciones de hierro superiores a 1.0, 2.0 o 3.0 mg.L⁻¹ dependiendo de la actividad económica [25].

1.6.2. Aspectos Cinéticos

Si bien las reacciones expresadas en las Ecuaciones 1-7 y 1-8 muestran el desarrollo general del ciclo del hierro, son muchas las reacciones las que ocurren en el medio, las cuales permiten la degradación de los compuestos tóxicos y a la par, la regeneración del catalizador empleado. El proceso global comienza con la cadena de iniciación dada por la Ecuación 1-7 de la cual se genera el radical hidroxilo y finaliza con la generación de iones Fe^{3+} que regeneran el catalizador (ver Ecuación 1-16 de la Tabla 1-10) [103].

Los nuevos iones férricos formados también catalizan la reacción del peróxido de hidrógeno, descomponiéndolo en agua y oxígeno, pero formando al mismo tiempo iones ferrosos y radicales, tal como se muestra en la Ecuación 1-8. Al mismo tiempo, se presentan un gran número de interacciones entre las sustancias presentes en el medio que propician un mecanismo bastante complejo sobre el cual se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica [82, 96, 104]. Algunas de las reacciones más importantes se muestran en la Tabla 1-10, junto con las reacciones anteriormente nombradas y sus constantes de velocidad de reacción respectivas (ver Ecuación 1-17 a 1-27).

Tabla 1-10 Constantes cinéticas de las reacciones de oxidación del proceso *Fenton*

Reacción	Ecuación	Constante Cinética (M.s ⁻¹)	Ref.
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH\cdot$	1-7	70 – 76 41.7	[76, 96] [105]
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	1-8	2×10^{-3}	[105]
$Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH$	1-16	3.0×10^8 3.2×10^8	[104] [105]
$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH_2^-$	1-17	1.6×10^6 1.2×10^6	[96] [99]
$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	1-18	1.2×10^6 7.8×10^5	[96] [105]
$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$	1-19	1.2×10^7 3.3×10^7	[104] [82, 105]
$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	1-20	2.3×10^6	[105]
$HO_2\cdot + OH \rightarrow O_2 + H_2O$	1-21	7.1×10^9	
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	1-22	5.2×10^9	

Reacción	Ecuación	Constante Cinética (M.s ⁻¹)	Ref.
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1-23	1×10^{-20}	[99]
$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	1-24	$1 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	1-25	1×10^{10}	
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	1-26	$1.2 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
$RH + OH^\cdot \rightarrow H_2O + R^\cdot$	1-27	$10^7 - 10^9$	[76]

De acuerdo a los estudios previos realizados sobre la cinética del medio, se simplificó la química global del proceso *Fenton* al tener en cuenta la disociación del agua, como se muestra en la Ecuación 1-28 [76]:



La Ecuación 1-28 indica la importancia de los iones H^+ para que se dé la descomposición del peróxido de hidrógeno, probando la necesidad de un medio ácido para mejorar la subsecuente formación de los radicales hidroxilo, lo cual se ve reflejado al analizar el efecto del pH en la degradación de los contaminantes y en el medio de reacción [76]. Simultáneamente, se dan las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos, las cuales son propiciadas por los radicales hidroxilo, quienes abstraen los protones de los compuestos orgánicos (RH) formando radicales orgánicos (R^\cdot), que al ser bastante reactivos, permiten su posterior oxidación, como se observa en la Ecuación 1-13 [101].

Si la concentración de los reactivos no es limitada, después de cierto tiempo los compuestos orgánicos se mineralizarán completamente a dióxido de carbono y agua; en el caso de compuestos orgánicos sustitutos, se formarán sales inorgánicas [103].

1.6.3. Influencia de Parámetros

Las condiciones de reacción en las que se lleva a cabo el proceso *Fenton*, así como las características del agua residual a tratar afectan considerablemente la velocidad y la eficiencia del proceso de reacción. Los parámetros que influyen en el proceso son: pH, concentración de oxidante y catalizador, tipo de contaminante, temperatura, entre otros. Cada uno de estos factores afecta el comportamiento del sistema, en consecuencia, el conocimiento de estos se hace imperativo para obtener resultados favorables en el proceso.

▪ Influencia del pH

El pH es una variable definitiva en la reacción dado que determina la eficiencia de la oxidación del contaminante, pues fomenta la formación del radical hidroxilo si se ajusta adecuadamente, o por el contrario puede favorecer la presencia de sustancias inhibitoras en el medio de reacción.

El sistema homogéneo $Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2$ presenta su máxima actividad catalítica a un pH óptimo alrededor de 3.0 unidades, que corresponde a la máxima concentración de especies activas de hierro en el medio [96, 97]. Un incremento o disminución de este valor de pH reduce bruscamente la actividad catalítica. Para valores elevados de pH, el Fe^{3+} precipita como hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$) que descompone el peróxido de hidrógeno a agua (H_2O) y oxígeno (O_2), mientras que para valores bajos, la regeneración del Fe^{3+} por el H_2O_2 se ve inhibida (ver Figura 1-4). De igual manera, a estos valores

bajos de pH se observan reducciones en la formación de radicales intermedios como $HO_2\cdot$ y $O_2\cdot$; con la consecuente reducción en la degradación del contaminante [106].

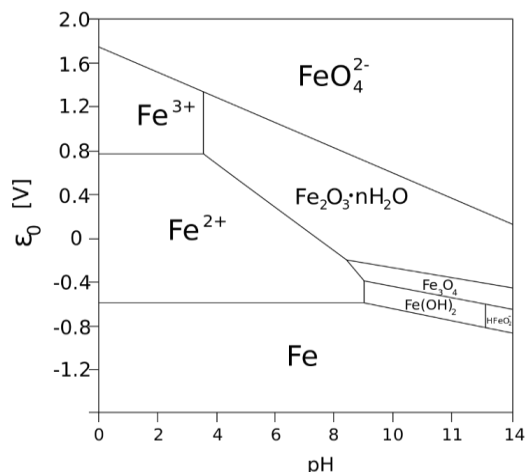


Figura 1-4 Diagrama de Pourbaix del hierro [107].

▪ Influencia de la relación Fe^{3+} /Agente oxidante

Esta variable es quizás la más relevante del proceso, en la medida que una proporción adecuada de catalizador/oxidante, da la posibilidad de maximizar la mineralización del contaminante. De manera general, no existe un valor fijo para dicha relación, ya que depende intrínsecamente del compuesto a degradar, los inhibidores presentes en el medio de reacción, el pH, entre otros. Valores extremos (muy bajos o muy altos) tienen como consecuencia la inhibición de la producción de los radicales hidroxilo [108].

Valores elevados de la relación catalizador/agente oxidante producen mayor cantidad de radicales hidroxilo, sin embargo, se generan así mismo reacciones de inhibición (ver Ecuación 1-16) [104].

Cabe anotar que tanto el catalizador Fe^{2+} , así como el peróxido de hidrógeno tienen una afectación individual al medio de reacción, que suele evaluarse de manera conjunta o por separado. Por una parte, la dosis del oxidante influye fundamentalmente sobre la eficiencia del proceso, mientras que la concentración de hierro afecta la cinética de la reacción [97]. Tanto la eficiencia como la velocidad de reacción, aumentan con una mayor concentración del catalizador y del agente oxidante. No obstante, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como el caso de la formación de hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$) que puede precipitar si se presentan además las condiciones de pH requeridas [96]. Un exceso de peróxido de hidrógeno dará lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilo, debido al aumento de la velocidad de reacción, llegando incluso a inhibir la oxidación de la materia orgánica a causa de la recombinación de los radicales formados (ver Ecuación 1-22 a 1-26) [1, 96].

La concentración inicial de peróxido de hidrógeno determina la extensión final de la mineralización. Se suelen emplear cantidades superiores a la determinada por la relación estequiométrica de la reacción, entendida como tal, la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria

para oxidar el contaminante orgánico totalmente a CO_2 y H_2O [1]. Esta estequiometría de los reactivos depende de la composición del efluente a tratar [96].

▪ **Temperatura del medio de reacción**

La temperatura de reacción tiene un efecto significativo en la velocidad de la misma. La reacción *Fenton* es endotérmica, por lo cual la velocidad de oxidación aumenta con un incremento de la temperatura [104]. Dicho comportamiento se presenta sobre un intervalo de temperatura dado, en razón a que temperaturas superiores a 70 y 80 °C, la degradación del peróxido de hidrógeno se da principalmente hacia la formación de O_2 y H_2O , y no hacia la producción de los radicales hidroxilo [103], siendo el O_2 un compuesto de menor capacidad oxidante (ver Tabla 1-6). Se ha sugerido un intervalo óptimo de operación entre 25 y 45 °C, a presión atmosférica. A estas condiciones la descomposición del peróxido de hidrógeno y la precipitación del hierro en forma de hidróxido es menor debido a que su constante de solubilidad disminuye [109]. Pese a ello, el grado de afectación de la temperatura sobre el medio de reacción depende del sistema que se trate, pues afecta así mismo a todas las interferencias presentes en el medio reactivo. En general, los resultados experimentales de la oxidación a temperatura ambiente han permitido obtener degradaciones eficientes de una gran variedad de contaminantes [75, 93, 110, 111].

▪ **Influencia del tipo de contaminante a degradar**

En la literatura científica existe gran cantidad de información sobre el comportamiento de una serie de compuestos orgánicos degradados por el proceso *Fenton*, entre los cuales se encuentran alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos [112].

El análisis de los resultados obtenidos en las diferentes oxidaciones muestra la importancia de la relación estructura-actividad [76, 96]. Los compuestos fenólicos presentan en su estructura grupos sustituyentes en el anillo aromático que pueden ser activadores o desactivadores. Estos grupos son activadores cuando donan densidad de carga al anillo, incrementando su reactividad; y son desactivadores cuando quitan densidad, disminuyendo la reactividad del anillo [113]. La reactividad de los radicales hidroxilo y el anillo aromático está relacionada con el grado de oxidación de los compuestos fenólicos, es decir con su conversión [114-119].

Los radicales hidroxilo tienen la capacidad de oxidar todos los compuestos orgánicos presentes [120, 121]. No obstante, las moléculas con grupos sustituyentes activadores pueden reaccionar más fácilmente con estos radicales que las moléculas con grupos desactivadores [120].

La relación entre la reactividad de los compuestos debido a la presencia de grupos sustituyentes sobre el anillo aromático y el grado de conversión, es conocida como la constante de *Hammett* (σ). Cuando hay presencia de grupos electro-aceptores de carga que disminuyen la densidad electrónica del anillo, por consiguiente, la reactividad del compuesto es baja y la constante de *Hammett* tiene valor positivo. Si por el contrario, el valor de esta constante es negativo, indica la presencia de grupos electro-donadores de carga que incrementan la densidad electrónica del anillo y por tanto la reactividad del compuesto es elevada, reflejándose en porcentajes de conversión mayores [117].

La constante de *Hammett* está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = pK_H - pK_x$$

Ecuación 1-29

Donde, pK_H es el logaritmo negativo de la constante de ionización del ácido benzoico en agua a 25 °C y pK_x es el logaritmo negativo de la constante de ionización del ácido benzoico sustituido [118].

Es importante tener en cuenta que el proceso de oxidación se ve afectado cuando es realizado en una matriz de agua compleja (p. ej. lixiviados, aguas residuales industriales o domésticas), en las cuales hay variedad de compuestos que pueden reaccionar con los radicales hidroxilo y con el contaminante objeto de estudio [104].

- **Concentración de aniones inorgánicos**

Algunos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales hidroxilo o forman especies no reactivas con el hierro. Ejemplo de estos compuestos son los sulfatos y los fluoruros que reducen la reactividad del Fe^{3+} mediante mecanismos de coordinación y uniéndose a radicales hidroxilo; percloratos, nitratos e hidrógenofosfatos forman complejos insolubles con el Fe^{3+} [96].

1.6.4. Estudios Previos

Varios estudios demuestran la eficiencia del proceso *Fenton* en el tratamiento de diversas aguas residuales. Estudios experimentales han pasado de la evaluación de la degradación de un contaminante modelo, al estudio del proceso sobre una matriz compleja real de algún tipo de agua residual, en la cual se presentan todas las no idealidades que se omiten en el primer caso (p. ej. reacciones secundarias, interferencias, inhibiciones, entre otras).

Méndez et al. emplearon el proceso *Fenton* para la oxidación de lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de Mérida en la península de Yucatán en México. El estudio se realizó con el fin de evaluar la efectividad en la remoción de DQO, ya que dadas las características de compactación de los residuos, el contenido de sólidos suspendidos en el lixiviado es bajo, lo que conduce a bajas eficiencias de remoción en los procesos de coagulación – floculación. Se encontró que las condiciones óptimas del proceso son pH de 4.0 unidades, dosis de peróxido de 600 mg.L⁻¹ y 1000 mg.L⁻¹ de Fe^{2+} , obteniéndose remociones del 72% de DQO y 68% de COT [14].

También se ha evaluado el proceso *Fenton* en la degradación de un efluente industrial proveniente de la industria cosmética, consiguiendo remociones de COT del 60% a condiciones de pH de 3.0 unidades, 200 mg.L⁻¹ de Fe^{2+} , temperatura de 50 °C y relación en peso de H_2O_2 /DQO de 2.12 [73].

Se empleó el proceso *Fenton* para tratar un efluente mixto (industrial y doméstico) con una concentración de DQO en el intervalo de 1750 a 3323 mg.L⁻¹, comparando los resultados frente al proceso de coagulación convencional con cloruro férrico ($FeCl_3$). Las condiciones experimentales fueron pH de 3.0 unidades, $[Fe^{2+}] = 400$ mg.L⁻¹, $[H_2O_2] = 550$ mg.L⁻¹ a temperatura ambiente y tiempo de reacción de 95 minutos. Se logró una remoción de color y DQO del 100 y 90 %, respectivamente. Al mismo tiempo, se obtuvo un aumento de la relación DBO_5 /DQO de un valor de 0.313 a 0.625, lo cual hace que el efluente pueda ser tratado posteriormente en un proceso biológico al encontrarse en el rango entre 0.5 y 0.7 [75].

San Sebastian et al. estudiaron la mineralización incompleta de un efluente proveniente de la industria farmacéutica. La relación de DBO_5/DQO igual a 0.008 presentada en este tipo de efluente, impedía su tratamiento por un sistema biológico, por lo cual, se aplicó el proceso *Fenton*. Para las condiciones iniciales de operación (temperatura ambiente, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 3.0 \text{ M}$) se obtuvo una remoción de DBO_5 del 56.4%. Se concluyó que en un periodo de 90 minutos podía alcanzar una degradación considerable de la carga orgánica inicial expresada como DQO [122].

El proceso *Fenton* fue evaluado en la degradación de aguas residuales en el proceso de obtención de aceite de oliva. El estudio analizó el comportamiento y la influencia de las variables pH, relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ y carga inicial de contaminante (DQO). Las condiciones de operación óptimas fueron pH de 3.5 unidades, temperatura de 30 °C, relación de catalizador/agente oxidante de 15 y relación en peso de H_2O_2 :DQO inicial de 1.75; obteniéndose así una remoción del 70% [123].

Hermosilla et al. estudiaron el proceso *Fenton* convencional para la remoción de DQO en lixiviados. Para los ensayos se utilizó un agua residual a pH 8.0 y régimen de operación batch. El pH inicial fue de 2.5 unidades y la relación de concentración $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ se ajustó a 1.5. Bajo estas condiciones de operación, se logró una remoción del 80% de la DQO utilizando muestras de lixiviado nuevo y del 70% con una mezcla de lixiviado viejo y lixiviado nuevo [124].

Quintanilla realizó pruebas catalíticas usando hierro soportado sobre carbón activado para remover fenol en un reactor empacado de flujo descendente, obteniéndose remociones del 80% de COT y del 100% de fenol, a una temperatura de 217 °C y a una presión de 8.0 atm de oxígeno [125].

