

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Degradación de colorantes presentes en aguas residuales usando un mineral natural basado en óxidos de hierro como catalizador

Julián Esteban Contreras Patiño

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia

2022

Degradación de colorantes presentes en aguas residuales usando un mineral natural basado en óxidos de hierro como catalizador

Julián Esteban Contreras Patiño

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Química

Directora:

PhD. Gina Marcela Hincapié Triviño

Codirector:

PhD. Alejandro Pérez Flórez

Línea de Investigación:

Química inorgánica - Catálisis heterogénea ambiental.

Grupo de Investigación:

Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2022

Dedicatoria

A mis abuelos, mi papá y mi hermano por su recuerdo estén donde estén
A Mangara por los almuerzos de domingo y siempre estar pendiente de su hijo
A María Isabel y Paulita por su compañía y ser las hermanas que me motivan a ser un
buen ejemplo
A la abuela Gladys por ser la que sufrió por todos y no envejeció
Al abuelo Santiago por darme clases sin enseñar
A mi tío Felipe por ser el ejemplo del hermano mayor
A mi padrino por cumplir su promesa
A mis amigos de toda la vida por sus palabras de aliento y su incondicionalidad
A Daniella y a Laura P. por las conversaciones largas

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Julián Esteban Contreras Patiño

15/09/2022

Agradecimientos

Este trabajo de investigación se realizó bajo la orientación y supervisión de la Dra. Gina Marcela Hincapié Triviño y el Dr. Alejandro Pérez Flórez a quienes agradezco su paciencia, dedicación, tiempo y cordialidad al momento de solucionar mis dudas o dar una sugerencia para que el trabajo se lograra realizar y llegara a feliz término.

A la Pontificia Universidad Javeriana, especialmente al Dr. Crispin Celis Zambrano, junto con el grupo de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM) y a la Universidad Nacional de Colombia con el grupo de Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) quienes muy amablemente apoyaron el desarrollo de esta investigación con el préstamo de sus instalaciones y equipos.

A todos mis compañeros de los grupos de investigación y los profesores que me brindaron su colaboración y apoyo para finalizar mi trabajo de maestría.

Resumen

Degradación de colorantes presentes en aguas residuales usando un mineral natural basado en óxidos de hierro como catalizador.

Una de las principales problemáticas de la industria textil, es la alta cantidad de colorantes depositados en los cuerpos de agua, los cuales pueden tener efectos carcinogénicos, causan eutrofización y perturbaciones en la vida acuática. El proceso Fenton, es un proceso avanzado de oxidación que utiliza sales de hierro (Fe^{2+}) solubles como catalizadores en presencia de H_2O_2 a pH ácido. En la presente investigación, con el objetivo de valorizar un material natural basado en óxidos de hierro proveniente de Acerías de Paz del Río en el departamento de Boyacá, Colombia, se llevó a reacción dicho material como catalizador en el proceso tipo Fenton frente a dos colorantes usados como modelo en reacciones de degradación: Cristal Violeta (CV) y Fucsina Ácida (FA). El material se caracterizó a través de diferentes técnicas, encontrándose una baja área superficial ($27 \text{ m}^2/\text{g}$), diferentes fases de hierro, dentro de las cuales predominan la siderita, goethita y hematita y una composición elemental mayoritaria para hierro y oxígeno.

La evaluación de la actividad catalítica mostró que este material es capaz de reducir la cantidad de Cristal Violeta (CV) hasta el 90% y de Fucsina Ácida (FA) hasta un 80% en 8 h, partiendo en ambos casos de una concentración de contaminante de 50 mg/L, así mismo el valor de carbono orgánico total (TOC) se redujo hasta 34% en CV y 36% en FA, y en los ciclos de reúso el TOC se redujo al 46% y 51% luego del primer ciclo para el CV y la FA respectivamente. Se encontró que la cantidad de hierro lixiviado en la solución es de 6 mg/L, lo cual indica que el proceso catalítico es heterogéneo.

Palabras clave: Proceso Fenton; Cristal Violeta; Fucsina Ácida; Material de Hierro; Procesos Avanzados de Oxidación (AOP's).

Abstract

Degradation of dyes present in wastewater using a natural material based on iron oxides as catalyst.

One of the main problems of the textile industry is the high number of dyes deposited in water bodies, which can have carcinogenic effects, cause eutrophication, and disturb aquatic life. The Fenton process is an advanced oxidation process that uses soluble iron salts (Fe^{2+}) as catalysts in the presence of H_2O_2 at acid pH. In this investigation, with the aim of valorize a natural material based on iron oxides, coming from Acerías de Paz del Río in Boyacá, Colombia, this material was used as a catalyst in the Fenton process against two dyes used as a model in degradation reactions: Crystal Violet (CV) and Acid Fuchsin (FA). The material was characterized through different techniques, finding a low specific surface area ($27 \text{ m}^2/\text{g}$), different iron crystalline phases, predominantly siderite, goethite and hematite, and a majority elemental composition for iron and oxygen.

The evaluation of the catalytic activity showed that this material can reduce the amount of Crystal Violet (CV) up to 90% and of Acid Fuchsin (AF) up to 80% in 8 h, starting in both cases from a contaminant concentration of 50 mg/L, likewise, the Total Organic Carbon (TOC) value was reduced up to 34% in CV and 36% in AF, and in the reuse cycles, the TOC was reduced to 46% and 51% after the first cycle for CV and AF respectively. The amount of iron leached was found to be 5 mg/L, indicating that the catalytic process is heterogeneous.

Keywords: Fenton Process; Crystal Violet; Acid Fuchsin; Iron Ore; Advanced Oxidation Processes (AOP).

Contenido

| | Pág. |
|--|-----------|
| Resumen | IX |
| Lista de Figuras | XIV |
| Lista de Ecuaciones | XVI |
| Lista de Tablas | XVII |
| Lista de Símbolos y Abreviaturas | XVIII |
| Introducción | 20 |
| Objetivos..... | 25 |
| Objetivo General..... | 25 |
| Objetivos Específicos | 25 |
| 1. Marco Teórico..... | 26 |
| 1.1 Recurso hídrico | 26 |
| 1.2 Calidad del agua | 28 |
| 1.3 Contaminación de aguas en la industria textil..... | 29 |
| 1.4 Composición química de los colorantes | 30 |
| 1.5 Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales..... | 33 |
| 1.5.1 Tratamiento de contaminantes mediante procesos químicos..... | 35 |
| 1.6 Proceso Fenton..... | 36 |
| 2. Estado del Arte | 40 |
| 2.1 Estrategias para el mejoramiento de la reacción Fenton | 40 |
| 2.1.1 Proceso Fenton utilizando catalizadores heterogéneos | 41 |
| 2.1.2 Reacciones tipo Fenton | 42 |
| 2.1.3 Uso de fuentes alternativas con altos contenidos de hierro | 42 |
| 2.1.4 Depósito de hierro <i>Paz del Río</i> | 44 |
| 2.2 Especies de oxígeno reactivas involucradas en el mecanismo de degradación. | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Metodología..... | 47 |
| 3.1 Recolección y limpieza del material | 47 |
| 3.2 Caracterización Físicoquímica | 47 |
| 3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD) | 47 |
| 3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM – EDX) | 48 |
| 3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 48 |
| 3.2.4 Área superficial específica y porosidad | 48 |
| 3.2.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrogeno (TPR-H ₂) | 48 |
| 3.2.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) | 49 |
| 3.3 Evaluación de la actividad catalítica..... | 49 |
| 3.3.1 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC) | 50 |
| 3.3.2 Análisis por HPLC y HPLC-MS..... | 51 |
| 3.3.3 Análisis de lixiviación de hierro por espectrometría de absorción atómica (AAS) 51 | |
| 3.3.4 Evaluación de ciclos de reuso del material..... | 51 |
| 3.3.5 Inhibidores de especies de oxígeno reactivas y posible ruta de degradación 52 | |
| 4. Resultados y Discusión..... | 54 |
| 4.1 Caracterización Físicoquímica | 54 |
| 4.1.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR-H ₂) | 59 |
| 4.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) | 60 |
| 4.2 Evaluación de la actividad catalítica..... | 61 |
| 4.2.1 Análisis Espectrofotométricos UV-Vis..... | 65 |
| 4.2.2 Cinética de las reacciones..... | 67 |
| 4.2.3 Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) | 68 |
| 4.2.4 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) y Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometría de Masas (HPLC – MS)..... | 70 |
| 4.2.5 Evaluación de ciclos de reuso del material | 74 |
| 4.2.6 Inhibidores y posible ruta de degradación | 77 |
| 5. Conclusiones y Recomendaciones | 83 |
| 5.1 Conclusiones | 83 |
| 5.2 Recomendaciones | 85 |
| Anexo 1: Blancos de Reacción | 87 |
| Anexo 2: Balanceo de la reacción de H₂O₂ con CV y FA..... | 88 |
| Anexo 3: Presentación Poster SICCAT 2021..... | 89 |
| Anexo 3: Resumen SICCAT 2021 | 91 |
| Anexo 4: Certificado de participación SICCAT 2021 | 95 |
| Anexo 5: Resumen 5th Iberoamerican Conference On Advanced Oxidation Technologies (CIPOA), Peru 2022..... | 96 |
| Referencias | 98 |