La investigación más reciente relacionada directamente con el objeto de estudio del presente Trabajo Final de Maestría, es el reúso de lodos de hierro como catalizador en el proceso *Fenton* heterogéneo para el tratamiento de lixiviados y otro tipo de aguas residuales. Se obtuvo una remoción de DQO similar a la obtenida utilizando el reactivo *Fenton* inicial para cuatro ciclos de reúso. Estos resultados indican la posibilidad de emplear residuos que contienen el hierro en sus formas de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} , en un gran rango de aplicaciones. La utilización de estos lodos en el proceso *Fenton* minimiza sustentablemente la producción de residuos peligrosos o tóxicos de hierro y reduce el costo del tratamiento [126].

La aplicación del proceso *Fenton* en el tratamiento de aguas residuales se ha enfocado principalmente en la remoción de DQO. Sin embargo, otros autores han estudiado la remoción de compuestos fenólicos en diferentes tipos de aguas residuales. En la Tabla 1-11 se muestra un resumen de las condiciones de operación óptimas encontradas en cada uno de los estudios.

Tabla 1-11 Antecedentes mundiales de proceso *Fenton* para remoción de compuestos fenólicos y DQO

Contaminante	Condiciones Iniciales de Operación	Conclusión	Ref.
DQO	[DQO] = 1500 ppm. Temperatura = 25 °C. [Fe ²⁺] = 250 - 2250 ppm. [H ₂ O ₂] = 0 - 1600 ppm. pH = 2.0 - 9.0.	La máxima cantidad removida de DQO observada se logró a pH 3.5 y se reduce dramáticamente cuando el pH está por encima de 6.0 unidades. La remoción de DQO aumenta cuando la concentración de Fe ²⁺ aumenta hasta 500 ppm, en adelante la remoción es constante. Resultados similares se obtienen con diferentes concentraciones de peróxido.	[127]
Ácido Fórmico, Fenol, Clorofenol, Diclorofenol y Nitrobenceno.	1.5 L compuesto. Relación Fe ²⁺ /compuesto: 1.0, 0.1 y 0.01. [H ₂ O ₂] = 0.1 - 50 M.	La concentración de peróxido y del catalizador de hierro influyo en la eficiencia de la cinética de reacción de degradación. La biodegradabilidad de los compuestos orgánicos aumentó.	[128]
Fenol	Temperatura ambiente. pH = 3.0 - 3.5. [Fe ²⁺] = 10 ppm. [H ₂ O ₂] = 300 o 600 ppm. Tiempo = 6 h.	Degradación total de fenol se logró en un tiempo de 6 horas y 60% de mineralización fue alcanzada. Altas temperaturas conducen a una degradación más rápida.	[129]
Fenol, Clorofenol y Nitrofenol.	Batch. 2.0 L compuesto. [Fenol, Clorofenol y Nitrofenol] = 2.66 Mm, 1.95 mM y 1.8 mM. [H ₂ O ₂] = 0.2 - 3.5 mM. Relación Fe ²⁺ /Compuesto = 0.01/1.0	La presencia de aniones sulfatos y cloruros influyen la degradación de los compuestos de fenol. Alta resistencia de compuestos intermedios fue observada. Se da mejor degradación de fenol por la presencia de cloruros.	[130]
Diclorofenol	Batch. [Diclorofenol] = 200 ppm. pH = 2.5 - 7.0. Tiempo = 2h. [H ₂ O ₂] = 300 - 580 ppm. [Fe ²⁺] = 10 - 20 ppm.	La concentración óptima de reactivo <i>Fenton</i> fue 20 ppm de Fe ²⁺ y 580 ppm de H ₂ O ₂ a pH 2.5. Se logró una remoción del 70% del compuesto.	[131]
Fenol	Temperatura ambiente. [H ₂ O ₂] = 0.0 - 5.0 mM. pH = 1.0 - 7.0. [Fe ²⁺] = 0.0 - 1.0 mM. [Fe ³⁺] = 0.0 - 1.0 mM.	Una baja concentración de hierro de Fe ²⁺ resulta más eficiente que de Fe ³⁺ en términos de degradación de fenol y descomposición de peróxido de hidrógeno.	[132]

Fuente: Adaptado de Babuponnusami, 2014 [133].

1.7. Proceso *Fenton* Heterogéneo

Debido a que el proceso *Fenton* homogéneo presenta inconvenientes relacionados con la separación del hierro del medio de reacción, se ha empleado un catalizador heterogéneo para evitar este proceso. La fase activa está constituida por metales de transición, puesto que ellos pueden existir en más de un estado de oxidación, permitiendo establecer un ciclo repetitivo de oxidación – reducción, aunque generalmente se trata de hierro soportado sobre carbón activado, o cualquier otro soporte poroso. Los mayores inconvenientes presentados con el proceso *Fenton* heterogéneo se derivan de la lixiviación de la fase activa cuando el pH del medio se reduce a valores en torno a 3.0 unidades [5].

Los catalizadores heterogéneos son generalmente sólidos, en cuya superficie tienen lugar las reacciones químicas entre especies líquidas (como el agua residual), lo que hace que la superficie de la interface sólido/fluido tenga gran importancia en estos procesos. Estos catalizadores están compuestos normalmente por una fase activa y un soporte que le proporciona una elevada área superficial sobre la que se dispersa ésta fase [134].

En la reacción *Fenton* heterogéneo, es de gran importancia la selección del catalizador ya que éste debe permitir una alta actividad con una baja concentración de hierro lixiviado. Entre las características que debe presentar el catalizador se encuentran: la resistencia y estabilidad química, física y mecánica, mantenerse a lo largo del tiempo de uso, actividad catalítica elevada, pH de trabajo cercano a la neutralidad y ausencia de lixiviación del hierro [1, 135].

Diversos catalizadores para la reacción de oxidación en fase líquida han sido empleados, entre ellos óxido de cobre soportado sobre alúmina [136], carbón activado impregnado con óxidos metálicos de hierro y manganeso [1, 137], zeolitas intercambiadas con metales de transición [138] y arcillas pilarizadas con *Al-Cu* y *Al-Fe* [92, 93]. Se ha obtenido una alta degradación de contaminantes y menor sensibilidad al pH que con los iones hierro en solución a las mismas condiciones de operación. Igualmente, el uso del catalizador sólido en la reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno permite la inmovilización eficiente del hierro activo, la reutilización de éste a lo largo de varios ciclos catalíticos y se reducen los problemas adicionales de separación [92].

Entre los estudios realizados empleando el proceso *Fenton* heterogéneo se encuentra la remoción de colorante negro reactivo 5 y cristal violeta, utilizando catalizadores de Fe_2O_3 soportados sobre carbón activado obtenido a partir de los residuos de rosas en Colombia. La reacción se realizó en régimen batch, con una concentración de colorante de 10 mg.L^{-1} , 0.25 mg.mL^{-1} de catalizador, a un pH de 3.7 unidades, a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica. La máxima remoción lograda para el negro reactivo 5 se obtuvo con catalizador preparado al 3.0% de *Fe* en un tiempo de 180 minutos, mientras que para el cristal violeta se obtuvo con catalizador al 1.0% de *Fe* en el mismo tiempo [135].

Del mismo modo, se evaluó la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno utilizando hierro soportado sobre tela de carbón activado. La oxidación se realizó a $42 \text{ }^\circ\text{C}$, pH entre 2.0-2.5, presión atmosférica, concentración inicial del contaminante de 0.01064 M y 0.89 M de agente oxidante. El hierro soportado en la tela de carbón activado tuvo un buen

desempeño catalítico en la oxidación del fenol y es un soporte competitivo frente a otros materiales porosos convencionales [139].

En Colombia, el proceso *Fenton* heterogéneo se ha utilizado en la oxidación de fenol y en el tratamiento los lixiviados del Relleno Sanitario de la ciudad de Pasto. En la Tabla 1-12 se muestran las variables de operación y los resultados obtenidos en varios estudios.

Tabla 1-12 Antecedentes nacionales de proceso *Fenton* heterogéneo para remoción de fenol y DQO

Tipo de Oxidación	Cont.	Descripción	Condiciones Iniciales de Operación	Condiciones Óptimas de Operación	Resultados	Ref.
Fe^{3+}/H_2O_2	Fenol	Utilización de bentonita como catalizador.	T = 25 °C. P. atmosférica. 0.5 g de Cat. 100 mL Fenol. $[C_6H_7O]$ = 0.0005 M. Semi batch. pH = 3.7. $[H_2O_2]$ = 0.1M. H_2O_2 = 2 mL.h ⁻¹ . Θ = 240 min.	-	Remoción del 33%. Mayor degradación de fenol por fotocatalisis. Se obtiene además 24% de transformación de COT.	[92]
$Fe^{3+}/H_2O_2/UV$				-	Remoción del 99%.	
Fe^{3+}/H_2O_2	Fenol	Modificación de arcillas colombianas con Al-Fe. Arcillas: bentonita del Valle, arcilla de Magdalena y Tolima	T = 20 °C. P. atmosférica. 0.5 g de Cat. 100 mL Fenol. $[C_6H_7O]$ = 0.0005 M. Semi batch. pH = 3.7. $[H_2O_2]$ = 0.1M. H_2O_2 = 2.0 mL.h ⁻¹ . Θ = 120 min.	-	Remoción del 100%. Eficiencia de bentonitas es mayor. En un tiempo de reacción de 4 h se transforma el 60% de COT.	[93]
Fe^0/H_2O_2	DQO	Tratamiento de lixiviados de relleno sanitario de Pasto. Se disponen 240 ton/día de RS. T = 12 °C. Precipitación 1200 mm/año. DBO/DQO = 0.11 - 0.16.	T = 18 °C. P. atmosférica. Semi batch. pH = 3.7 $[Cat]$ = 0.5 - 2 g.cm ⁻³ . $[H_2O_2]$ = 2.34 - 4.68 mol.dm ⁻³ . H_2O_2 = 7.5 - 30 cm ³ .h ⁻¹ $[H_2O_2]/[Fe^0]$ = 27 - 827. Θ = 240 min.	H_2O_2 = 7.5 cm ³ .h ⁻¹ $[Cat]$ = 2 g.cm ⁻³ . $[H_2O_2]$ = 4.68 mol.dm ⁻³ . $[H_2O_2]/[Fe^0]$ = 54	Remoción del 50%. Altas cargas de catalizador, bajas cargas y concentraciones de peróxido (no excediendo la relación estequiometría).	[140]

1.8. Industria Metalmeccánica

En el país, la industria metalmeccánica produce artículos elaborados y maquinarias, siendo el grado de desarrollo de este sector determinante en el progreso industrial de Colombia, dada su estrecha vinculación con las actividades económicas de los sectores de construcción, minero, plástico y energético [141].

Las principales actividades de la cadena metalmeccánica son: la generación de materia prima en procesos, los transformados y los fabricantes de productos terminados. Las actividades manufactureras comprenden la transformación, ensamble o reparación de materias primas provenientes de la siderurgia (p. ej. aceros, aluminios, aleaciones y derivados) [141].

El sector metalmeccánico contribuye en el departamento de Caldas al 20% del empleo industrial y al 36% del empleo de la ciudad de Manizales. Así mismo, esta industria participa con el 33% de las exportaciones no tradicionales de Caldas y se proyecta la producción de herramientas agrícolas como una de las mayores del sector agroindustrial del Eje Cafetero [141].

La demanda potencial está concentrada en las herramientas y artículos de ferretería, así como maquinas primarias (p. ej. poleas, palancas, entre otras). La producción de este sector está constituida por el subsector de productos metálicos y de maquinaria en general. El primer subsector está compuesto por la producción de un conjunto amplio de artículos metálicos, como aceros laminados en caliente (28% del valor de la producción de la industria), machetes (12.5%), guadañas, hachas, palas, azadones (11%); clavos (7.0%); piezas fundidas de hierro y acero (6.0%); limas (6.0%); y otros (bisagras, puertas, ventanas metálicas, barras, palustres, martillos, entre otros). Dichos productos representan el 1.7% de la producción departamental y su aporte al valor agregado de la economía nacional es del 1.1%.

Las empresas más representativas en Caldas son: *Ternium S.A.* (antes, *ACASA – Acerías de Caldas*), *Herragro S.A.*, *Bellota Colombia S.A.*, *C.I. Invermec S.A.*, *Madeal S.A.S.*, *Sicolsa Colombia S.A.*, *Proalco S.A.S.*, *C.I. Induma S.A.* y *C.I. Iderna S.A.*, ubicadas en la zona industrial centro sur de Caldas [142].

1.8.1. Proceso de Producción y Generación de Residuos

El proceso productivo de la industria metalmeccánica radica en la transformación del acero para la fabricación de herramientas manuales para el agro, la construcción y la minería (machetes, hachas, zapapicos, azadones, almádanas, palas, entre otros productos). Se inicia con el corte de la materia prima, donde la lámina, la palanquilla y otras formas de acero se fragmentan en las medidas requeridas para la fabricación de cada producto [143].

Con el fin de obtener las formas, dimensiones y propiedades que se necesitan, el acero se somete a procesos de conformación y/o acabado [144]. Estos procesos son: laminación, temple, forja y revenido [145].

Cuando el acero ya posee las especificaciones dimensionales requeridas, se continúa con el tratamiento térmico del material, en el cual se eleva la temperatura para luego transformarlo por medio de la forja o estampa [143].

La laminación del acero es la deformación plástica de éste, en la cual el material se lleva a una temperatura entre 900 °C y 1200 °C, con el fin de proporcionar ductilidad y maleabilidad a la herramienta [146]. La laminación consiste en hacer pasar el material entre rodillos, que giran a la misma velocidad y en sentido contrario, reduciendo la sección transversal del material mediante la presión ejercida entre estos. Durante la laminación en caliente se forma una capa de óxido de hierro sobre el acero a alta temperatura, que da lugar a la generación de un residuo conocido como cascarilla de laminación o *calamina* [144].

Para adecuar las propiedades del material se utilizan las operaciones de temple y revenido, en las que se lleva a cabo la descarburación del acero. En el temple la pieza se sumerge en un baño térmico (aceite o polímero preparado en agua) [143]. En esta etapa se consigue darle mayor resistencia a esfuerzos y dureza a la herramienta, este proceso se lleva a cabo alrededor de 900 °C. Durante esta etapa ocurre el desprendimiento de la cascarilla metálica: *calamina*. Continuando con el tratamiento térmico, el revenido reduce las tensiones internas de la pieza originadas por el temple [145].

La forja o estampa es un proceso térmico de horneado entre 800 °C y 1000 °C. Bajo condiciones de incandescencia se golpea el acero con martillos y se retira los residuales minerales de hierro, consolidándose la masa metálica.

Una vez terminadas las operaciones de transformación del producto, éste se somete a un proceso de acabado, en el cual se puede afilar, pulir, lacar o pintar según las especificaciones técnicas [143].

1.9. Cascarilla de Laminación

El residuo que resulta en la etapa de temple de las herramientas es esencialmente óxido de hierro, que comúnmente se conoce como cascarilla de laminación o *calamina*. La formación de ésta cascarilla depende de diversos factores como son: la atmosfera del horno, su temperatura y tiempo de empape, el contenido de óxidos de azufre (SO_2) en los gases del horno, las características físicas y composición del acero, y los elementos residuales o aleantes, entre otros [145].

La cascarilla está compuesta principalmente por tres tipos de óxido de hierro: *wustita* (FeO), *hematita* (Fe_2O_3) y *magnetita* (Fe_3O_4), además del hierro en forma elemental. La composición química de la *calamina* varía en función del tipo de acero y del proceso empleado. No obstante, se encuentra un contenido de hierro de un 70% con trazas de metales no féreos y compuestos alcalinos [144].

La *calamina* está formada por partículas de naturaleza escamosa plana y de color negro, con un tamaño generalmente menor de 5.0 mm (mallas 10 y 18) [145]. La distribución de tamaño depende del punto del proceso en el cual se genere [144].

La cantidad de *calamina* generada por tonelada de acero procesado depende del área superficial del producto y es menor para secciones grandes que para productos de mayor longitud. Dependiendo del proceso y de la naturaleza del producto, el peso de la cascarilla puede variar de 20 a 50 kg/ton de producto laminado en caliente [144]. En la industria puede generarse en una tasa mensual de 14 a 18 toneladas de esta cascarilla [145].

La *calamina* por su alto contenido en hierro metálico y bajo contenido en metales no féreos y compuestos alcalinos, es un residuo idóneo para reciclar. Gran porcentaje de este residuo se recicla directamente en las industrias siderúrgicas y pequeñas cantidades se utilizan para ferroaleaciones, en plantas cementeras y en la industria petroquímica [144].

Los principales beneficios medioambientales conseguidos con el reciclaje de la *calamina* son la reducción de residuos y el aprovechamiento de su contenido de hierro como materia prima en otros procesos productivos.

1.9.1. Usos de la Cascarilla de Laminación

Entre los variados usos que se le dan a la *calamina* se encuentra su aplicación como agregado fino en morteros de cemento. *Otaibi* estudió el uso de la cascarilla de laminación en la industria cementera, para lo cual utilizó una relación de 1:2.5 de agregado fino. La sustitución de 40% de arena con cascarilla de laminación del acero dio mayor aumento en la resistencia a la compresión y aumentó la resistencia a la flexión. Además, el secado de contracción es menor cuando se utiliza la *calamina* [147].

En Manizales, la empresa *C.I. INVERMEC S.A.* elaboró morteros agregando *calamina* como sustituyente de arena, analizando la compresión y la flexión de estos. Se sustituyó un 30, 40 y 50% de arena por cascarilla obteniéndose una compresión de 201.9 Kg-f.cm⁻² con una sustitución del 30% en un tiempo de 28 días y una flexión de 24.63 Kg-f.cm⁻² para un tiempo de 14 días e igual porcentaje de sustitución [145].

1.9.2. Cascarilla de Laminación como Adsorbente y Catalizador

La adsorción de metales pesados sobre la *calamina* también ha sido objeto de investigación. La cascarilla utilizada en el estudio procedía del tren de laminación en caliente de una acería eléctrica del norte de España. La composición química de la *calamina* era principalmente *wustita* (51.4%), *hematita* (10.2%) y hierro metálico (7.2%). También contenía pequeñas cantidades de compuestos como: cobre (0.54%), manganeso (0.47%), cinc (0.01%) y plomo (< 0.005%), así como 0.19% de carbono y 0.026% de azufre. Los resultados obtenidos indicaron que la *calamina* es un adsorbente efectivo de iones de metales pesados como el Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en las concentraciones analizadas [148].

También se ha estudiado la posibilidad de usar un subproducto de la industria del acero para eliminar plomo de soluciones acuosas. Para los ensayos experimentales utilizaron cascarilla de laminación o *calamina* proveniente de la laminación en caliente de una industria metalmeccánica de España y el lodo resultante de los altos hornos. El residuo empleado estaba compuesto por *wustita*, *hematita*, *magnetita* y hierro metálico, con un contenido total de hierro de 68.20%. Los resultados arrojaron una adsorción efectiva del ion Pb^{2+} en ambos residuos. Para el caso de la *calamina* se encontró que el proceso de adsorción no dependía de la temperatura, sin embargo la adsorción sobre los lodos era un proceso endotérmico [149].

Borghi et al. analizaron la adsorción de surfactantes y detergentes de aguas residuales sobre compuestos que contenían óxidos de hierro como la *hematita* y la *magnetita*. Se

obtuvieron remociones del 90% del contaminante para el compuesto con mayor contenido de *magnetita* y del 50% para la *hematita* [150].

Martin et al. estudiaron la adsorción de iones metálicos como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} en solución acuosa sobre la cascarilla de laminación. Los resultados obtenidos muestran a la *calamina* como un material efectivo para eliminar éste tipo de iones [151].

En la Tabla 1-13 se muestra un resumen de diversos estudios realizados empleando la *calamina* como catalizador en el tratamiento de diferentes aguas residuales.

Tabla 1-13 Estudios realizados empleando *calamina* como catalizador en el proceso *Fenton* heterogéneo

Tipo de Oxidación	Contaminante	Condiciones de Operación	Conclusión	Ref.
Foto- <i>Fenton</i>	Colorante Metil-Naranja (textiles)	Cantidad de cascarilla: 0.01–0.3 g/100 mL. [Contaminante] = 0.01–0.10 mM/100 mL. [H_2O_2] = 1-4 mL/100 mL	Cantidad óptima de cascarilla = 50 mg/100 mL. La velocidad de degradación decrece con el aumento de la concentración del contaminante.	[152]
Degradación sonoquímica	Clorofenol	Análisis de polvo de hierro y cascarilla como catalizadores.	Ambos descomponen el clorofenol a un pH de 3.0 en un tiempo de 2 minutos.	[153]
Foto- <i>Fenton</i> y foto-ferrioxalato	Contaminantes textiles	Cantidad de cascarilla: 0.1–1.13 g/100 mL. [Contaminante] = 0.01–0.10 mM/100 mL. [H_2O_2] = 1-4 mL/100 mL	Cantidad óptima de cascarilla = 0.8 g/100 mL. [H_2O_2] óptima = 0.5 g/100 mL en presencia de ácido oxálico y luz UV. La velocidad de reacción aumenta al incrementar la concentración de peróxido pero disminuye al aumentar la concentración del contaminante.	[154]

1.10. Objetivos y Alcance

1.10.1. Objetivos

- **Objetivo General**

Evaluar la actividad catalítica de un subproducto de la industria metalmeccánica (*calamina*), para la oxidación catalítica de fenol como molécula patrón, utilizando como oxidante peróxido de hidrógeno.

▪ **Objetivos Específicos**

- Identificar las propiedades del catalizador a usarse (*calamina*), mediante la caracterización elemental, estructural, superficial, morfológica y textural de éste.
- Evaluar la actividad catalítica del catalizador (*calamina*) para la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno como oxidante a pH óptimo (reportado en la bibliografía científica).
- Analizar la influencia de diferentes concentraciones de catalizador en la reacción de mineralización de fenol por oxidación catalítica usando la *calamina* como catalizador, a pH óptimo (reportado en la bibliografía científica) y en operación batch.
- Examinar la estabilidad del catalizador (*calamina*) en el medio de reacción.

1.10.2. Alcance

El presente Trabajo Final de Maestría en Profundización en Ingeniería - Ingeniería Ambiental se ha centrado en la evaluación de la actividad catalítica de un subproducto de la industria metalmeccánica *calamina*, basado en compuestos férricos, *wustita* (óxido Ferroso, FeO), *hematita* (óxido Férrico, Fe_2O_3) y *magnetita* (óxido Ferroso Férrico, Fe_3O_4) [155, 156], para la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso, empleando peróxido de hidrógeno como fuente de radicales hidroxilo que actúan como especie oxidante. Se ha elegido el fenol como compuesto orgánico patrón porque puede ser refractario a la oxidación biológica convencional y se encuentra presente en numerosos efluentes, como por ejemplo las aguas residuales industriales. Además, es un compuesto que ha sido ampliamente estudiado como contaminante modelo en numerosos procesos de oxidación y, por tanto, los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser comparados con otros estudios existentes en la bibliografía científica.

Por otro lado, la utilización de la *calamina* procedente de los procesos térmicos en la fabricación de herramientas, permite abordar el aprovechamiento de este subproducto metalmeccánico (que actualmente se considera un residuo), como catalizador en el proceso *Fenton*.

La evaluación de la actividad catalítica del catalizador en la oxidación de fenol se realizó en régimen de operación batch prestando especial atención a tres factores: i) el porcentaje de conversión de fenol y el grado de mineralización alcanzado con el catalizador, ii) el aprovechamiento del catalizador durante la reacción, estudiando diferentes cantidades de éste para condiciones de pH óptimas (3.7) y concentraciones de peróxido de hidrógeno (0.1 M) recomendadas en la bibliografía científica porque dichas condiciones han resultado alcanzar los máximos porcentajes de conversión de fenol y, iii) la estabilidad del catalizador (lixiviación de la fase activa) en el medio de reacción y su contribución al sistema *Fenton* homogéneo.

Referencias

- [1] Santos, A., Barroso, A., García-Ochoa, F., Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences, *Catalysis Today*, 48 (1999) 109-117.
- [2] Mahiroglu, A., Tarlan-Yel, E., Faik Sevimli, M., Treatment of combined acid mine drainage (AMD)-Flotation circuit effluents from copper mine via Fenton's process, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 782-787.
- [3] Silva, L.F.O., Querol, X., da Boit, K.M., Fernández-Ortiz de Vallejuelo, S., Madariaga, J.M., Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: An accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 516-525.
- [4] Davarnejad, R., Mohammadi, M., Ismail, A.F., Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison *Journal of Water Process Engineering*, 3 (2014) 18-25.
- [5] Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, *Catalysis Today*, 151 (2010) 148-152.
- [6] Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55 (2004) 35-43.
- [7] Khataee, A., Gholami, P., Sheydaei, M., Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58 (2016) 366-373.
- [8] Rodríguez, R., Espada, J.J., Pariente, M.I., Melero, J.A., Martínez, F., Molina, R., Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater, *Journal of Cleaner Production* 124 (2016) 21-29.
- [9] Xu, X., Cheng, Y., Zhang, T., Ji, F., Xu, X., Treatment of pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation *Chemosphere*, 152 (2016) 23-30.
- [10] Deng, Y., Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 334-340.
- [11] Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S., García-Ochoa, F., Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 97-113.
- [12] Kamenev, S., Kallas, J., Munter, R., Trapido, M., Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents, *Waste Management*, 15 (1995) 203-208.
- [13] Martins, R.C., Henriques, L.R., Quinta-Ferreira, R.M., Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process, *Chemical Engineering Science*, 100 (2013) 225-233.
- [14] Méndez, R.I., García, R.B., Castillo, E.R., Sauri, M.R., Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton, *Revista de Ingeniería e Investigación*, 30 (2010) 80-85.
- [15] Pintar, A., Bercič, G., Levec, J., Catalytic liquid-phase oxidation of aqueous phenol solutions in a trickle-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 52 (1997) 4143-4153.

- [16] Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T., Present and log – term composition of MSW landfill leachate: a review, *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, 32 (2002) 297 - 336.
- [17] Di Iaconi, C., Ramadori, R., Lopez, A., Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate, *Biochemical Engineering Journal*, 31 (2006) 118-124.
- [18] Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A.G., Metcalfe, I.S., Hellgardt, K., Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, *Catalysis Today*, 53 (1999) 93-106.
- [19] Scott, P., Ollis, D.F., Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations, *Environmental Progress*, 14 (1995) 88-113.
- [20] Asamblea Nacional Constituyente. Constitución Política de Colombia 1991. Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 7 de julio de 1991.
- [21] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Política Nacional para la Gestión Integral del Recurso Hídrico. Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. Marzo de 2010.
- [22] Congreso de Colombia. Ley 99 de 1993: "Por la cual se crea el Ministerio del Medio Ambiente, se reordena el Sector Público encargado de la gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales renovables, se organiza el Sistema Nacional Ambiental, SINA, y se dictan otras disposiciones". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 22 de diciembre de 1993.
- [23] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 3930 de 2010: "Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9ª de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II del Decreto-ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 10 de Octubre de 2010.
- [24] Presidencia de la República de Colombia. Decreto 4728 de 2010: "Por el cual se modifica parcialmente el Decreto 3930 de 2010" . Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 23 de diciembre de 2010.
- [25] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0631 de 2015: "Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 19 de Marzo de 2015.
- [26] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2015). "Minambiente presenta nueva Norma de Vertimientos que permitirá mejorar la calidad del agua del país". Web site Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Recuperado de: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/sala-de-prensa/2-noticias/1700-minambiente-presenta-nueva-norma-de-vertimientos-que-permitira-mejorar-la-calidad-agua-del-pais>.
- [27] Chapman, M., Romberg, G.P., Vigers, G.A., Design of monitoring studies for priority pollutants *Journal of Water and Pollution Control Federation* 54 (1982) 292-297.
- [28] U. S. Environmental Protection Agency, USEPA. Priority pollutants and toxic pollutants under the clean water act. Code of Federal Regulations at 40 CFR 401.15 Part 423, Appendix A. United States of America. 1980.
- [29] Parlamento Europeo y del Consejo. Decisión 2455/2001/CE: "Por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE". 20 de noviembre de 2001.

- [30] Sawyer, C., Química para ingeniería ambiental, Mc Graw Hill. 4ª ed.2010.
- [31] International Programme on Chemical Safety IPCS. Environmental health criteria 161 – Phenol. United States of America. 1994.
- [32] Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR. Toxicological profile for phenol CAS: 108-95-2. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. United States of America. 1998.
- [33] Ahmed, R., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. , Journal of Environmental Management, 92 (2011) 311-330.
- [34] Dreisbach, R., True, B.L., Dreisbach's Handbook of poisoning: prevention, diagnosis and treatment., 3º ed., Los Altos, California, 1980.
- [35] U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine. United States of America. 1993.
- [36] U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine. 1993.
- [37] Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Toxicological profile of phenol – draft. United States of America. 2006.
- [38] U. S. Environmental Protection Agency, USEPA. Toxicological review of phenol. CAS No. 108-95-2. United States of America. 2002.
- [39] Lyman, W.J., Reehl, W.F., Roserblatt, D.H., Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds, McGraw Hill ed., New York, 1982.
- [40] Romero Rojas, J.A., Tratamiento de aguas residuales: Teoría y principios de diseño., Escuela Colombiana de Ingeniería ed., Santa Fé de Bogotá, República de Colombia, 2000.
- [41] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Guías para manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas. Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 2010.
- [42] Otto, D., Meier, M.S., Shalatter, A.J., Friscknecht, P., Selected phenolic compounds in cultivated plants: ecologic functions, health implications and modulation by pesticides., Environment Health Perspectives, 107 (1999) 109-114.
- [43] U.S. Environmental Protection Agency, USEPA. Toxics release inventory (TRI online database) - Pollution Prevention Data, Office of Pollution Prevention and Toxics. United States of America. 1993.
- [44] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, Journal of Hazardous Materials, 160 (2008) 265-288.
- [45] González - Muñoz, M.J., Luque, S., Álvarez, J.R., Coca, J., Recovery of phenol from aqueous solutions by pertraction, Journal of Membrane Science, 213 (2003) 181-193.
- [46] Bravo, J., Giraldo, S.A., Centeno, A., Paez, E., Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación, Revista Virtualpro, 35 (2004) 259 - 264.
- [47] Corporación Financiera Internacional. Grupo del Banco Mundial. Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de polímeros derivados del petróleo. 2007.

- [48] Forero, J.E., Ortiz, O.P., Rios, F., Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3 (2005) 97-109.
- [49] Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. Planes de Manejo Ambiental (PMA) Campo Arauca, ECOPETROL S.A. Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 21 de mayo de 2006.
- [50] Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Murcia, M.D., Gómez, M., Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales (y II), *Revista Ingeniería Química*, 38 (2006) 136 - 146.
- [51] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de caracterizaciones fisicoquímicas de empresas del sector industrial de la ciudad de Manizales. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [52] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales – efluente sistema de tratamiento INDUMA C.S.A. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [53] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales C.I. INVERMEC S.A. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [54] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales - efluente sistema de tratamiento HERRAGRO S.A. Manizales, República de Colombia. 2003.
- [55] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales - efluente sistema de tratamiento API. ORGANIZACIÓN TERPEL S.A. Manizales, República de Colombia. 2013-2015.
- [56] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales - efluente sistema de tratamiento TEJIDOS INDUSTRIALES COVETA S.A. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [57] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales - efluente sistema de tratamiento CLINICA SANTILLANA. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [58] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS. Reporte de resultados análisis de laboratorio: caracterización de aguas residuales - efluente sistema de tratamiento EMAS S.A. E.S.P. Manizales, República de Colombia. 2009-2015.
- [59] Van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, P.E., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible application in the drinking water industry, *Environmental Pollution*, 122 (2003) 435-445.
- [60] Han, S., Joly, M., Renaud, A., Magnoux, P., Removal of phenol from water by adsorption using zeolites, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 5275-5280.
- [61] Aki, S.N.V.K., Abraham, M.A., An economic evaluation of catalytic supercritical water oxidation: comparison with alternative waste treatment technologies, *Journal of Environmental Progress*, 17 (1998) 246-255.
- [62] Centi, G., Cavani, F., Trifiró, F., Selective oxidation by heterogeneous catalysis, *Fundamental and Applied Catalysis*, 4 (1999) 74-79.