Lista de Figuras

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1-1: Impacto anual calculado por servicios inadecuados de agua potable y saneamiento Fuente: (IPCC, 2015)..... | 27 |
| Figura 1-2: Gestión de las aguas residuales en la industria textil. Fuente: (Vega Mora, 2015) 30 | 30 |
| Figura 1-3: Estructura química del colorante Cristal Violeta | 31 |
| Figura 1-4: Estructura química Fucsina Ácida | 33 |
| Figura 1-5: Esquema de un reactor industrial para el proceso Fenton. Fuente: (Monge et al., 2018)..... | 38 |
| Figura 2-6: Mecanismo de activación de cationes activos para la reacción tipo Fenton. Fuente: (Bokare & Choi, 2014)..... | 42 |
| Figura 4-1: a) Patrón de difracción del material de Acerías Paz del Rio antes de reacción (Material), después de la reacción con CV (DRCV) y con fucsina ácida (DRFA) b) Patrones de: Siderita, Hematita y Goethita. | 55 |
| Figura 4-2: a) Micrografía SEM del material de hierro. Mapeos elementales b) Oxígeno, c) Hierro y d) Silicio. | 56 |
| Figura 4-3: Termograma del material natural de hierro. | 57 |
| Figura 4-4: Isoterma de adsorción del material natural de hierro antes de reacción. | 58 |
| Figura 4-5: Isoterma de adsorción del material natural de hierro después de reacción. . | 58 |
| Figura 4-6: TPR – H ₂ del material natural de hierro. | 59 |
| Figura 4-7: IR del material natural de hierro antes y después de reacción. | 61 |
| Figura 4-8: Remoción de FA a diferentes masas de catalizador. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; masa de catalizador: 20, 50, 200, 500 y 1000 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 62 |
| Figura 4-9: Remoción de CV a diferentes masas de catalizador. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; masa de catalizador: 20, 50, 200, 500 y 1000 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 63 |
| Figura 4-10: Remoción de FA a diferentes concentraciones. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 100, 50 y 20 mg/L..... | 64 |
| Figura 4-11: Remoción de CV a diferentes concentraciones. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 100, 50 y 20 mg/L. | 64 |
| Figura 4-12: Espectros a diferentes tiempos de reacción con CV. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; concentración de contaminante: 50 mg/L ... | 66 |
| Figura 4-13: Espectros a diferentes tiempos de reacción con FA. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; concentración de contaminante: 50 mg/L ... | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 4-14. Orden de reacción para remoción de cristal violeta | 67 |
| Figura 4-15. Orden de reacción para remoción de Fucsina Ácida..... | 68 |
| Figura 4-16. Remoción de TOC en reacción con FA y CV a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 69 |
| Figura 4-17: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con CV. | 70 |
| Figura 4-18: Cromatogramas de los diferentes productos observados para el colorante CV..... | 71 |
| Figura 4-19: Grupo imino CV..... | 72 |
| Figura 4-20: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA..... | 72 |
| Figura 4-21: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA para subproductos a 252 nm. | 73 |
| Figura 4-22: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA para subproductos a 330 nm..... | 73 |
| Figura 4-23: a) Remoción de CV. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 74 |
| Figura 4-24: TOC reuso material en remoción CV a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 75 |
| Figura 4-25: Pérdida de masa en reacción de reuso con CV a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 75 |
| Figura 4-26: Remoción de FA a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 76 |
| Figura 4-27: TOC en remoción de FA a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 76 |
| Figura 4-28: Pérdida de masa en reacción de reuso con FA a las mejores condiciones de reacción. H ₂ O ₂ : [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L..... | 77 |
| Figura 4-29: Remoción de CV evaluada por UV-VIS con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción..... | 78 |
| Figura 4-30: Remoción de FA evaluada por UV-VIS con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción..... | 79 |
| Figura 4-31: TOC con adición de inhibidores de ROS en solución de CV a las mejores condiciones de reacción..... | 79 |
| Figura 4-32: TOC con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción..... | 80 |
| Figura 4-33: Remoción de CV HPLC con adición de inhibidores de ROS en solución de CV a las mejores condiciones de reacción..... | 81 |
| Figura 4-34: HPLC con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción..... | 82 |

Lista de Ecuaciones

| | |
|---|----|
| Ec. 1. Ecuación general de Procesos Avanzados de Oxidación (AOP's)..... | 21 |
| Ec. 2. Reacción global del Proceso Fenton..... | 22 |
| Ec. 3. Mineralización de materia orgánica por AOP's | 36 |
| Ec. 4. Generación de radical HO• por la reacción Fenton | 37 |
| Ec. 5. Regeneración de Fe ²⁺ a partir de Fe ³⁺ en la reacción Fenton | 37 |
| Ec. 6. Regeneración de Fe ²⁺ , especie activa para la reacción Fenton | 64 |
| Ec. 7. Reacción de oxidación de materia orgánica..... | 65 |
| Ec. 8. Reacción de generación de radical •HO por oxidación de hierro..... | 65 |

Lista de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Sistemas de tratamiento de AOP's. Adaptada de (Morató et al., 2016)..... | 22 |
| Tabla 2. Aplicación de Fenton Heterogéneo para la remoción de colorantes | 41 |
| Tabla 3. ROS y sus respectivos inhibidores de reacción..... | 46 |
| Tabla 4. Temperatura de reducción de las diferentes fases de hierro presentes en el material natural..... | 59 |

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Símbolos con letras latinas

| Símbolo | Término | Unidad SI |
|-----------|------------------|-----------------|
| A_{BET} | Área Superficial | $\frac{m^2}{g}$ |

Símbolos con letras griegas

| Símbolo | Término | Unidad SI |
|-----------|----------------------|-----------|
| λ | Longitud de onda | nm |
| θ | Angulo de difracción | rad |
| $K\alpha$ | Unidad X o Siegbahn | pm |