- [63] Abu-Hamed, T., Bayraktar, E., Mehmetoglu, U., Mehmetoglu, T., The biodegradation of benzene, toluene and phenol in a two-phase system, *Journal of Biochemical Engineering*, 19 (2004) 137-146.
- [64] Tejerina, W.A., Farfán, R.d.C., Cuevas, C.M., Efectos del amoniaco, sulfuro y taninos sobre la actividad de un lodo anaeróbico *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 11 (2007) 6.23-26.28.
- [65] Puyol, D., Sanz, J.L., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., Inhibition o methanogenesis by chlorophenols: A kinetic approach, *New Biotechnology*, 30 (2012) 51-61.
- [66] Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M., Catalytic abatement of water pollutants, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (1998) 1743-1753.
- [67] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36 (2002) 1034-1042.
- [68] García-Ochoa, F., Castro, E.G., Santos, V.E., Oxygen transfer and uptake rates during xanthan gum production, *Enzyme and Microbial Technology*, 27 (2000) 680.
- [69] Levec, J., Pintar, A., Catalytic wet-air oxidation processes: A review, *Catalysis Today*, 124 (2007) 172-184.
- [70] Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere*, 48 (2002) 1047-1060.
- [71] Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodriguez, S., García-Ochoa, F., Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 97-113.
- [72] Blake, D.M. National Renewable Energy Laboratory. Technical report NREL/TP-570-26797. 1999.
- [73] Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 128-134.
- [74] Martínez, L., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J., Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 503-510.
- [75] Badawy, M.I., Ali, M.E.M., Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 961-966.
- [76] Walling, C., Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8 (1975) 125-131.
- [77] Andreatti, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [78] Beltrán, F.J., Rivas, J., Álvarez, P.M., Alonso, M.A., Benito, A., A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 4189-4199.
- [79] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical (.OH/.O-) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 513-534.
- [80] Ince, N.H., Apikyan, I.G., Combination of activated carbon adsorption and light-enhanced chemical oxidation with peroxide, *Water Research*, 34 (2000) 4169.

- [81] Lindsey, M.E., Tarr, M.A., Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide, *Chemosphere*, 41 (2000a) 409-417.
- [82] Wang, J.L., Xu, L.E., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Environmental Science Technology*, 42 (2012) 251-325.
- [83] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 553-597.
- [84] Bremner, D.H., Molina, R., Martínez, F., Melero, J.A., Segura, Y., Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂), *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 380.
- [85] Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F., Oropesa, A., Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Water Research*, 42 (2008) 3799-3808.
- [86] Bigda, R.J., Consider Fenton's chemistry wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (1995) 62.
- [87] Makogon, O., Fliount, R., Asmus, K.D., On the role of superoxide in the radical-induced degradation of halogenated organic compounds. Evidence for cross-termination between O₂⁻ and halogenated peroxy radicals, *Journal of Physical and Chemistry A*, 3 (1997) 3547-3553.
- [88] Munter, R., Advanced oxidation processes: current status and prospects, *Chemistry Keemia*, 50 (2001) 59-80.
- [89] Poyatos, J.M., Muñoz, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, *Water, Air, & Soil Pollution*, 205 (2010) 187-204.
- [90] Pey, J., Amat, A.M., Arques, A., Santos-Juanes, L., Re-utilization of exhaustion baths in cotton-dyeing processes after solar-based photo-oxidation treatments, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 11 (2008) 389-395.
- [91] Wade, L.G., *Química Orgánica* Pearson Prentice Hall. 5^a ed.2004.
- [92] Moreno-Ñungo, J., Carriazo, J.G., Moreno, S., Molina, R.A., Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcilla pilarizadas con Al – Fe y Al – Cu, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, 35 (2011) 295 – 302.
- [93] Galeano, L.A., Moreno, S., Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al – Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida., *Revista Colombiana de Química*, 31 (2002) 57 – 69.
- [94] Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.A., López, S.M., Gil-Pavas, E., Bojarska, J., Kozanecki, M., Rynkowski, J.M., Transition metal loaded TiO₂ for phenol photodegradation, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 1170-1182.
- [95] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 219-256.
- [96] Neyens, E., Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 33-50.
- [97] Pignatello, J.J., Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science Technology*, 26 (1992) 944-951.
- [98] Safarzadeh, A.A., Bolton, J.R., Cater, S.R., Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, 31 (1997) 787-798.

- [99] De Laat, J., Giang, T., Effects of chloride ions on the iron (III)- catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 137-146.
- [100] Kommineni, S., Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl ether from drinking water in Capther Three, National Water Research Institute, Fountain Valle, CA, 2000.
- [101] Toukoniity, E., Neyestanaki, A.K., Murzin, Y.D., Backman, H., Maki-Arvela, P., Klingstedt, F., Salmi, T., Catalysis of organic reactions in Chapter Four: Application of new metal impregnated knitted silica-fiber on catalytic oxidation and hydrogenation processes, CRC Press 2002.
- [102] Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Frades, J., Buxeda, P., Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Water Research*, 35 (2001) 387-396.
- [103] Martínez, O.M., Ramírez, J.F., Toledo, M.L., Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent, *Ingeniería e Investigación* 33 (2013) 30-35.
- [104] Ramirez, J.H., Costa, C.A., Maderira, L.M., Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye orange II using Fenton's reagent, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 68-76.
- [105] Duesterberg, C.K., Waite, I.D., Process optimization of Fenton oxidation using kinetic modeling, *Environmental Science Technology* 40 (2006) 4189-4195.
- [106] Lu, M., Lia, C.H., Lin, C.J., Ting, W.P., Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent *Advances in Environmental Research*, 7 (2003) 667-670.
- [107] Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R.B., Corrosion of Steel in concrete, Willey VCH. 2^a ed. 2008.
- [108] Kusic, H., Loncaricbozic, A., Koprivanac, N., Fenton the processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 380-387.
- [109] Torrades, F., García-Hortal, J.A., Núñez, L., Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes - overall kinetic analysis, *Coloration Technology*, 124 (2008) 370-374.
- [110] Rodrigues, C.S., Madeira, L.M., Boaventura, R.A., Optimization of the azo dye procion red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 987-994.
- [111] Benatti, C., Granhen, C.R., Guedes, T.A., Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, *Journal of environmental Chemical Management*, 80 (2006) 66-74.
- [112] Lin, S.H., Lo, C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, 31 (1997) 2050-2056.
- [113] MacMurry, J., Efecto de los sustituyentes en anillos aromáticos sustituidos in *Química Orgánica*. S.R. Cervantes-González, Cengage Learning, México, 2008.
- [114] Azabou, S., Najjar, W., Gargoubi, A., Ghorbel, A., Sayadi, S., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part II: Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 166-174.
- [115] Miranda, M., Galindo, F., Amat, A.M., Arques, A., Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic acid with solar light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 127-133.
- [116] Miranda, M., Galindo, F., Amat, A.M., Arques, A., Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar

- light. Part II: Benzoic acid derivates *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 437-444.
- [117] Peres, J.A., Domínguez, R.J., Beltrán, F.J., Reaction of phenolic acids with Fenton-generated hydroxyl radicals: Hammett correlation *Desalination*, 252 (2010) 167-171.
- [118] International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC. Medida del pKa de varios fenoles y su aplicación a la determinación de parámetros electrónicos. Web site IUPAC. Recuperado de: <http://www.old.iupac.org>.
- [119] Parra, S., Olivero, J., Pacheco, L., Pulgarin, C., Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 293-301.
- [120] Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., García-Montaño, J., Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination*, 286 (2012) 394-399.
- [121] Blanco, J., Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton, Universidad Politécnica de Catalunya, Catalunya, España. , 2009.
- [122] San Sebastián, N., Fernández, J.F., Segura, X.F., Sánchez, A., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 101 (2003) 315-322.
- [123] Lucas, M.S., Peres, J.A., Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1253-1259.
- [124] Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P., Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Science of The Total Environment*, 407 (2009) 3473-3481.
- [125] Quintanilla, A., Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 115-120.
- [126] Bolobajev, J., Trapido, M., Goi, A., Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 8-13.
- [127] Kang, Y.W., Hwang, K.Y., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, 34 (2000) 2786-2790.
- [128] Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, 35 (2001) 1047-1051.
- [129] Yalfani, M.S., Contreras, S., Medina, F., Sueiras, J., Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 519-526.
- [130] Siedlecka, E.M., Stepnowski, P., Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and sulfates, *Pol J. Environ. Stud.* , 14 (2005) 823 – 828.
- [131] Ranjit, P.J.D., Palanivelu, K., Lee, C.S., Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono – Fenton method, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (2008) 112 – 117.
- [132] Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., Wang, X., Li, p., Liu, H., A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions, *Journal of Hazardous Materials*, 250–251 (2013) 76-81.
- [133] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 557-572.

- [134] Cordero, T., Rodríguez, J., Catalizadores para la protección del medio ambiente in *Hacia un uso sostenible de los recursos naturales*, Universidad Internacional de Andalucía, Andalucía, España, 2008.
- [135] García, J.C., Castellanos, M.P., Uscátegui, A., Fernández, J., Pedroza, A.M., Daza, C.E., Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe_2O_3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas, *Universitas Scientiarum*, 17 (2012) 303-314.
- [136] Mariño, F.J., Baronetti, G.T., Jobbagy, M., Laborde, M.A., Cu-Ni-K/ Al_2O_3 supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalysis A: General*, 238 (2003) 41-54.
- [137] Ahumada, E., Obtención de carbón activado impregnado de hierro (II) para ser usado en tratamientos de aguas que contienen compuestos fenólicos, *Pharos*, 11 (2004) 21-36.
- [138] Quiroz, N., Stashenko, E., Páez, E.A., Martínez, J.R., Zeolitas NaY intercambiadas con metales de transición (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} y Mn^{2+}) como catalizadores para la oxidación de limoneno, *Revista Colombiana de Química*, 28 (1999) 45-53.
- [139] Moreno, J.C., Sarria, V.M., Polo, A., Giraldo, L., Evaluación del peróxido de hidrógeno en la oxidación del fenol con hierro soportado sobre tela de carbón activado, *Información Tecnológica*, 18 (2007) 67 – 72.
- [140] Galeano, L.A., Vicente, M.A., Gil, A., Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 178 (2011) 146-153.
- [141] Ovalle, A.M., Ocampo, G.L., Salazar, K., Forero, Y., Vargas, C., Análisis del contexto de la cadena metalmeccánica en la región Centro Sur de Caldas in *Foro de Automatización Industrial: "Un espacio para el estudio y análisis del contexto del sector metalmeccánico y manufacturero de la ciudad y del departamento "*, Universidad Autónoma de Manizales Manizales, Colombia, 2012.
- [142] López, L.M., Calderón, G., Factores socioculturales que influyen en la consolidación de un conglomerado empresarial: el caso del microcluster de herramientas de Caldas, *Cuadernos de Administración*, 18 (2005) 165-192.
- [143] Corporación Autónoma Regional del Caldas, CORPOCALDAS, Evaluación ambiental del vertimiento HERRAGRO S.A. Manizales, República de Colombia. 2014.
- [144] Martín, M.I., Aplicación tecnológica de un residuo de la industria del acero en la eliminación de metales contaminantes (Tesis de Doctorado), Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2004.
- [145] Departamento de gestión ambiental.CI INVERMEC S.A. Procesos de generación de cascarilla provenientes de tratamientos térmicos. Informe técnico. Manizales, República de Colombia. 2013.
- [146] López, S.M., Transition metal loaded TiO_2 for phenol photo-degradation, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 1170-1182.
- [147] Otaibi, A., Recycling steel mill scale as fine aggregate in cement mortars, *European Journal of Scientific Research*, 3 (2008) 332 – 338.
- [148] López, F.A., Martín, M.I., Pérez, C., López-Delgado, A., Alguacil, F.J., Adsorción de metales pesados sobre cascarilla de laminación, *Revista de Metalurgia*, 39 (2003) 215 – 223.

-
- [149] Martín, M.I., López, F.A., López-Delgado, A., Pétez, C., Possibilities of using steelmaking industry residues in the removal of metals from liquid effluents, *Revista de Metalurgia* 40 (2004) 324 – 328.
- [150] Borghi, C., Fabbri, M., Fiorini, M., Ribani, P.L., Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders, *Separation and Purification Technology* 83 (2011) 180 – 188.
- [151] Martín, M.I., López, F.A., Alguacil, F.J., Possibility of using by-products of the steelmaking industry for removing lead from aqueous solutions, *Revista de Metalurgia* 44 (2008) 258 – 264.
- [152] Urmi, S.A., Kurny, A., Gulshan, F., Decolorization of methyl orange using mill scale by photo-Fenton reaction, *Procedia Engineering*, 105 (2015) 844-851.
- [153] Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., Kasai, E., Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 201-207.
- [154] Islam, S.M.K.N., Kurny, A., Gulshan, F., Photocatalytic efficiency of mill scale for the degradation of textile dye by photo-Fenton and photo-ferrioxalate system under UV and sunlight, *Environment and Ecology Research*, 1 (2013) 129-134.
- [155] Departamento de gestión ambiental. CI INVERMEC S.A. Hoja de seguridad cascarilla de temple. MSDS Versión I. Manizales, República de Colombia. 2011.
- [156] The Iron Platform. IUCLID 5 composition and analysis guidance document: Mill scale (EINECS NUMBER 266-007-8, CAS NUMBER 65996-74-9).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas para el análisis químico, estructural, morfológico y textural de la *calamina*, así como los procedimientos empleados para la determinación de su actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno.

“Las personas que no realizan pequeñas mejoras, no estarán nunca entre las personas que realizan cambios trascendentales”

Mahatma Gandhi

El estudio experimental desarrollado en el presente Trabajo Final de Maestría se divide en dos secciones: i) adecuación del catalizador y técnicas de caracterización del mismo, y ii) metodología de estudio de la actividad catalítica de la *calamina* en la reacción de oxidación de fenol, empleando las condiciones de operación recomendadas en la literatura a un pH de 3.7 y una concentración de peróxido de hidrógeno de 0.1 M [1-8].

El material empleado como fuente de hierro y catalizador de la reacción *Fenton* corresponde a la cascarilla de laminación o *calamina*, proveniente de una industria metalmeccánica de la ciudad de Manizales, Colombia. Actualmente, la *calamina* es tratada como un residuo siderúrgico del proceso de laminación en caliente en la producción de herramientas manuales.

Previo a los ensayos de caracterización de la *calamina* y al estudio de su actividad catalítica, se realizó un lavado del material con abundante agua y se secó al ambiente. Posteriormente, la *calamina* se lavó con alcohol isopropílico y éter para retirar las trazas de grasas que pudiera contener y se secó a temperatura ambiente durante un periodo de 48 horas. Finalmente, la *calamina* limpia se trituro suavemente y se tamizó en malla 100 para aumentar su área superficial.

2.1 Técnicas de Caracterización del Catalizador

En la Tabla 2-1 se resumen las técnicas empleadas en la caracterización de la cascarilla de laminación, así como los equipos y el tipo de información suministrada.

Tabla 2-1 Resumen de técnicas de caracterización fisicoquímica de la *calamina*

Determinación	Técnica	Equipo	Condiciones de Análisis	Descripción
ANÁLISIS QUÍMICO	Fluorescencia de Rayos X (FRX)	FRX Bruker S8 Tiger	Las muestras se prepararon en forma de perlas fundidas	Determinar constituyentes químicos del material
	Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva (EDX)	Philips XL 30 FEG	Las muestras de polvo se dispersaron en etanol y se depositaron en una rejilla con polímero orgánico	Obtener información estructural y morfológica a nivel nanométrico
	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	Espectrómetro Spectrum BX FT-IR System Perkin Elmer BX2	La muestra fue analizada en el rango 400 - 4000 cm^{-1}	Determinar grupos funcionales presentes en el material

Determinación	Técnica	Equipo	Condiciones de Análisis	Descripción
ANÁLISIS ESTRUCTURAL	Difracción de Rayos X (DRX)	Difratrómetro de Rayos X D8 Bruker AXS de haces paralelos	Ángulo de incidencia rasante de 3°. Barrido 2 θ a un paso de 0.02°. Velocidad de 2 s. Fuente de radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å)	Identificar las fases cristalinas presentes en el sólido
ANÁLISIS MORFOLÓGICO	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Microscopio FEIQuanta 200	Se utilizó un voltaje de 30 kV y se trabajó con un aumento máximo de 400x	Obtener información sobre la morfología de las partículas que constituyen el material sólido
ANÁLISIS TEXTURAL	Isotermas de Adsorción - Desorción N ₂	Micromeritics ASAP 2020	La muestra se desgasificó por una hora a 90 °C y tres horas a 300 °C en vacío	Determinar la superficie específica del material
PELIGROSIDAD CRETIB Inflamabilidad, Corrosividad, Reactividad y Toxicidad por metales pesados	Absorción Atómica	UNICAM modelo 969. Muestreador de llama y generador de hidruros (para evaluación de As y Hg)	De acuerdo al literal 6.1 del método IDEAM [9]	Estimar metales tóxicos en el sólido (Pb, Cd, Cu, Zn, Ag, Hg, As y Ni)
	Medición Potenciométrica	-	De acuerdo al literal 2.1 del método IDEAM [9]	Estimar corrosividad del sólido
	Sistema de Combustión	-	De acuerdo al literal 4.2 del método IDEAM [9]	Estimar inflamabilidad del sólido
	Prueba de Reacción	-	De acuerdo a los literales 5.1 y 5.4 del método IDEAM [9]	Estimar reactividad del sólido

2.2 Métodos de Análisis

A continuación, se describen los métodos de análisis utilizados para determinar la concentración de fenol, carbono orgánico total y hierro en solución.

2.2.1 Concentración de Fenol

El contenido de fenoles en las muestras líquidas se determinó empleando el método de *Folín-Ciocalteu* [10, 11]. Para ello, se construyó una curva de calibración con ácido gálico (C₇H₆O₅, 99.0%, Merck) en el intervalo de concentración de 1.0-100 mg.L⁻¹, en la cual la concentración de fenol es expresada como equivalentes de ácido gálico (mg.L⁻¹).

Para el análisis se tomaron 500 μL de muestra y se agregaron 2500 μL de reactivo de *Folín -Ciocalteu* ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}$, 99.0%, *Panreac*), se agitó la mezcla y se dejó reaccionar por cinco minutos. Pasado este tiempo se agregaron 2000 μL de la solución de carbonato de sodio al 7.5% p/v, se agitó la mezcla y dejó en reposo en la oscuridad durante dos horas. Pasado el tiempo de la reacción, se introdujeron en la celda 1000 μL de la muestra y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 756 nm, en un espectrofotómetro marca Genesys 20 U-Vis Thermo Scientific.

El porcentaje de conversión de compuestos fenólicos se determinó empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión fenol} = \frac{\text{Concentración fenol}_{\text{inicial}} - \text{Concentración fenol}_{\text{final}}}{\text{Concentración fenol}_{\text{inicial}}} * 100$$

2.2.2 Concentración de Carbono Orgánico Total (COT)

La concentración de carbono orgánico total se midió en un analizador automático TOC-L Shimadzu, el cual emplea el método de oxidación por combustión catalítica a 680 °C. El intervalo de cuantificación del equipo es de 0.03 a 1000 mg C.L⁻¹. En los ensayos de oxidación catalítica de fenol es frecuente emplear el % de mineralización para evaluar la selectividad de la reacción hacia la oxidación completa a CO_2 y H_2O . El porcentaje de conversión de COT o de mineralización se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión COT} = \frac{\text{COT}_{\text{inicial}} - \text{COT}_{\text{final}}}{\text{COT}_{\text{inicial}}} * 100$$

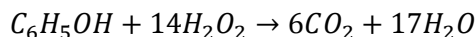
2.2.3 Concentración de Hierro en disolución

La concentración de hierro total en solución al final de la reacción de oxidación se midió con el fin de cuantificar la lixiviación de la fase activa del catalizador. Para la medición del hierro en solución se empleó la técnica de absorción atómica de llama directa de acuerdo a la metodología S.M. 3111-A [12]. Los análisis fueron realizados en un equipo SOLAAR Series Absorption Spectrometers, modelo 969, marca Thermo Line.

2.3 Estudio de la Actividad Catalítica

La actividad catalítica de la *calamina* se evaluó en la reacción de oxidación de fenol como molécula patrón, siguiendo la metodología reportada en la literatura [1-8]. El Proceso de Oxidación Húmeda Catalítica (CWPO, por sus siglas en inglés) es concebido para la degradación de compuestos recalcitrantes en bajas concentraciones y medio acuoso diluido (hasta 2000 mg.L⁻¹), donde otras tecnologías como la incineración y los tratamientos biológicos no son aplicables (Ver Figura 1-2). Para el fenol como molécula modelo en ensayos de CWPO, la concentración típica empleada es de 5×10^{-4} M (47 mg.L⁻¹). Idealmente el pH en el proceso *Fenton* debe mantenerse en un rango ácido en un intervalo entre 2.0 y 4.0. Para hierro soportado el pH óptimo se encuentra alrededor de 3.7 unidades [1]. Las dosis usuales de catalizador en el CWPO son menores a 10 g/L [13].

Las dosis de peróxido de hidrógeno empleadas en el CWPO corresponden a la cantidad estequiométrica y un exceso que varía entre el 10 y el 30%. Las concentraciones típicas de H_2O_2 varían de 0.1 M a 0.6 M [2, 3, 4, 5, 6, 7, 13]. Ésta concentración se calcula con base en la reacción estequiométrica:



La reacción de oxidación se llevó a cabo en un reactor batch de vidrio, abierto a la atmósfera (ver Figura 2-1), en el cual se cargaron 100 mL de la solución de fenol (C_6H_6O , 99.0%, Merck) [2] de concentración conocida de 47 y 100 mg.L⁻¹ y una cantidad establecida de catalizador (*calamina*) de 300, 500, 700 y 1000 mg.L⁻¹ (para poder comparar con la literatura [1]), empleando el hierro como la fase activa del catalizador. Se adicionó peróxido de hidrógeno 0.1 M (H_2O_2 , 30.0%, Merck) en una dosis de 1.15 veces la cantidad estequiométrica requerida para la oxidación completa de fenol y se ajustó el pH del medio reaccionante a 3.7 mediante la adición de hidróxido de sodio ($NaOH$, Merck) y/o ácido sulfúrico (HCl , 1.0 mol.L⁻¹, Merck) a una concentración 0.1 M. La agitación se realizó mediante un agitador magnético marca Velp Scientifica con velocidad de agitación equivalente a 500 rpm, con la que se considera que se alcanza mezcla perfecta [14].

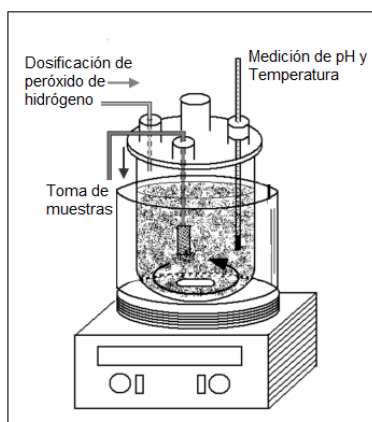


Figura 2-1 Esquema de reactor batch

2.3.1 Seguimiento de la Oxidación de Fenol con Peróxido de Hidrógeno

Para realizar el seguimiento de oxidación catalítica de fenol en función del tiempo, se tomaron muestras del medio cada 30 minutos durante cuatro horas de reacción. Las muestras fueron filtradas inmediatamente (filtros Millipore $\varnothing = 0.45 \mu m$) con el fin de evitar el contacto de la solución con el catalizador. A todas las muestras se les analizó la concentración de fenol empleando el método de *Folín-Ciocalteu*. A la muestra inicial (tiempo cero) y final de reacción (luego de las cuatro horas) se les midió la concentración de carbono orgánico total. Todos los ensayos de oxidación se realizaron por triplicado.

En la Tabla 2-2 se muestran las condiciones iniciales de reacción para la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno (sin catalizador, blanco de reacción) y la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno empleando la *calamina* como catalizador.

Tabla 2-2 Condiciones iniciales de reacción para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno

Reacción	Condiciones Iniciales
Oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno (Blanco de reacción).	$T = 22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3.7$ $\theta = 240 \text{ min.}$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}] = 47 \text{ y } 100 \text{ mg.L}^{-1}$ Volumen solución $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = 100 \text{ mL}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ M}^*$, Dosis = 2.0 y 4.3 $\text{mL.h}^{-1} *$
Oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno empleando <i>calamina</i> como catalizador.	$T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3.7$ $\theta = 240 \text{ min.}$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}] = 47 \text{ y } 100 \text{ mg.L}^{-1}$ Volumen solución $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = 100 \text{ mL}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ M}^*$, Dosis = 2.0 y 4.3 $\text{mL.h}^{-1} *$ $[\text{Cat}] = 300, 500, 700 \text{ y } 1000 \text{ mg.L}^{-1}$

* Correspondientes a la cantidad óptima establecida para la oxidación de fenol como molécula patrón [5,8].

2.3.2 Estudio de Estabilidad del Catalizador y Contribución del Proceso *Fenton* Homogéneo

Con el fin de analizar la estabilidad del catalizador en términos de su vida útil y lixiviación de la fase activa, se realizaron dos ensayos de “reúso” del catalizador, empleando la metodología descrita en el literal 2.3, con una concentración de 500 mg.L^{-1} de catalizador, de fenol de 47 mg.L^{-1} , dosis de H_2O_2 0.1 M de 2.0 mL.h^{-1} y un tiempo de reacción de 240 minutos. El volumen de solución de fenol empleado en este primer ciclo fue de 200 mL.

Una vez finalizada la reacción, la muestra residual fue centrifugada (centrifuga Indulab 004 special) a 5000 rpm durante 10 minutos. A continuación, el catalizador se separó de la solución, se realizaron dos lavados con agua destilada y se secó a 30 $^\circ\text{C}$ durante dos horas. La solución clarificada se almacenó en un recipiente de vidrio y se refrigeró a 4 $^\circ\text{C}$ para posteriores análisis de concentración de fenol, hierro y COT. El catalizador recuperado fue nuevamente utilizado.

La estabilidad del catalizador se analizó respecto a la eficiencia de remoción de fenol y COT en comparación con los resultados obtenidos utilizando la *calamina* sin reusar.

Se ha cuantificado la contribución del metal lixiviado a la fase homogénea en la oxidación de fenol, debido a que el medio ácido favorece la disolución del hierro y éste puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno e incrementar la actividad catalítica [2, 15, 13, 17]. Además, los radicales que se forman sobre la superficie del catalizador como $\text{OH}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$ pueden dar lugar a otras reacciones con el peróxido, también en fase homogénea [18, 19]. Por ello, se analizó la contribución del proceso *Fenton* homogéneo (siguiendo la metodología antes descrita), empleando concentraciones de 47 y 100 mg.L^{-1} de fenol, un tiempo de reacción de 240 minutos y una concentración de catalizador en solución igual a la cantidad de hierro lixiviada durante los ensayos de oxidación de fenol del ítem 2.3.1b.

Referencias

- [1] Tatibouët, JM., Guélou, E. & Fournier, Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. *Journal of Topics in Catalysis*, 33 (2005) 225.
- [2] Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M. & Bergaya, F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al---Cu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 269-274.
- [3] Carriazo, J. G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouet, J. M. & Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22 (2003) 303-308.
- [4] Carriazo, J.G., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Moreno, S., Molina, R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions, *applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 120-128.
- [5] Carriazo, J.G., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouet, J.M., Molina, R., Moreno, S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 126-132.
- [6] Carriazo, J.G., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouet, J.M., Molina, R., Moreno, S., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39 (2005) 3891-3899.
- [7] Carriazo, J.G., Molina, R., Moreno, S., A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 168-172.
- [8] Sanabria, N.R., Centeno, M.A., Molina, R., Moreno, S., Pillared clays with Al-Fe and Al-De-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity, *Applied Catalysis A: General*, 356 (2009) 243-249.
- [9] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia IDEAM. Resolución 0062 de 2007: "Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 02 de marzo de 2007.
- [10] Singleton, V., Rossi, J.A., Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture* 16 (1965) 144 – 158.
- [11] Paladino, S.C., Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos contenidos en las semillas de la VID (*Vitis vinifera* L.) (Tesis de Maestría), Universidad Nacional de Cuyo, La Rioja, San Juan y San Luis Sede Mendoza., Mendoza, Argentina.
- [12] Bagal, M., Gogate, P., Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (2014) 1-14.
- [13] Guo, J., Al-Dahhan, M., Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 2450-2460.
- [14] Barroso, A.R., Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activado para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno (Tesis de Doctorado), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2010.

- [15] Zazo, J.A., Casas, A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J., Catalytic wet oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261.
- [16] Al-Hayek, N., Eymery, J.P., Doré, M., Oxidation catalytique des phenols par le peroxyde d'hydrogene> Eude structurale des catalyseurs Fe/Al₂O₃ et Fe-Cu/Al₂O₃ para spectroscopie Mossbauer, *Water Research* 19 (1985) 657.
- [17] Melero, J.A., Calleja, G., Matínez, F., Molina, R., Pariente, M.I., Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater, *Water Research* 43 (2009).
- [15] Miller, C.M., Valentine, R.L., Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and containant degradation in the presence of sand, *Water Research* 33 (1999) 2805-2816.
- [16] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical (OH/O) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 513.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se estudió el comportamiento de la *calamina* como catalizador (fuente de hierro), para la descomposición del peróxido de hidrógeno en el proceso *Fenton*. Se describen los resultados obtenidos de los estudios de caracterización y de la actividad catalítica, todo ello con el fin de obtener la información necesaria para interpretar el comportamiento del catalizador en la reacción.

“La humanidad también necesita soñadores para quienes el desarrollo de una tarea sea tan cautivante que les resulte imposible dedicar su atención a su propio beneficio”

Marie Curie

3.1 Caracterización del Catalizador

Las propiedades fisicoquímicas de la *calamina* se analizaron mediante el empleo de diferentes técnicas de caracterización, las cuales aportan información sobre su composición química, estructura, morfología y textura. Los resultados se han clasificado de acuerdo a la información que aportan las diferentes técnicas utilizadas.

3.1.1 Peligrosidad CRETIB

La muestra de *calamina* presentó la característica de ser no inflamable (tiempo de encendido >120 s). Además, se encontró en la muestra un valor de pH de 6.7 unidades, lo que permitió su clasificación como residuo no corrosivo. En cuanto a la prueba de reactividad, la muestra de *calamina* no reaccionó con el agua, no generó vapores tóxicos al mezclarse con esta y no presentó combustión instantánea [1].

La prueba de evaluación de metales tóxicos en el extracto TCLP preparado para la muestra de *calamina*, indicó que no se lixivian metales en concentraciones mayores que las aceptadas en la legislación correspondiente [1]. En la **Tabla 3-1** se muestran las concentraciones de los metales analizados en la prueba de toxicidad por extracto TCLP (*Pb*, *Cd*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Hg*, *As* y *Ni*).