Abreviaturas

| Abreviatura | Término |
|-------------------------------|--|
| AOP`s | Procesos Avanzados de Oxidación |
| CV | Cristal Violeta |
| FA | Fucsina Ácida |
| Fe | Hierro |
| pH | Potencial de Hidrógeno |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrógeno |
| HO• | Radical Hidroxilo |
| COD | Demanda Química de Oxígeno |
| TOC | Carbono Orgánico Total |
| XRD | Difracción de Rayos X |
| TGA | Análisis Termogravimétrico |
| SEM | Microscopia de Barrido Electrónica |
| EDX | Espectroscopia de Dispersión de Rayos X |
| FTIR | Infrarrojo con Transformada de Fourier |
| TPR-H ₂ | Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno |
| PTAR | Planta de Tratamiento de Aguas Residuales |
| kt | Kilotón o Kilotonelada |
| Cu K α | Unidad X del cobre |
| Å | Ángstrom |
| kV | Kilovoltios |
| mA | Miliamperios |
| HPLC | Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia |

ROS Especies de Oxígeno Reactivas

Introducción

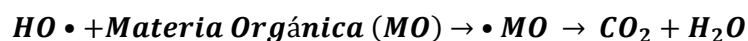
La degradación de contaminantes a través de Procesos Avanzados de Oxidación (AOP's), constituyen una alternativa al tratamiento de diversas sustancias que generan problemáticas ambientales debido al incremento exponencial en la generación de residuos y la dificultad que presentan frente a los tratamientos más comunes para degradarlos. Dicha generación de contaminantes que afectan principalmente los cuerpos de agua, en ocasiones suele ser mayor a la producción en litros calculada para el incremento de la urbanización a nivel local, ya que se tiene también un aumento en los desechos producidos por las industrias que generan bienes, infraestructura y servicios (Wahi et al., 2016), las cuales suplen las necesidades de la población local y en algunos casos la demanda externa mediante la exportación. Dentro de estos contaminantes, encontramos los colorantes que al igual que otros compuestos orgánicos usados en la industria, especialmente la textil, provienen de fuentes naturales y sintéticas y son resistentes a los procesos de degradación naturales, son altamente solubles en agua y potencialmente carcinogénicos y mutagénicos, además ejercen un efecto de inhibición en la penetración de la luz solar en los cuerpos de agua, impidiendo los procesos fotosintéticos de la flora acuática (Hitam & Jalil, 2020).

Según el programa del medio ambiente de la Organización de las Naciones Unidas (*Tackling Global Water Pollution | UNEP - UN Environment Programme*, n.d.), aproximadamente al 80% de las aguas residuales a nivel mundial no se les realiza ningún tipo de tratamiento y esto conlleva a que se dificulte reusar este recurso, ya que recurrimos cada vez más a consumir las aguas superficiales y no las tratadas, para los diversos ámbitos en donde se requiere (doméstico, industrial, agrícola y recreativo) haciendo el recurso cada vez más escaso. Lo anterior, combinado con los efectos del cambio climático, ha disminuido dramáticamente las reservas de agua fresca especialmente en Asia y América Latina en donde se provee agua al menos al 20% de la población mundial y de no darse un cambio drástico respecto a este comportamiento, se estima que en el 2050 el agua será una de las mayores fuentes de enfermedades en el mundo ("Glob. Environ. Outlook – GEO-6 Summ. Policymakers," 2019). En

Colombia, a pesar de la riqueza en la disponibilidad del recurso (56L/s-km²), más del doble que el promedio latinoamericano (21L/s/km²) y al menos 6 veces más que el valor del promedio mundial (10L/s/km²)(IDEAM, 2019), el principal problema radica en el tratamiento efectivo de las aguas residuales de todo tipo que se producen a lo largo del territorio nacional, en donde el 60% de las aguas residuales domésticas son vertidas sin tratamiento alguno y con solo el 15% de carga removida. A esto se le suma que un alto porcentaje de las aguas provenientes de diferentes industrias son vertidas sin los tratamientos adecuados, más la escorrentía difusa que se genera por las lluvias en zonas agrícolas y mineras (Botero Camacho, 2020).

Los procesos avanzados de oxidación (AOP`s), se basan en procesos fisicoquímicos que producen cambios significativos en las estructuras químicas de los contaminantes a través de la generación de especies radicalarias transitorias, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Los AOP`s tienen la capacidad de oxidar una amplia variedad de contaminantes, buscándose la mineralización completa, ya que la reacción implica que la generación del radical se da a partir de H₂O₂, O₂ y catalizadores soportados, por lo cual teóricamente los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono $HO\bullet + \textit{Materia Orgánica (MO)} \rightarrow \bullet MO \rightarrow CO_2 + H_2O$ (Monge et al., 2018).

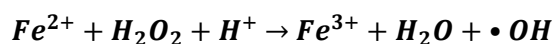
Ec. 1. Ecuación general de Procesos Avanzados de Oxidación (AOP`s).



Los AOP`s se clasifican de acuerdo con el sistema de tratamiento implicado en el proceso, así existen procesos fotoquímicos y no fotoquímicos en fase homogénea y heterogénea, (Biñ & Sobera-Madej, 2012). En la Tabla 1 se presenta un resumen de algunos procesos avanzados de oxidación.

Tabla .1. Sistemas de tratamiento de AOP´s. Adaptada de (Biñ & Sobera-Madej, 2012)

| Homogéneos | | Heterogéneos | |
|-------------------------------|---|--|----------------|
| Fotoquímicos | Químicos | Fotoquímicos | Químicos |
| O ₃ | O ₃ | Catalizador / UV | Electro-Fenton |
| H ₂ O ₂ | O ₃ | Catalizador / H ₂ O ₂ / UV | Fenton |
| O ₃ | Fenton | Fenton | |
| UV/Ultrasonido | Ultrasonido | UV/O ₂ /TiO ₂ | |
| Foto-Fenton | Ultrasonido/H ₂ O ₂ | UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ | |
| | Super Critical Water Oxidation SCWO | | |
| | Wet air Oxidation WAO | | |

Ec. 2. Reacción global del Proceso Fenton.

La reacción Fenton ha sido ampliamente investigada para el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales provenientes de la industria textil, farmacéutica, agroquímica, entre otras (Bello et al., 2019). Sin embargo, la reacción Fenton se ve afectada por algunos parámetros operacionales, entre ellos la concentración y la proporción de los reactivos (H₂O₂ y Fe²⁺), el pH de la solución, el tiempo de reacción, la temperatura, la concentración de contaminantes y la naturaleza de la matriz de reacción. De estos parámetros, la relación de los reactivos para llevar a cabo la reacción y el pH suelen considerarse como los parámetros más críticos. El pH de la solución afecta la reacción Fenton, ya que la producción de radical hidroxilo (HO•) está controlada por el pH del medio y en valores más elevados del rango que se considera óptimo (2.5 – 4.0), se da la precipitación de Fe³⁺ en forma de hidróxido de hierro, inhibiendo la producción de Fe²⁺ y afectando la relación de los reactivos. Para evitar la formación del hidróxido, se controla el pH alrededor del rango óptimo, para asegurar que el Fe²⁺ mantenga su

capacidad catalizadora y se regenera a partir del Fe^{3+} en solución producido durante la reacción (Clarizia et al., 2017).

Por otro lado, la relación de reactivos afecta de varias maneras la reacción Fenton, si se tiene una dosis por debajo de la cantidad estequiométrica requerida de H_2O_2 , la cantidad de especies $\text{HO}\cdot$ producidas se verá afectada significativamente, con la consecuente reducción de la degradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales; una situación similar se presenta si hay una cantidad menor de iones Fe^{2+} , ya que no habrá una cantidad suficiente para generar la cantidad de especies $\text{HO}\cdot$ en solución que sean capaces de degradar la materia orgánica $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ (N. Wang et al., 2016).

Si la dosis de H_2O_2 es excesiva, conlleva a un aumento en la demanda química de oxígeno (COD) del agua tratada, que aunque no es significativamente riesgosa para el medio ambiente, puede lograr que los parámetros fisicoquímicos del agua no cumplan con los estándares requeridos; en el escenario en el cual se tiene un exceso en la cantidad de catalizador, los $\text{HO}\cdot$ generados se consumirán con el exceso de catalizador homogéneo, este efecto en el proceso Fenton homogéneo, puede generar una gran cantidad de lodos, que también necesitan ser tratados al finalizar el proceso (N. Wang et al., 2016).

Además de la gran cantidad de lodos que se producen en forma de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), otras dificultades que presenta el proceso Fenton homogéneo son un excesivo consumo de H_2O_2 y el estrecho rango de pH al cual requiere llevarse el proceso. Para evitar la producción de lodos y ampliar el rango de pH, varios investigadores iniciaron la búsqueda de catalizadores que puedan desarrollar la reacción en modo heterogéneo, en donde el hierro es estabilizado dentro de la estructura del catalizador y produce el radical $\text{HO}\cdot$ sin los problemas asociados a la reacción homogénea (Zhu et al., 2019), ya que la reacción se da en los sitios activos del catalizador (M. Zhang et al., 2019). El diseño de catalizadores que puedan desempeñarse de manera efectiva en el proceso Fenton heterogéneo sigue siendo materia de investigación (Thomas et al., 2021).

En este contexto, en la presente investigación se analizó el uso de un material natural residuo de la industria minera, como catalizador en la degradación de Cristal Violeta y Fucsina Ácida, a través de un proceso tipo Fenton heterogéneo. En esta reacción el material insoluble en el medio de reacción se usó sin adicionar ningún reactivo para el control de pH, ni se realizaron

procedimientos térmicos o químicos al material previo uso. Estas características y su amplia disponibilidad en la zona de recolección lo convierten en un material promisorio para ser analizado en este tipo de reacciones.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar la degradación de colorantes presentes en aguas residuales simuladas mediante un proceso Fenton, utilizando un mineral natural basado en óxidos de hierro como catalizador.

Objetivos Específicos

- Evaluar el potencial catalítico de un mineral de hierro natural como catalizador en el proceso de degradación de colorantes presentes en aguas residuales.
- Analizar las posibles correlaciones entre los resultados de actividad catalítica de los catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar la recuperabilidad y estabilidad de los catalizadores durante varios ciclos de reacción.

1. Marco Teórico

1.1 Recurso hídrico

El acceso al agua potable y el saneamiento son derechos humanos reconocidos internacionalmente por el artículo 11 del Pacto Internacional de Derechos Económicos, Sociales y Culturales en 1967. El 28 de julio de 2010, la asamblea general de las Naciones Unidas (ONU), declaró “que el derecho al agua potable y el saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos”, esta declaración obliga a los estados a trabajar para lograr el acceso universal al agua y al saneamiento para todos, dando prioridad a los más necesitados (UNESCO, 2019). En Colombia, se han establecido varias leyes y decretos en busca de lograr este acceso universal al recurso hídrico, como la **ley 1955 de 2019**, (Plan Nacional de Desarrollo 2018-2022, “Pacto por Colombia, pacto por la equidad”), la **ley 142 de 1994**, que define el tratamiento de aguas residuales, la **resolución 631 de 2015**, la cual indica los parámetros que deben ser medidos a los vertimientos que van a los cuerpos de agua u los valores permisibles en cada caso y el **decreto 1076 de 2015** en el cual se dan determinaciones para el manejo de las cuencas hidrográficas y del tratamiento del agua como recurso renovable.

El acceso a agua potable segura va de la mano con la calidad de vida de las personas, no solo por los efectos sobre la salud, sino porque este ítem constituye un indicador del nivel socioeconómico de un país, lo cual involucra la inversión en ciencia y tecnología, educación ambiental, y la gestión mediada por la política que se da del recurso hídrico. Se estima que a nivel mundial tres de cada diez personas no tienen acceso a agua potable segura y de estas tres la mitad viven en el África Subsahariana. Estas cifras revelan la desigualdad significativa dentro de las regiones y países (UNESCO, 2019).

Los estudios que analizan los costos y beneficios de tener sistemas eficientes para tratamiento de aguas residuales han demostrado que los servicios de agua, saneamiento e higiene proporcionan altos beneficios sociales y económicos en comparación con su costo, los cuales posiblemente mejoren la calidad de vida y la dignidad de los grupos vulnerados.

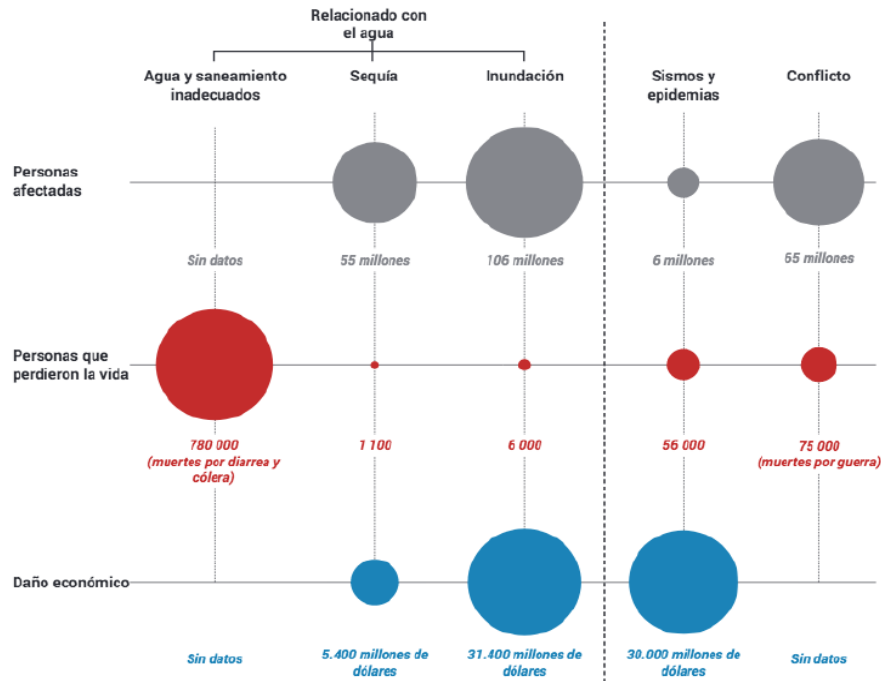


Figura 1-1: Impacto anual calculado por servicios inadecuados de agua potable y saneamiento Fuente: (IPCC, 2015)

Desde 1980, el uso del agua en el mundo se ha incrementado en un 1% anual, esto debido a una combinación de factores como el incremento de la población, desarrollo socioeconómico y cambio en los modelos de consumo (UNESCO, 2019). De acuerdo con estos datos, se espera que para el año 2050 se dé un incremento entre el 20 y 30 % en el uso del recurso, respecto al 2019, debido principalmente al aumento de la demanda en los sectores industrial y doméstico. Se estima que a nivel mundial 2 mil millones de personas viven en países con una escasez marcada de agua, y aproximadamente 4 mil millones de personas padecen una escasez grave por lo menos un mes al año (UNESCO, 2019).

Por otro lado, el Informe Especial del Panel gubernamental sobre el Cambio Climático señala que estamos afrontando una crisis transversal en materia medioambiental a nivel mundial, no solo por el deficiente tratamiento de aguas residuales, sino por la gran cantidad de emisiones de CO₂ generadas por las diversas actividades industriales y domésticas que aumentan la temperatura y contribuye al derretimiento de los hielos polares, y por ende al aumento de los niveles del mar, que contienen agua salada, lo cual también puede llegar a afectar potencialmente las reservas de agua dulce, (IPCC, 2015) limitando aún más el acceso al recurso hídrico (Figura 1-1).