Tabla 3-1 Resultados obtenidos de la prueba de toxicidad por metales – Extracto TCLP

Metal	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>
Conc. (mg.L ⁻¹)	< 0.031	< 0.005	0.065	0.592	< 0.044	< 0.002	< 0.002	< 0.020
Regulación (mg.L ⁻¹)	Máx. 5.00	Máx. 1.00	Máx. 5.00	Máx. 5.00	Máx. 5.00	Máx. 0.20	Máx. 5.00	Máx. 1.00

Fuente: C.I. INVERMEC S.A., 2012 [2].

De acuerdo a los criterios establecidos en la legislación del IDEAM, se concluye que la *calamina* no es un residuo peligroso, por tanto, puede ser utilizada como catalizador en reacciones tipo *Fenton*.

3.1.2 Análisis Químico

- **Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

El análisis de la composición química de la *calamina* obtenido por fluorescencia de rayos X se muestra en la **Tabla 3-2**. La cascarilla de laminación contiene básicamente *hematita* (Fe_2O_3) como fase principal y una pequeña cantidad de óxidos de silicio y manganeso. Otros óxidos están presentes en cantidades menores al 0.1%.

Tabla 3-2 Composición de la *calamina*

Compuesto (% en peso)	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cr_2O_3	<i>MnO</i>	Fe_2O_3	Perdidas
	< 0.1	0.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6	92.3	6.6

Fuente: Alpha S.A. [3]

▪ Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX)

En la **Figura 3-1** se presentan los espectros de dispersión de energía de rayos X para dos muestras de *calamina* analizadas. Se observan las señales de los elementos químicos hierro, oxígeno y aluminio, así como también una señal débil de silicio que proviene de la sílice (SiO_2) como impureza en el acero.

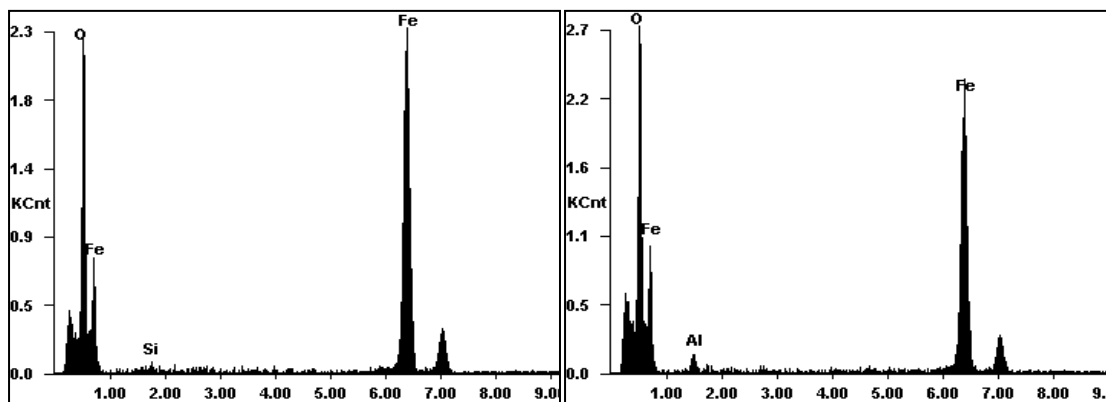


Figura 3-1 Espectros de energía de dispersión de Rayos X de la *calamina*

La cuantificación de los elementos que componen la *calamina* se muestra en la **Tabla 3-3**. La *calamina* está formada principalmente de *Fe* y *O*, los cuales son los elementos que componen los óxidos de hierro: *wustita* (FeO), *hematita* (Fe_2O_3) y *magnetita* (Fe_3O_4). Las trazas de elementos como el silicio y el aluminio se deben a la composición inicial del acero empleado para la fabricación de las herramientas manuales, del cual procede la cascarilla de laminación. La diferencia en los espectros de las dos muestras analizadas se atribuye a la heterogeneidad de este material, debido a la variación de las especificaciones del acero utilizado como materia prima, lo cual evidencia que cada lote de cascarilla resultante en el proceso de laminación en caliente varía de acuerdo a diversos factores antes mencionados como: la atmósfera del horno, la temperatura y tiempo de empape y los elementos residuales o aleantes del acero [4]. Este aspecto puede afectar el contenido de la fase activa de hierro y presentar otros compuestos que pueden interferir como adsorbentes o como metales catalizadores de la oxidación del fenol.

Tabla 3-3 Cuantificación de los elementos analizados por EDX

Elemento	Muestra 1		Elemento	Muestra 2	
	% en peso	% atómico		% en peso	% atómico
Oxígeno (O)	11.53	31.15	Oxígeno (O)	14.34	36.54
Silicio (Si)	0.450	0.690	Aluminio (Al)	1.180	1.790
Hierro (Fe)	82.02	68.16	Hierro (Fe)	84.48	61.67

▪ Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La información sobre los grupos funcionales presentes en la *calamina* se analizó a partir de las frecuencias de vibración obtenidas por espectroscopia infrarroja. En la **Figura 3-2** se presentan los espectros FTIR de la cascarilla de laminación en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} , en la que se han señalado las bandas más representativas.

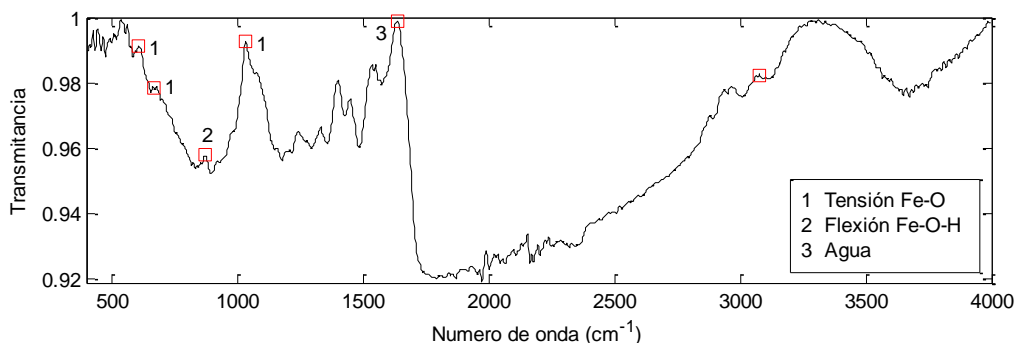


Figura 3-2 Espectro de la *calamina* mediante FTIR entre 400 – 4000 cm^{-1}

Las bandas centradas en torno a 607 y 662 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de tensión del enlace *Fe-O* de la *magnetita* y *hematita*, respectivamente [5], y una vibración en modo flexión a 870 cm^{-1} . Además, la *calamina* puede contener agua absorbida en su superficie [6], con bandas características en 1630 cm^{-1} (δOH) y 3070 cm^{-1} (νOH), debidas a las vibraciones de oscilación del enlace *O-H*. En la **Tabla 3-4** se muestran las frecuencias asociadas a cada compuesto.

Tabla 3-4 Bandas características del FTIR de la *calamina*

Compuesto	Frecuencia (cm^{-1})	Vibración	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	662.8	<i>Fe-O</i>	[7]
Fe_3O_4	607.7	<i>Fe-O</i>	[7]
H_2O	1636	δOH	[9]
	3075	νOH	[9]

3.1.3 Análisis Estructural

▪ Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X de la *calamina*, se logró identificar señales características de las fases presentes en la muestra con base en comparación de las señales de difracción de la base de datos ICDD (The International Centre for Diffraction Data, por sus siglas en inglés). El análisis de la composición química de la *calamina* (ver apartado 3.1.1), permitió establecer que el componente principal eran los óxidos de hierro. Las fases encontradas pertenecen a los compuestos de *wustita*, *hematita* y *magnetita*, así como hierro en su forma elemental, tal como se muestra en la **Figura 3-3**.

De acuerdo a lo reportado por otros autores, la *calamina* está compuesta de hierro en forma elemental y óxidos de hierro tipo: *wustita* (FeO), *hematita* (Fe_2O_3) y *magnetita* (Fe_3O_4) [10]. También contiene pequeñas cantidades de aceites y grasas (provenientes de dispersiones de lubricantes de los equipos asociados a la etapa de laminación en caliente) y trazas de metales no férricos (*Pb*, *Cd*, *Ag*, *Hg*, *As*, *Ni*, *Cu* y *Zn*) [11].

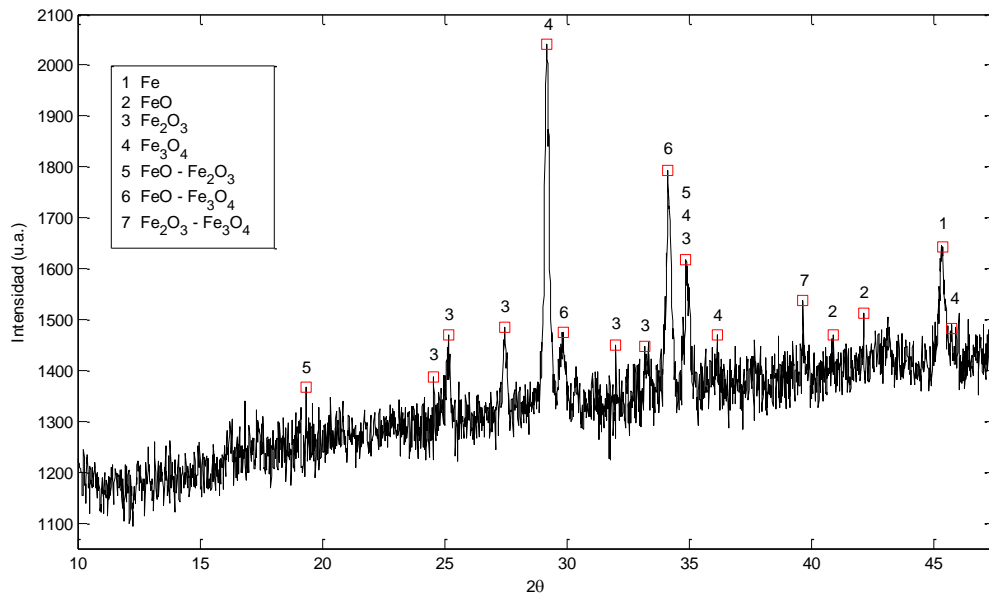


Figura 3-3 Difractograma de rayos X de la *calamina*

En el difractograma se aprecian cuatro señales intensas que corresponden a los picos característicos del hierro elemental (α -Fe, 45.37°) [11], *hematita* (α -Fe₂O₃, 34.87°) [12, 13], *magnetita* (Fe₃O₄, 29.18° y 34.87°) [5, 11, 12, 13] y *wustita-magnetita* (FeO-Fe₃O₄, 34.87°) [5].

La señal de difracción en torno a 29.18° corresponde a la reflexión principal de la *magnetita*. En la **Figura 3-3** también se observan otras señales de menor intensidad, las cuales son características de los diferentes óxidos de hierro. En general, el difractograma obtenido es similar a los reportados en la bibliografía científica para diferentes cascarillas de laminación [5, 11, 12, 13]. En la **Tabla 3-5** se muestra la posición 2θ de las señales de difracción para el hierro elemental y los tres óxidos de hierro identificados.

Tabla 3-5 Posición 2θ de las señales de difracción de la *calamina*

Compuesto	2θ ($^\circ$)	Ref.
α -Fe	45.37°	[11, 5]
FeO	36.16°	[11, 12]
	40.91°	[5]
	42.14°	[12]
α -Fe ₂ O ₃	24.17°	[13]
	24.56°	[12,13]
	25.16°	[12]
α -Fe ₂ O ₃	27.47°	[5]
	32.01°	[11,12]
	33.18°	[11,12]
	34.87°	[12]

Compuesto	2 θ (°)	Ref.
Fe_3O_4	34.87°	[11, 5]
	45.76°	[12]
$FeO - Fe_2O_3$	34.87°	[13]
	19.34°	[13]
$FeO - Fe_3O_4$	29.18°	[13]
	34.14°	[5]
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	39.67°	[5]

Con los datos del patrón de DRX y la ayuda del software X'Pert HighScore Plus se calculó el tamaño de grano. La realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a la ecuación [14]:

$$\beta = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta}$$

Donde,

β es el tamaño promedio de cristal

κ es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.9 para la *calamina*

λ es la longitud de onda de la radiación utilizado de 1.5406

θ es la posición del pico de difracción

FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Los resultados encontrados para la *calamina* se muestran en la [Tabla 3-6](#):

Tabla 3-6 Cuantificación tamaño del cristal de la *calamina*

2 θ (Rad)	Valor β	FWHM	Tamaño de Cristal
35.595	2.52	0.279	38 nm

3.1.4 Análisis Morfológico y Textural

▪ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas de *calamina* fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (FEI QUANTA 200, aceleración de 30 kV). La distribución de tamaño de partícula fue realizada a partir de las imágenes mostradas en la [Figura 3-4](#) y medición de 100 partículas presentes en cada una de las microscopias. Para el procesamiento de las imágenes se empleó el software *ImageJ*, el cual es un programa de código abierto que permite el procesamiento de imágenes científicas.

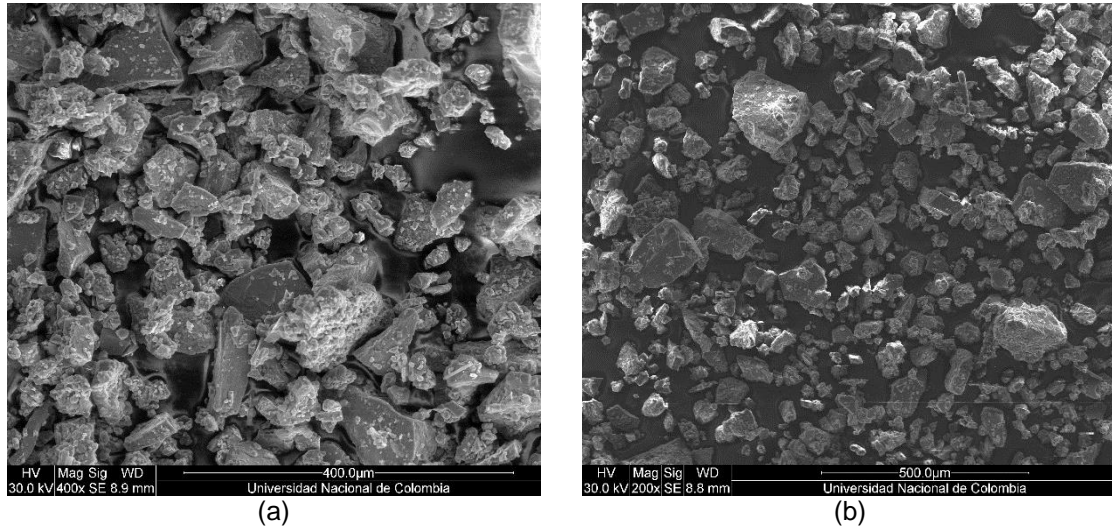


Figura 3-4 Micrografías de la *calamina* obtenidas por SEM (a) 400x (b) 200x

La *calamina* se puede clasificar como un material de forma laminar alargado, tipo escamas, con dimensiones variables y superficie heterogénea. En la **Figura 3-4** se puede apreciar que algunas láminas del material están plegadas y que las partículas no son uniformes. Martín et al., encontró resultados similares en cuanto a la morfología de la *calamina* [13], no obstante, también se ha reportado una estructura cristalina, con grietas, hendiduras y vacíos para este material [15].

Con excepción de pocas partículas esféricas, una sola dimensión no puede determinar con exactitud el tamaño de las partículas no uniformes. Para el análisis del tamaño de las partículas de *calamina*, se empleó el diámetro equivalente, el cual corresponde al diámetro de un círculo con la misma área que la imagen bidimensional de la partícula (ver **Figura 3-5**).