1.2 Calidad del agua

Los problemas de calidad del agua persisten de igual manera tanto en los países desarrollados, como en los que se encuentran en vías de desarrollo, los cuales están relacionados directamente con el aumento de contaminantes emergentes y la propagación de especies invasoras (microorganismos) (IPCC, 2015). Varias enfermedades relacionadas con el agua siguen siendo frecuentes en muchos países en vías de desarrollo, donde fracciones muy pequeñas, por debajo del 5%, de las aguas residuales son tratadas antes de su liberación al medio ambiente (Ryder, 2017; UNESCO, 2019).

El aumento de las cargas de nutrientes, especialmente de tipo orgánico, generados principalmente en actividades como la agricultura, suele ser la que más impacta de manera directa la calidad del agua, sin embargo se detectan zonas de mayor afectación como Asia, África, América Central y América Latina, por las actividades industriales que se llevan a cabo (PBL Netherlands Environmental Assessment Agency., 2018; UNESCO, 2019) y por el incremento del número de hogares que carecen de sistemas adecuados de tratamiento de aguas residuales (UNESCO, 2019).

Dentro de los contaminantes de tipo orgánico podemos nombrar los de origen natural como aceites, grasas, breas y tinturas, así como de origen sintético como pinturas, herbicidas, insecticidas, etc., que son generados por las industrias textiles, farmacéuticas, petroquímicas, de pintura, laboratorios de investigación y docencia; estos contaminantes en su mayoría son no biodegradables, bioacumulables y nocivos para los humanos, la flora y la fauna (García Herrera, 2014).

En Colombia, la contaminación hídrica se debe principalmente al inadecuado tratamiento y disposición de las aguas residuales, lo que ha generado una problemática ambiental y sanitaria, principalmente en las fuentes que abastecen de agua al país, limitando de esta manera el recurso hídrico y restringiendo su uso (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2004a; Segura Triana, 2007). Generalmente en Colombia las aguas residuales (95% de aguas domésticas, 85% de aguas residuales industriales y 95% de aguas residuales agrícolas) se vierten directamente sin tratamiento previo. El daño generado por la contaminación hídrica en

el país afecta el agua potable, generación de energía, producción agrícola y pesquera, valor de la tierra y afecta severamente el ecosistema (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2004a; Segura Triana, 2007). Por tal razón, existen una gran variedad de leyes para controlar los recursos hídricos, de las cuales se destaca la **resolución 631 de 2015** del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en donde se fijan los valores máximos permisibles de los diferentes parámetros fisicoquímicos y microbiológicos que deben cumplir cada una de las industrias antes de verter los efluentes a los cuerpos de agua, aunque esta normatividad no hace referencia específica a los valores máximos permisibles para los colorantes, que son las sustancias de interés en esta investigación, es importante conocer la legislación Colombiana al respecto (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

Dado que el interés de la presente investigación es el estudio de los colorantes y la problemática ambiental asociada con el uso de estos, a continuación, se hará un recuento de su composición, estructura y las técnicas para el tratamiento de aguas, que pueden contribuir a la disminución o eliminación de estas sustancias contaminantes.

1.3 Contaminación de aguas en la industria textil

La cadena de valor textil está conformada por cinco eslabones principales: en primer lugar se encuentran los productores y proveedores que ubican en el mercado los insumos primarios que pueden ser naturales como algodón y lana, o sintéticas como poliéster y nylon; en segundo lugar están las empresas que tienen a su cargo el proceso de preparación del hilo, hilatura y tejeduría, el siguiente eslabón está conformado por los procesos de acabado, dentro de los cuales se encuentra el teñido, entre otros; el cuarto eslabón está conformado por las empresas de confección; por último se encuentran las empresas dedicadas a la comercialización nacional y exportaciones (Vega Mora, 2015). De esta categorización los tres primeros eslabones, consumen grandes cantidades de agua en sus procesos, cultivo o manutención agropecuaria, lavado y teñido.

Las sustancias contaminantes de las aguas producidas por el sector textil pueden tener origen en los propios tintes, en los productos auxiliares que contiene la formulación del tinte, en los productos químicos que se utilizan en los procesos de cultivo, tintura y en los contaminantes residuales presentes en la fibra. Los niveles de emisión y consumo están muy relacionados con

el tipo de fibra, su composición, la técnica de tintura y las maquinas utilizadas durante el proceso (Vega Mora, 2015).

En promedio una compañía textil genera aproximadamente 51.993 m³ al año de agua residual (Benavides & Vasquez Sarria, 2015). Uno de los procesos que más genera vertimientos es el teñido del algodón y lana, porque involucra una variedad de colorantes para el teñido y soluciones alcalinas y detergentes para el acondicionamiento y blanqueo, afectando varios parámetros fisicoquímicos en el agua como el color, pH, sólidos suspendidos totales , DBO y DQO (Vega Mora, 2015).

Además, la gestión de aguas residuales (Figura 1-2) en la industria textil apenas supera el 50% en cuanto al tratamiento de dichas aguas:

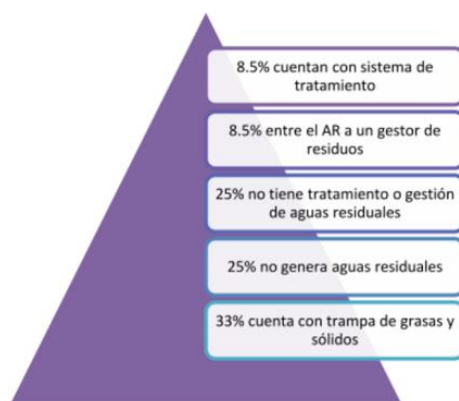


Figura 1-2: Gestión de las aguas residuales en la industria textil. Fuente: (Vega Mora, 2015)

1.4 Composición química de los colorantes

Desde la perspectiva de la química, los colorantes se definen como compuestos orgánicos que contienen principalmente dos grupos funcionales: cromóforos como los grupos $-C=C-$, $-N=N-$ y anillos aromáticos con electrones en los orbitales η y/o π que son los responsables del color y auxocromos que cumplen con la función de fijar el colorante al textil (Sánchez, 2013; Zollinger, 2004). Estos se pueden clasificar de acuerdo a su estructura en colorantes aniónicos, catiónicos y no iónicos (Xu et al., 2016).

Los auxocromos son grupos funcionales con pares de electrones no compartidos (-NH₂, -OH, -NO₂, -COOR, entre otros). No confieren color, pero lo modifican a través de la intensidad de la absorción de la luz. Los grupos auxocromos cuando son donadores de electrones (-OH, -OMe, -NH₂, NHR; NR₂) intensifican la absorción de la luz, lo que trae como consecuencia que el espectro se desplace a mayores longitudes de onda (corrimiento batocrómico). Por otro lado, los grupos que atraen electrones (-NO₂; -COOR) desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas (corrimiento hipsocrómico) (Weissermel & Arpe, 1997).

Los colorantes son sustancias que tienen su uso principal en la industria textil, pinturas y plástico (Ozdemir et al., 2013; Xu et al., 2016) y a menor escala en la industria del cuero, papel, alimentaria y farmacéutica (Ozdemir et al., 2013; Sánchez, 2013) entre otras; todas ellas son susceptibles de generar efluentes coloreados nocivos para el medio ambiente. Se estima que se sintetizan 10.000 tipos de colorantes al año en el mundo y al ser vertidos en efluentes, constituyen más de 700.000 toneladas de colorantes en el agua (Kanagaraj et al., 2017; P, 2016; Weissermel & Arpe, 1997; Xu et al., 2016) Estas sustancias confieren un color intenso a los efluentes a pesar de que se encuentren en bajas concentraciones (1 mg/L), reduciendo la penetración de la luz y afectando la capacidad fotosintética de las plantas acuáticas (Kanagaraj et al., 2017; Ozdemir et al., 2013; Y. Zhang et al., 2016). Entre los colorantes sintéticos más empleados se encuentran el cristal violeta, la fucsina ácida y el azul de metileno.

El cristal violeta (CV o cloruro de hexametil-p-rosanilina) (Figura 1-3), es un colorante catiónico y tiene en su estructura el grupo trifenil metano. Este colorante es ampliamente usado como tinte biológico o agente dermatológico (Chaibakhsh et al., 2014), en la industria textil (algodón, lana, cuero, seda), papel, medicina veterinaria, aditivos, entre otros (Dil et al., 2016; Rai et al., 2015).

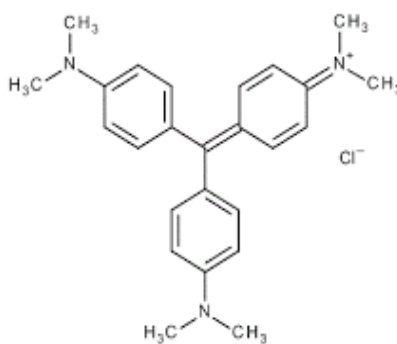


Figura 1-3: Estructura química del colorante Cristal Violeta

El CV es nocivo por inhalación, ingestión o por contacto con la piel; también es conocido como un agente mutagénico, cancerígeno y veneno mitótico (Rai et al., 2015). Por ende, se ha determinado que la *dosis letal* (DL_{50}) del CV es de 2,2 mg/kg para ratones (Dil et al., 2016), donde la escala propuesta por Hodge y Sterner clasifican a todos los compuestos con un DL_{50} menor o igual a 5 mg/kg como extremadamente tóxicos. Esto se debe a que es un colorante catiónico, el cual es más tóxico que un aniónico (Tan et al., 2016), ya que interactúa fácilmente con las superficies de las células, que tienen carga negativa, permitiendo el fácil acceso y concentrándose en el citoplasma (Singh et al., 2011). Además, se ha encontrado que la inhalación excesiva de CV puede ocasionar irritación de las vías respiratorias, vómitos, diarrea, dolor de cabeza, mareos y la exposición a largo plazo puede causar daños en la membrana mucosa, tracto gastrointestinal, sistema nervioso, el corazón y los riñones (Singh et al., 2011; Yin et al., 2016).

La Fucsina Ácida (FA) (Figura 1-4), también conocido como Violeta Ácido 19 o Rubín S es uno de los colorantes tóxicos usados en la industria para el teñido de tejidos textiles, seda, nylon, lana, y también se utiliza en las industrias del cuero, así como en usos de laboratorio.

El tratamiento efectivo de las aguas residuales generadas por estas actividades es de gran importancia antes de su liberación al medio ambiente. Por lo tanto, es importante adoptar un enfoque eficiente para la eliminación de la FA y CV. En la actualidad se utilizan varios métodos para el tratamiento de esas aguas residuales, entre ellos el tratamiento biológico, la adsorción, la floculación, la coagulación y la degradación fotocatalítica (Yu et al., 2020).

Si bien la **resolución 631 de 2015** del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible no especifica el valor límite permisible de la concentración presente en el vertimiento, respecto al Cristal Violeta y la Fucsina Ácida, si establece en el *Artículo 7, Literal B, Numeral 1, Inciso a)* que para compuestos que presenten una Dosis Letal Oral (DL_{50} oral) menor o igual a 20,00 mg/Kg, que el valor límite es de 0.001 mg/L, lo cual aplica para CV como FA, los cuales tienen una DL_{50} Oral = 2,2 mg/Kg.

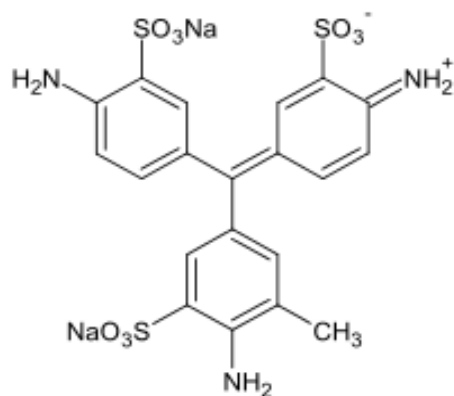


Figura 1-4: Estructura química Fucsina Ácida

A continuación, se describirán algunas tecnologías usadas para el tratamiento de aguas residuales, se discutirán sus ventajas y desventajas, haciendo especial énfasis en los procesos avanzados de oxidación, especialmente el proceso Fenton.

1.5 Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales

La contaminación del agua se define como toda alteración o modificación que sufra el agua, afectando su calidad y/o composición natural por diferentes factores físicos, químicos, biológicos o microbiológicos (Fraume Restrepo, 2006). Entre los contaminantes que generan estos cambios en las corrientes hídricas están los residuos biológicos, químicos y radiactivos, y dentro del grupo de los químicos se encuentran los colorantes que son utilizados en altas cantidades tanto a nivel industrial como académico (Hussain & Wahab, 2018). Los tratamientos a los que se someten las aguas residuales deben garantizar la eliminación o recuperación del compuesto contaminante alcanzando la calidad estipulada por la legislación vigente que regula los residuos que se pueden verter a los efluentes.

El proceso de limpieza de agua, para la eliminación de las diferentes sustancias que la contaminan, se debe realizar en tres etapas, donde en cada una de ellas se involucran diferentes operaciones unitarias (Fraume Restrepo, 2006; Noyola et al., 2013). Esta clasificación tiene en cuenta el tipo de proceso al que se someten los contaminantes que pueden ser físicos, en los que no se producen modificaciones estructurales de los contaminantes, químicos, en los que se produce una transformación del compuesto tratado, y biológicos, en los que participan

microorganismos que degradan las moléculas contaminantes (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2004) y se describen a continuación:

- **Tratamiento primario:** En esta etapa se realizan tratamientos fisicoquímicos, donde lo que se busca es separar del agua residual todos aquellos contaminantes que se encuentran en mayor proporción, como sólidos suspendidos, metales, material orgánico e inorgánico no biodegradable o insoluble, entre otros; algunas de las técnicas en esta etapa son: filtración, sedimentación, flotación, floculación, coagulación, adsorción.
- **Tratamiento secundario:** Se llevan a cabo técnicas biológicas en donde se busca la degradación de materia orgánica que es usada como nutriente para los microorganismos en los procesos aerobios o anaerobios, los cuales pueden darse mediante lodos activos, reactores de lecho de lodos”, entre otros. Una de las diferencias más significativas entre los tratamientos aerobios y los anaerobios, es que los primeros requieren un flujo constante de aire para que ocurra una agitación constante y haya oxígeno suficiente para que suceda el proceso de degradación, lo cual genera un costo mayor, y los segundos no necesitan suministro de energía y si generan gas que puede usarse como fuente de energía y/o calor, sin embargo, el sistema anaerobio a pesar de ser el más económico no es el más usado, ya que la materia orgánica disuelta es reducida en solo el 65% (Noyola et al., 2013)
- **Tratamiento terciario o avanzado:** Es la última etapa para el tratamiento completo de las aguas residuales, donde se realiza una desinfección del agua para enviarla a cuerpos de agua naturales. Este tratamiento es el más costoso de los tres porque se usan procesos de mayor tecnología, bien sea en equipos o en los insumos que se requieren para realizarlo, además que aquí es donde se eliminan las sustancias recalcitrantes y compuestos orgánicos, que son producidos por diferentes industrias y de naturaleza altamente tóxica y que no logran retirarse mediante los procesos convencionales.