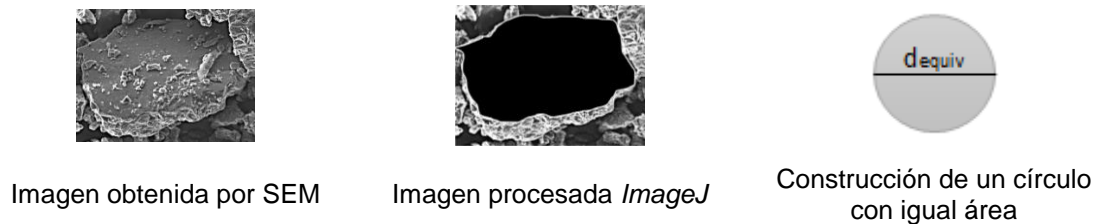


Figura 3-5 Cálculo de diámetro equivalente

La estructura 3D de la partícula es capturada como una imagen bidimensional (SEM) y convertida a un círculo de área equivalente a la imagen bidimensional, mediante procesamiento digital con el software *ImageJ*. El diámetro de este círculo corresponde al diámetro equivalente de dicha partícula [16]. A partir de las medidas de 100 diámetros equivalentes en cada microscopía se realizó la distribución de tamaño de partícula que se muestra en la **Figura 3-6**.

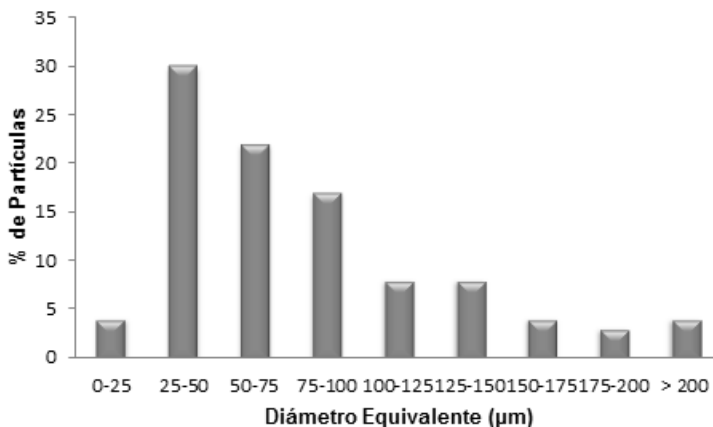


Figura 3-6 Distribución de partícula de la *calamina*

El diámetro equivalente de las partículas varió entre 19.84 y 307.49 µm, con un promedio de 82.62 µm.

▪ Isotermas de Adsorción – Desorción de Nitrógeno

La isoterma de adsorción de nitrógeno de la *calamina* (ver **Figura 3-7**) fue tomada a 77 K usando un equipo Micromeritic ASAP 2010. La muestra fue desgasificada por 3 h a 90 °C. El área superficial específica fue calculada empleando el modelo de *Brunauer–Emmett–Teller*, conocido como BET [17], en el rango de presión relativa de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.30$.

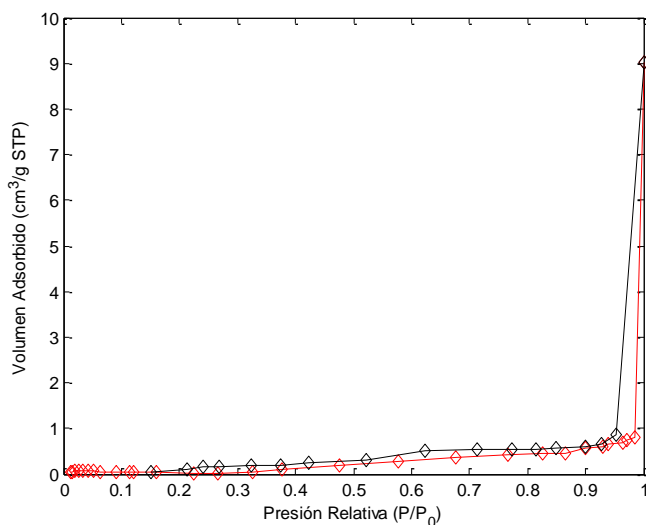


Figura 3-7 Isoterma de adsorción de la *calamina*

El área superficial obtenida fue de $0.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor ligeramente menor al reportado para este material ($S_{\text{BET}} = 0.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [10]. El área superficial del material es básicamente área externa, no presenta microporosidad. No se realizó el cálculo de microporosidad ya que el sólido es no poroso y los valores de volumen adsorbido a presiones relativas menores de 0.1 son prácticamente cero. El error de esta técnica es de $\pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Aunque el material sólido no presenta porosidad ni elevada área superficial, el hecho de utilizar partículas pequeñas (material con tamaño promedio de 0.147 mm dado por el tamiz 100) garantiza que existe buen contacto entre el sólido y la solución. En condiciones ideales, si el material sólido tuviera porosidad se reduciría considerablemente la carga de catalizador (masa cat./vol. de solución) y se podría llevar a cabo la reacción con menos cantidad.

3.2 Evaluación de la Actividad Catalítica y Estabilidad

La actividad catalítica de la *calamina* en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno se evaluó siguiendo la metodología detallada en el capítulo 2. También se realizaron análisis de estabilidad de la cascarilla, teniendo en cuenta su contribución en el proceso *Fenton* homogéneo y la lixiviación de su fase activa. Todos los ensayos se realizaron a pH de 3.7 y una dosis de peróxido de hidrógeno igual a 1.15 veces la cantidad estequiométrica requerida para la oxidación del fenol, valores óptimos reportados en la bibliografía científica para el proceso *Fenton* [18-20]. Las demás condiciones experimentales fueron: $[C_6H_6O]= 47$ y 100 mg.L^{-1} , $[Cat]= 300, 500, 700$ y 1000 mg.L^{-1} y $T= 22\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1 Oxidación de Fenol con Peróxido de hidrógeno

Empleando el método *Folín-Ciocalteu* se cuantificó la concentración de fenol total en las muestras. Para ello, se realizó previamente la curva de calibración que se muestra en la **Figura 3-8**.

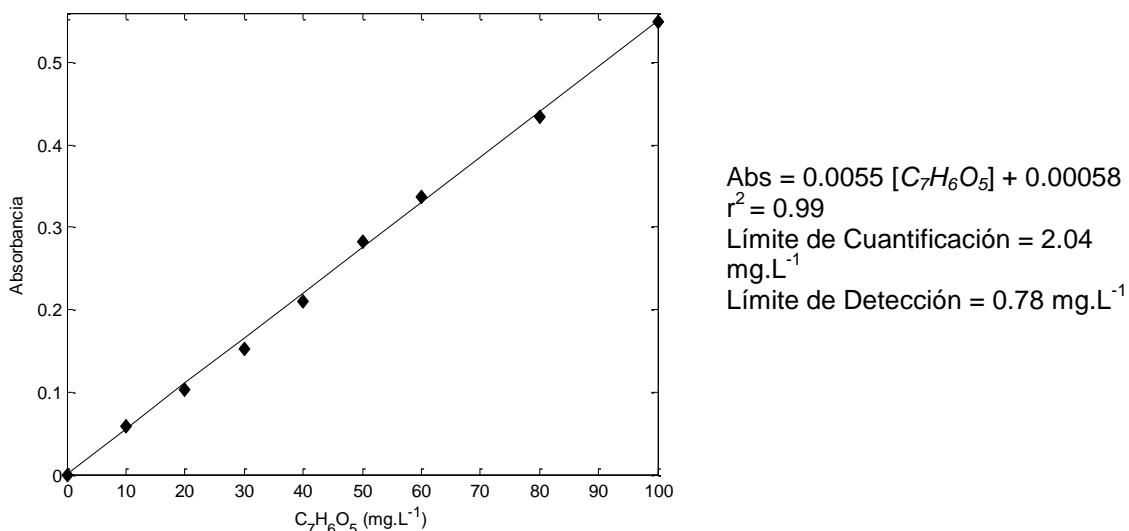
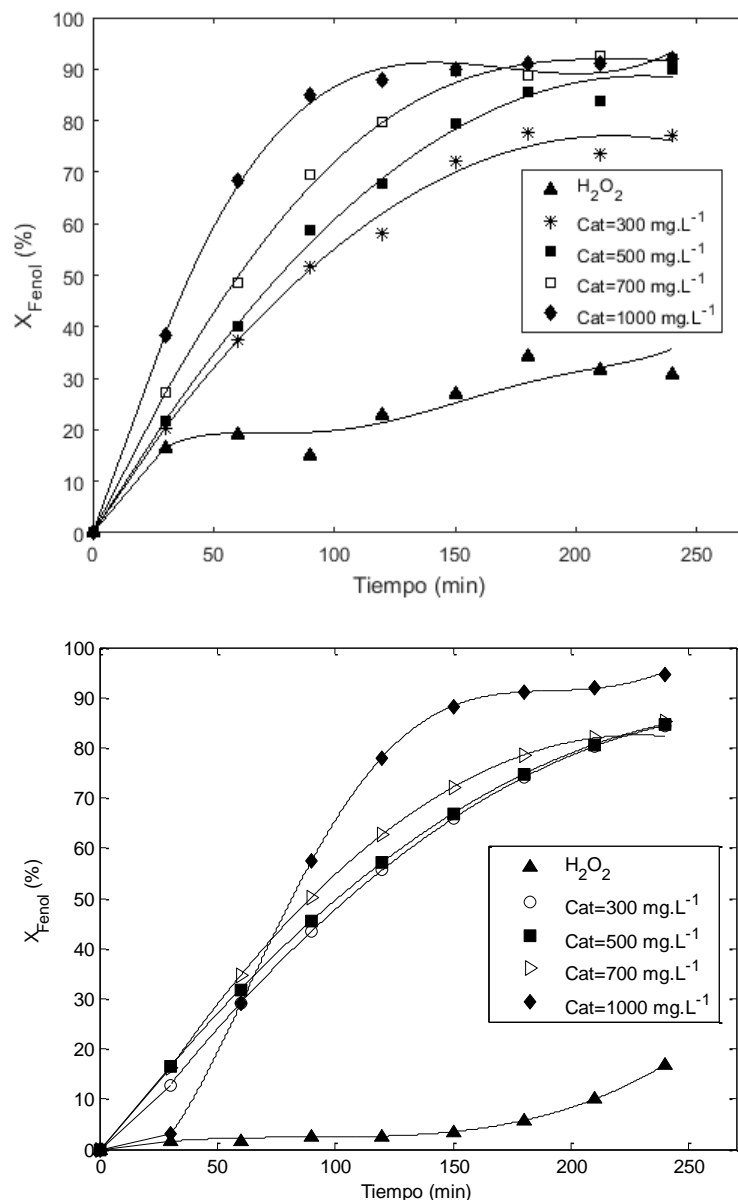


Figura 3-8 Curva de calibración para la determinación de fenoles totales en equivalentes de ácido gálico

La **Figura 3-9** muestra los valores de conversión de fenol en función del tiempo de reacción, empleando varias dosis de *calamina* para una concentración inicial de fenol de 47 y 100 mg.L⁻¹.



Los resultados de la oxidación de fenol empleando la *calamina* como catalizador indican que las especies de hierro presentes en este material (Fe^{3+}/Fe^{2+}) son activas en la reacción tipo *Fenton*, alcanzando conversiones de fenol entre el 77 y 95%, en comparación con el blanco de reacción (sin catalizador) que sólo logra entre el 18 y el 31% de conversión de fenol al cabo de cuatro horas de reacción.

Para una concentración inicial de fenol de 47 mg.L^{-1} , la conversión de fenol a las cuatro horas de reacción se incrementa a medida que se aumenta la carga de catalizador. Para una concentración inicial de fenol de 100 mg.L^{-1} , la conversión de éste a las cuatro horas de reacción es similar cuando se emplean cargas de catalizador de 300, 500 y 700 mg.L^{-1} ; en tanto que para una carga de 1000 mg.L^{-1} de *calamina* la conversión de fenol alcanza el 95%.

Como se observa en **Figura 3-9**, a mayor concentración de fenol, la conversión de este compuesto durante las primeras horas de reacción es menor, lo que sugiere que la dosis de peróxido de hidrógeno empleada en el ensayo con 100 mg.L^{-1} de fenol pudo ser baja.

Para las dos concentraciones de fenol empleadas se obtuvieron errores relativos entre 0.6 y 5.0% para el blanco de reacción, entre 0.5 y 10.6% para 300 mg.L^{-1} , entre 1.0 y 6.1% para 500 mg.L^{-1} , entre 0.1 y 4.8% para 700 mg.L^{-1} y por último, entre 0.6 y 5.0% para 1000 mg.L^{-1} de catalizador. Los mayores errores se presentaron para las mediciones realizadas en los primeros 90 minutos.

En la **Figura 3-10** se muestran los porcentajes de conversión de fenol y COT para diferentes concentraciones iniciales de fenol y cargas de catalizador.

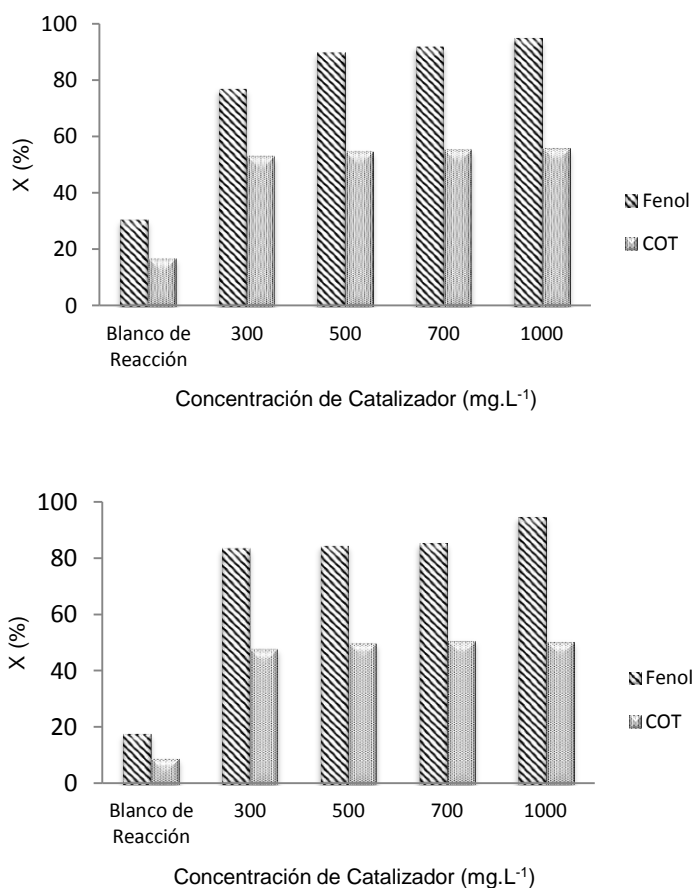


Figura 3-10 Conversión de fenol y COT para diferentes concentraciones iniciales de fenol (a) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=47 \text{ mg.L}^{-1}$ y (b) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]=100 \text{ mg.L}^{-1}$

Como se observa en la **Figura 3-10**, la menor remoción de fenol y COT se obtuvo con el blanco de reacción, dado que el peróxido de hidrógeno es una especie con menor potencial de oxidación que los radicales hidroxilo generados en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (ver **Tabla 1-6**) [22, 23].

La conversión de carbono orgánico total después de cuatro horas de reacción varió entre el 47 y 63%, valores muy superiores a los obtenidos en el blanco de la reacción (conversión de COT entre 9.0 y 17%). En general, la conversión de fenol fue mayor que la de COT en todos los ensayos de oxidación catalítica del fenol, resultados similares a los obtenidos en otros estudios [24-27]. El máximo error hallado en las pruebas de COT fue del 4.0%.

En la **Tabla 3-7** se muestran la concentración de hierro promedio lixiviada del catalizador en los ensayos de oxidación de fenol. Cada ensayo fue realizado por triplicado.