Entre estos procesos de tratamiento quizá el grupo más eficaz es el de los tratamientos químicos, ya que en general son procesos relativamente económicos, que no requieren de una infraestructura muy elaborada y son bastante eficientes, comparándolos con los otros grupos. Se pueden utilizar de manera individual o combinada, mejorando la eficiencia y el alcance del

proceso en términos del número de contaminantes que pueden degradar (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2004b; Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

1.5.1 Tratamiento de contaminantes mediante procesos químicos

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) son infraestructuras municipales que se encargan de llevar a cabo los procesos de desinfección de las aguas residuales generadas a nivel doméstico e industrial, las cuales consisten en una serie de procesos para tratar el efluente hídrico. En el esquema convencional de una PTAR, la remoción de contaminantes se da en dos pasos: el tratamiento primario que consiste en el asentamiento de los sólidos por floculación y filtración y luego un tratamiento secundario o tratamiento biológico con bacterias (lechos activados) que degradan la materia orgánica de los lodos producidos en el tratamiento primario (Donado, 2013). Debido a que algunos tipos de contaminantes como los fenoles, colorantes y plaguicidas, por su alta toxicidad pueden inhibir la actividad biológica de los lechos activados de las PTAR, se hace necesario tratar este tipo de contaminantes y otros de carácter persistente, con otro tipo de tratamientos como: oxidación térmica, procesos avanzados de oxidación (AOP's) y membranas de intercambio iónico (Morató et al., 2016; Noyola et al., 2013). A continuación, se describen cada uno de ellos:

- **Oxidación térmica:** Estos procesos utilizan altas presiones y temperaturas elevadas, empleando como agente oxidante el aire o el oxígeno. Esta técnica se aplica a aguas residuales que contienen altas concentraciones de materia orgánica. Cuando este proceso es usado se recurre a la incineración del lodo, la cual evapora los solventes y destruye por oxidación la materia orgánica a través del proceso de combustión para formar CO_2 y H_2O . Sin embargo, para aquellos residuos que contengan compuestos clorados, se generan algunos compuestos como dioxinas, furanos, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles los cuales suponen una desventaja para el proceso por las cantidades que se producen y sus efectos sobre la salud humana y el medio ambiente (Payá, 2020; Sahoo et al., 2005; Sánchez, 2013).
- **Procesos Avanzados de Oxidación (AOP's):** Actualmente, se han buscado mejorar los procesos de tratamiento de los residuos, debido a sus limitaciones frente a la degradación

de compuestos persistentes o recalcitrantes. Por ejemplo, se han usado algunos procesos físicos como la adsorción, la cual es muy efectiva, pero requiere un tratamiento químico posterior del residuo adsorbido que lo degrade parcial o totalmente, debido a que este es un proceso físico que transfiere el contaminante de una matriz a otra, lo cual la hace poco eficiente. Se han usado otras técnicas para la degradación de contaminantes, con la limitante de que en algunos casos son bastante lentos y los productos intermedios pueden llegar a ser potencialmente tóxicos en la misma o mayor medida al contaminante original. Por esta razón se recurre a los AOP'S en los cuales generalmente se consiguen altos porcentajes de mineralización para el contaminante (Bello et al., 2019).

Ec. 3. Mineralización de materia orgánica por AOP's



Los AOP'S se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, dichos procesos involucran el uso de especies transitorias, generalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), aunque también pueden intervenir otras especies radicalarias como radical anión superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) (Monge et al., 2018; Nosaka & Nosaka, 2017) y en menor medida, algunas especies orgánicas ($\text{R}\cdot$) convertidas en radicales por transferencia de carga desde estas especies (Fónagy et al., 2021). Dentro de los procesos avanzados de oxidación se encuentra el proceso Fenton, el proceso de fotocatalisis, procesos basados en radiación UV, en ozonización, sonólisis y oxidación electroquímica (Bello et al., 2019).

De estos, nuestro interés se centra en el proceso Fenton, por las ventajas que supone en términos de infraestructura y costo energético, dicho proceso se explicará en detalle a continuación.

1.6 Proceso Fenton

El proceso Fenton, el cual recibe su nombre gracias a Henry John H. Fenton, reconocido investigador británico quien, a finales del siglo XIX, describió este proceso, en el cual se usan

sales de hierro solubles (Fe^{2+}) como catalizadores para la mineralización de la materia orgánica en presencia de H_2O_2 . Este proceso que se debe llevar a cabo generalmente en pH ácido (2,5 – 4,0), es un mecanismo descrito por la siguiente reacción:

Ec. 4. Generación de radical $\text{HO}\cdot$ por la reacción Fenton



En la cual el hierro se comporta como el catalizador, por lo tanto, no se consume durante el proceso. En esta reacción, el hierro se oxida a su estado 3+ y posteriormente se reduce al estado de oxidación más útil para la reacción Fe^{2+} , mediante la siguiente reacción:

Ec. 5. Regeneración de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} en la reacción Fenton



La sal de hierro comúnmente utilizada es sulfato de hierro. Generalmente la reacción se lleva a cabo en un reactor en modo discontinuo o tipo batch, en un sistema no presurizado, que dispone de una serie de dispositivos para adicionar el agente que ajusta el pH (ácido, normalmente H_2SO_4), dosificar la sal de hierro (sulfato de hierro (II)) y el peróxido de hidrógeno (35-50% v/v) sobre el agua a tratar (Figura 1-5 a), en la siguiente parte del proceso, se adiciona una base (Hidróxido de Sodio) para neutralizar el producto de la oxidación y precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en forma de lodo (Figura 1-5 b), y en el último paso se adiciona un agente coagulante para generar la floculación del lodo (Figura 1-5 c) (Monge et al., 2018). En la Figura 1-5 se muestra un esquema del reactor que se utiliza para el proceso Fenton a nivel industrial.

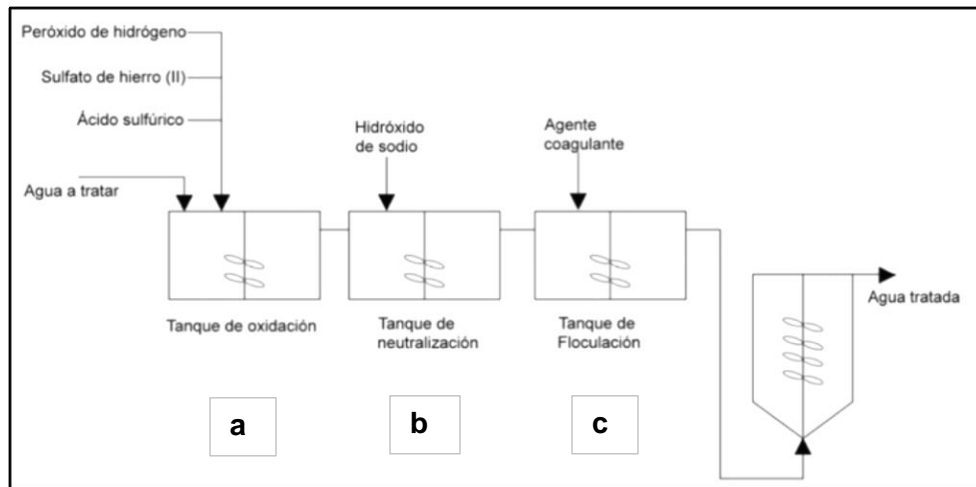


Figura 1-5: Esquema de un reactor industrial para el proceso Fenton. Fuente: (Monge et al., 2018)

El proceso Fenton es relativamente simple de llevar a cabo si se compara con otros AOP's, en términos de costos del catalizador, sus bajos niveles de toxicidad y la facilidad para recuperar el catalizador si se utiliza un catalizador heterogéneo (Thomas et al., 2021). Este proceso es efectivo para degradar una gran variedad de contaminantes orgánicos y ha sido también ampliamente usado para acondicionar lodos de otros procesos de tratamiento de aguas residuales, en donde se ha comprobado que es muy efectivo a la hora de deshidratar los lodos, convirtiendo el agua contenida en los lodos en agua libre, gracias a la capacidad coagulante del Fe^{3+} (Bello et al., 2019). Sin embargo, el proceso se ve afectado por diferentes parámetros operacionales como la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH de la matriz a descontaminar, tiempo de contacto, temperatura, concentración de los contaminantes y la naturaleza propia del contaminante, siendo los dos primeros parámetros los que representan un mayor reto para su optimización (Bello et al., 2019).