Tabla 3-7 Concentración de la fase activa de la *calamina* lixiviada en la oxidación catalítica de fenol

[Cat] (mg.L ⁻¹)	300	500	700	1000
[Fe ³⁺ /Fe ²⁺] promedio lixiviado (mg.L ⁻¹)	0.10	0.35	0.54	0.82

De acuerdo a la tabla anterior, a medida que se aumenta la dosis de *calamina* se incrementa la lixiviación de la fase activa. Es importante aclarar que el pH del medio de reacción se ajustó a 3.7 y a estas condiciones ácidas, la disolución del hierro presente en la *calamina* se ve favorecida. Sin embargo, la concentración de hierro lixiviado en los ensayos se encuentra por debajo del límite permisible para vertimientos industriales a cuerpos de agua dulce y sistemas de alcantarillado, el cual se encuentra en 1.0 y 3.0 mg.L⁻¹ [28].

En general, los mejores resultados de oxidación catalítica de fenol a una concentración de éste de 47 mg.L⁻¹, se obtuvieron cuando se trabajó con dosis de peróxido de hidrógeno de 2.0 mL.h⁻¹ (H₂O₂ 0.1 M) y un tiempo de 240 minutos. De acuerdo a estudios realizados y a los resultados obtenidos un tiempo de reacción de cuatro horas permite la mineralización del fenol a CO₂ y H₂O (Ver **Tabla 1-12**) [21] Considerando la estabilidad de la fase activa, bajas cargas de catalizador conducen a una menor lixiviación.

3.2.2 Estabilidad del Catalizador y Contribución del Proceso *Fenton* Homogéneo

La *calamina* fue usada en tres ensayos sucesivos de oxidación para evaluar su estabilidad como catalizador. Los resultados de conversión de fenol total y conversión de COT se muestran en la **Figura 3-11**. En la **Tabla 3-8** se muestran los porcentajes de lixiviación de la fase activa de la *calamina* en estos ensayos.

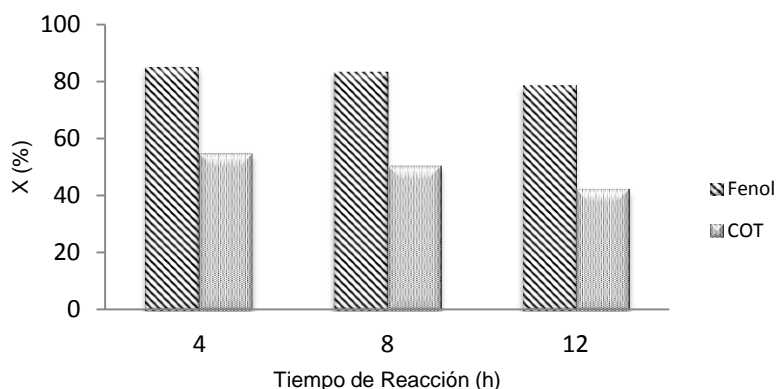


Figura 3-11 Conversión de fenol y COT para los ciclos de reúso de la *calamina*

El análisis de la **Figura 3-11** muestra una elevada conversión de fenol aun después de 12 horas de uso del catalizador. Sin embargo, el porcentaje de mineralización disminuyó con el tiempo de reacción, lo cual sugiere que las especies de hierro en la superficie del catalizador se ven afectadas con el reúso.

Tabla 3-8 Concentración de la fase activa de la *calamina* lixiviada en el estudio de la estabilidad del catalizador

Tiempo (h)	4	8	12
$[Fe^{3+}/Fe^{2+}]$ promedio lixiviado ($mg.L^{-1}$)	0.35	0.40	0.10

La concentración de hierro lixiviado durante cada ensayo catalítico de oxidación puede contribuir en los resultados de conversión de fenol y COT (proceso *Fenton* homogéneo) [18], debido a que las especies de hierro en solución logran descomponer el peróxido de hidrógeno y formar radicales hidroxilo. En el primer ciclo de uso del catalizador se lixivió la mayor cantidad de hierro y a medida que transcurrió el tiempo de uso del catalizador, la concentración de hierro lixiviado disminuyó. Dado el pH ácido del medio de reacción, la *calamina* sufre un proceso de limpieza, por tanto, es razonable que la concentración de hierro lixiviado fuese mayor en el primer ciclo de uso del catalizador.

En la **Figura 3-12** se muestran los porcentajes de conversión de fenol y COT para la oxidación de fenol con hierro en solución (proceso *Fenton* homogéneo). Estos ensayos se realizaron con una concentración de hierro de $0.22 mg.L^{-1}$ (cantidad promedio lixiviada cuando se emplean dosis bajas de catalizador, entre 300 y $500 mg.L^{-1}$).

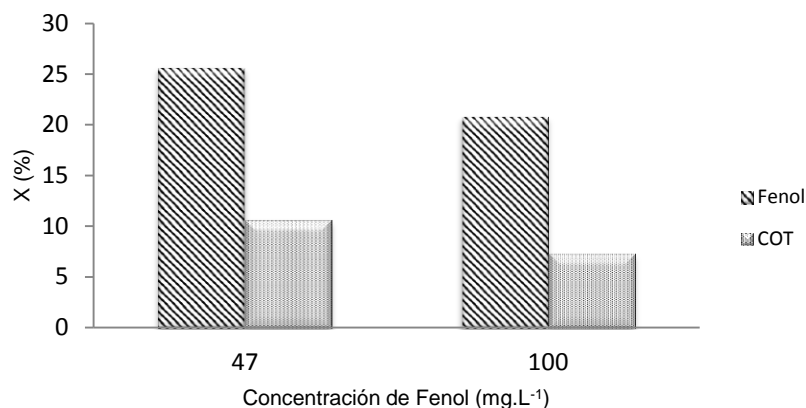


Figura 3-12 Conversión de fenol y COT para el proceso *Fenton* homogéneo

Como se observa en la **Figura 3-12** la conversión de COT disminuye conforme aumenta la concentración de fenol, indicando que la contribución del proceso homogéneo disminuye con concentraciones elevadas de fenol. Es de aclarar que la concentración de hierro lixiviado analizada al final de la reacción ha sido generada de manera progresiva, lo que permite minimizar la contribución del hierro lixiviado en la actividad catalítica al inicio de la reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos y la bibliografía científica al respecto, en la reacción estudiada cabe la posibilidad de que haya contribución de la fase homogénea al proceso global. Esta contribución podría deberse a la lixiviación de hierro al medio reaccionante o a que los radicales $OH\cdot$ y $HO_2\cdot$ formados en la superficie de la *calamina* pudieran reaccionar con el peróxido de hidrógeno presente en el seno del líquido, reacciones que a su vez producirían la formación de más de estos radicales [29].

Es importante resaltar que la contribución del *Fenton* homogéneo es importante para el diseño del sistema de tratamiento de oxidación ya que altera el balance de materia en el reactor de mezcla perfecta e influye en los tiempos de residencia de éste [14].

3.2.3 Impacto del Catalizador Sobre el Medio Ambiente

La utilización de la *calamina* como catalizador del proceso *Fenton* es una alternativa para el aprovechamiento de un residuo de la industria metalmeccánica. Tanto el fenol como los intermediarios de reacción, podrían dar lugar a la formación de especies poliméricas que pueden ser adsorbidas en la superficie del catalizador o ser oxidadas por los radicales $OH\cdot$. Este sería un aspecto a considerar en el impacto del catalizador sobre el medio ambiente. No obstante, estas especies poliméricas no siempre se forman y el fenol alcanza una transformación total hacia productos inocuos [14].

Por otra parte, altas lixiviaciones de la fase activa del catalizador podrían representar una fuente de contaminación por metales pesados en las aguas tratadas, siempre y cuando se excedan los valores límites admisibles de descargas dados por la legislación ambiental vigente (Ver Tabla 1-1) [28]. Dado el caso que se presentaran unos niveles

inaceptables de lixiviación del metal en el efluente oxidado, deberá tratarse éste con resinas de intercambio iónico como una de las posibles alternativas de remoción del metal [30].

Sin embargo, para el presente estudio, la lixiviación de la fase activa de la *calamina* no excedió los límites admisibles de descargas establecidos por la normatividad ambiental actual (Ver Tabla 3-7 y Tabla 3-8).

Referencias

- [1] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia IDEAM. Resolución 0062 de 2007: "Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 02 de marzo de 2007.
- [2] Departamento de gestión ambiental. CI INVERMEC S.A. Caracterización de residuos sólido: calamina - Ecoquímica Ltda. Manizales, República de Colombia. 2012.
- [3] Departamento de gestión ambiental. CI INVERMEC S.A. Resultados de fluorescencia de rayos X - Laboratorio Alpha S.A. Manizales, República de Colombia. 2012.
- [4] Departamento de gestión ambiental. CI INVERMEC S.A. Procesos de generación de cascarilla provenientes de tratamientos térmicos. Informe técnico. Manizales, República de Colombia. 2013.
- [5] Islam, S.M.K.N., Kurny, A., Gulshan, F., Photocatalytic efficiency of mill scale for the degradation of textile dye by photo Fenton and photo-ferrioxalate system under UV and sunlight, *Environmental and Ecology Research*, 1 (2013) 129-134.
- [6] Santos, A., Barroso, A., García-Ochoa, F., Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences, *Catalysis Today*, 48 (1999) 109-117.
- [7] Mollfulleda Borrell, J. *Minerales: Descripción y clasificación*. Ed. Omega. 1996.
- [8] Janzen, C., Roth, P., Rellinghaus, B.J., Characteristics of Fe₂O₃ nanoparticles from doped low-pressure H₂/O₂/Ar flames, *Journal of Nanoparticles Research*, 1 (1999) 163-167.
- [9] Palacios, P.R., De los Santos, L., Gonzáles, J.C., Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado, denominado limonita, *Revista Sociedad Química de Perú*, 78 (2012) 198-207.
- [10] Martín, M.I., López, F.A., Torralba, J.M., Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale, *Ironmaking and Steelmaking*, 39 (2012) 155-162.
- [11] Eissa, M., Ahmed, A., El-Fawkhry, E., Conversion of mill scale waste into valuable products via carbothermic reduction, *Journal of Metallurgy*, 2015 (2015) 1-9.
- [12] Benchiheub, O., Mechacht, S., Serrani, S., Khalifa, M.G., Elaboration of iron powder from mill scale, *Journal of Materials and Environmental Science*, 1 (2010) 267-276.
- [13] Martín, M.I., López, F.A., López-Delgado, A., Pétez, C., Possibilities of using steelmaking industry residues in the removal of metals from liquid effluents *Revista de Metalurgia*, 40 (2004) 324-328.
- [14] Barroso, A.R., Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activado para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno (Tesis de Doctorado), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2010.
- [15] Ghods, P., Isgor, O.B., McRae, G.A., Li, J., Gu, G.P., Microscopic investigation of mill scale and its proposed effect on the variability of chloride-induced depassivation of carbon rebar, *Corrosion Science*, (2011) 946-954.
- [16] Malvern Instruments Ltd - CAS Instrumental. Medición de la forma y el tamaño de la partícula utilizando análisis de imagen. Notas de aplicación. Argentina. .
- [17] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 2015 (2015) 1-19.
- [18] Carriazo, J.G., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Moreno, S., Molina, R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions Applied Catalysis A: General 317 (2007) 120-128.
- [19] Carriazo, J.G., Guélou, E., Barrault, J., Ttibouet, J.M., Molina, R., Moreno, S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, Catalysis Today, 107-108 (2005) 126-132.
- [20] Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, Chemosphere, 55 (2004) 35-43.
- [21] Peralta, Y.M., Arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Ce-Fe como sistema de postratamiento de las aguas residuales del beneficio húmedo del café (Tesis de Maestría), Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá, Colombia, 2013.
- [22] Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B., Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide, Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) 550-554.
- [23] Neyens, E., Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials, 98 (2003) 33-50.
- [24] Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewater with Fe-bearing catalysts, Catalysis Today, 151 (2010) 148-152.
- [25] Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 128-134.
- [26] Galeano, L.A., Moreno, S., Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida, Revista Colombiana de Química, 31 (2002) 57-69.
- [27] Martins, R.C., Henriques, L.R., Quinta-Ferreira, M., Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process, Chemical Engineering Science, 100 (2013) 225-233.
- [28] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0631 de 2015: "Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones". Santa Fé de Bogotá, República de Colombia. 19 de marzo de 2015.
- [29] Zazo, J.A., Oxidación de fenol de aguas residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón activo (Tesis Doctoral) Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2004.
- [30] Ortega, V., Ochando-Pulido, J.M., Martínez-Ferez, A., Iron removal and reuse from Fenton-like pretreated olive mill wastewater with novel strong-acid cation exchange resin fixed-bed column, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 36 (2016) 298-305.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes y las recomendaciones extraídas como resultado del estudio de la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrogeno, utilizando como catalizador un subproducto de la industria metalmecánica, conocido como *calamina*.

“No quiero proteger el medio ambiente, quiero crear un mundo donde el medio ambiente no necesite ser protegido”

Desconocido

4.1 Conclusiones Generales

El objetivo de este Trabajo Final de Maestría fue estudiar la actividad catalítica de un subproducto de la industria metalmeccánica (*calamina*) en la oxidación de fenol en medio acuoso. Con el fin de profundizar en el conocimiento de la *calamina*, se determinaron sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, superficiales, morfológicas y texturales, así como su eficiencia y estabilidad en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno. Las conclusiones más relevantes de este trabajo se resumen a continuación:

- De acuerdo a las técnicas de caracterización empleadas, se estableció que la *calamina* está compuesta principalmente por óxidos de hierro, entre los que se encuentra la *hematita* (Fe_2O_3) y la *magnetita* (Fe_3O_4). Debe tenerse en cuenta que la concentración de éstos óxidos de hierro en la *calamina* y el cambio en sus propiedades morfológicas y texturales depende del tipo de acero empleado en la fabricación de herramientas manuales y a las condiciones del proceso de laminación en caliente, respectivamente.
- Aunque la *calamina* presentó una baja área superficial, este material puede emplearse como catalizador en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno. Dosis de *calamina* de 500 mg.L^{-1} conducen a una baja lixiviación de la fase activa en el medio de reacción para una concentración de fenol de 47 mg.L^{-1} , logrando una remoción de éste entre el 85 y 90% y un porcentaje de mineralización superior al 49%.
- La *calamina* mostró un buen desempeño catalítico, inclusive después de ocho horas de reacción, lo cual evidencia su estabilidad como catalizador.
- Para una carga de *calamina* de 500 mg.L^{-1} , la máxima cantidad de hierro lixiviado fue de 0.35 mg.L^{-1} , valor inferior al límite admisible de descarga para hierro establecido en la legislación ambiental vigente, lo cual reafirma su estabilidad como catalizador.
- Si bien la *calamina* no presentó porosidad ni elevada área superficial, al utilizarse partículas pequeñas garantizó que existiera un buen contacto entre el sólido y el seno del fluido. Además, al estar compuesta por diferentes óxidos de hierro que actuaron como fase activa, presentó unos porcentajes de conversión de fenol óptimos que permite la viabilidad de emplearse la oxidación catalítica avanzada como tratamiento terciario de efluentes contaminados con compuestos recalcitrantes.
- Cabe destacar la viabilidad del empleo de la *calamina* como catalizador ya que no presenta características de peligrosidad y no genera un mayor impacto al medio ambiente, siendo una solución práctica, idónea y económicamente sostenible.

4.2 Recomendaciones

Dentro de las recomendaciones de este trabajo se pueden mencionar:

- La cuantificación de fenol empleando el método colorimétrico de *Folin-Ciocalteu* presenta dificultades cuando en el medio de reacción se generan productos que también pueden reaccionar con el reactivo de *Folin-Ciocalteu*. Esto lleva a una sobrecuantificación del fenol y para las aplicaciones de seguimiento de la reacción oxidación, implicaría una disminución en la conversión de fenol. Lo ideal sería realizar la cuantificación de fenol mediante un método cromatográfico y durante el desarrollo de la reacción de oxidación lograr identificar los compuestos intermedios.
- Dados los resultados obtenidos en la oxidación de fenol utilizando como catalizador *Fenton* la *calamina*, se sugiere realizar ensayos adicionales con diferentes concentraciones de fenol y un agua residual industrial.