El uso del hierro como catalizador, se debe principalmente a que los iones Fe^{2+} pueden activar el peróxido de hidrógeno para llevar a cabo procesos oxidativos. Cuando se usan catalizadores heterogéneos, comúnmente contienen sitios con la capacidad de donar o recibir pares de electrones en la superficie. Esta propiedad redox de las especies de hierro (Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa) es importante si se quiere generar una mayor cantidad de radical hidroxilo y en consecuencia conseguir una mayor actividad en la degradación de contaminantes. El Fe^{3+} también contribuye a la generación de radicales al formar complejos ($\text{Fe}^{3+}\text{-HO}\cdot$), el cual por

transferencia de electrones se transformara en ($\text{Fe}^{2+} - \text{O}_2\text{H}\cdot$) y este subsecuentemente se disociará en el radical hidroperoxilo $\text{HOO}\cdot$ (Thomas et al., 2021).

Sin embargo, la naturaleza de los sitios activos de Fe sigue siendo un tema de debate, debido a que hay una gran variedad de especies de hierro que coexisten en un mismo catalizador, dificultando así la atribución de la actividad catalítica a una sola especie (A. Wang et al., 2018).

2. Estado del Arte

2.1 Estrategias para el mejoramiento de la reacción Fenton

Como se mencionó anteriormente, los colorantes constituyen una problemática a nivel industrial, debido a su manejo inapropiado y su vertimiento a efluentes, causando consecuencias graves en la biota acuática y en la calidad del agua. De igual forma, tanto en instituciones educativas (Colegios y Universidades), como en los centros de diagnóstico clínico (Hospitales y Laboratorios), se generan continuamente cantidades moderadas de soluciones de colorantes diluidos, a los cuales no se acostumbra a dar un manejo adecuado. En el mejor de los casos, se recolectan en envases que son mezclados con otras sustancias químicas diluidas y se entregan a la ruta gestora de residuos. Sin embargo, normalmente estos residuos se disponen en el alcantarillado público, de donde no pueden ser removidos por los métodos convencionales de tratamiento y se hace necesario aplicar tratamientos sucesivos ya sea secundarios o terciarios que sean capaces de eliminarlos o convertirlos en sustancias que puedan procesarse fácilmente por otros tratamientos (Meneses Madroñero, 2022).

Una de las opciones para afrontar esta situación, es hacer uso de la reacción Fenton, que ha demostrado ser bastante efectiva para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, tanto emergentes como recalcitrantes, sin embargo como cualquiera de los procesos efectivos para la degradación de contaminantes tiene algunas desventajas. Algunas de ellas están asociadas con la gran cantidad de ácido, generalmente H_2SO_4 para mantener el pH de la reacción y luego neutralizar los lodos producidos durante el proceso con soluciones alcalinas, típicamente NaOH, esto sumado a las precauciones que deben tener los operarios para manipular este tipo de sustancias y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2), el cual provoca la liberación de calor y oxígeno al contacto con impurezas. Las precauciones de seguridad que se deben llevar a cabo conllevan un costo económico elevado que no está ligado únicamente a la adquisición de los reactivos, sino también, a las instalaciones y medidas de protección para evitar accidentes.

Por esto se han estudiado y desarrollado variadas modificaciones al proceso Fenton para reducir costos ya sea por alternativas más económicas para conseguir los precursores de la reacción, producción de reactivos *in-situ*, la eliminación o reducción de las cantidades usadas de agentes estabilizantes y de lodos generados en el proceso (Bello et al., 2019).

2.1.1 Proceso Fenton utilizando catalizadores heterogéneos

En el proceso Fenton heterogéneo, se utilizan óxidos de hierro puros, mezclas de óxidos de hierro o materiales soportados. Los materiales deben contener Fe^{2+} o debe poder generarse este catión para iniciar la reacción. Mediante el proceso Fenton heterogéneo se busca dar solución al problema de los lixiviados o lodos de hierro producidos durante el proceso de degradación con catalizadores homogéneos, así como solucionar el problema del rango de pH en el cual opera la técnica (Garrido-Ramírez et al., 2010).

Los catalizadores más reportados en la literatura para el proceso Fenton heterogéneo, han sido distintas fases de hierro como la goethita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), hematita (α - Fe_2O_3) y maghemita (γ - Fe_2O_3). Actualmente con el crecimiento de la nanotecnología se ha estudiado ampliamente nano partículas de magnetita para su uso como catalizador en Fenton heterogéneo (Bello et al., 2019). También se han evaluado diferentes soportes y formas de hierro para la degradación de colorantes presentes en aguas residuales reales o simuladas, como se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Aplicación de Fenton Heterogéneo para la remoción de colorantes

| Catalizador | Colorante | pH | Resultado | Referencia |
|---|-------------------|----------|---|-----------------------------|
| Fe(II)/Fe(III)/SiO ₂ / Té Negro | Naranja de Metilo | 3,6 | Más del 90% de decoloración | (Carvalho & Carvalho, 2017) |
| α -Fe ₂ O ₃ nanoestructurado | Ácido Rojo 17 | 5,0 | 97,5% de degradación y menos del 1% de Fe lixiviado | (Khataee et al., 2017) |
| NiFe(C ₂ O ₄) _x | Naranja de Metilo | 3,0-10,0 | 98% de remoción | (Liu et al., 2017) |
| Películas de Alginato-Fe ²⁺ /Fe ³⁺ | Naranja de Metilo | 3,0 | Más del 95% de decoloración y 1,5% de lixiviación de hierro | (Quadrado & Fajardo, 2017) |
| Sílica modificada con Fe-Al tratada con ácido | Rojo Reactivo 120 | 3,5 | Remoción del 90% del color y reducción del TOC en 60% | (Mazilu et al., 2017) |

| | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------|--|---------------------|
| Montmorillonita La-Fe | Azul de Metileno y Rodamina B | 7,0 | Degradación del 97% del Azul de Metileno y del 96% de Rodamina B | (Fida et al., 2017) |
| Lodo de hierro modificado con grafeno | Rodamina B y Rojo Ácido G | 3,0-9,5 | Degradación del 99% de Rodamina B y del 98,5% de Rojo Ácido G | (Guo et al., 2017) |

2.1.2 Reacciones tipo Fenton

Dentro del proceso Fenton también se encuentran catalizadores que no involucran hierro en su estructura, los cuales han sido denominados catalizadores tipo Fenton. Estos materiales usan otros cationes de la serie de metales de transición como los que pueden observarse en la Figura 1-6, así como algunos materiales dopados para favorecer ciertas características de la reacción o favorecer la reacción en rangos de pH diferentes al denominado óptimo para la reacción Fenton (2,5-4,0), normalmente en valores de pH cercanos a la neutralidad.

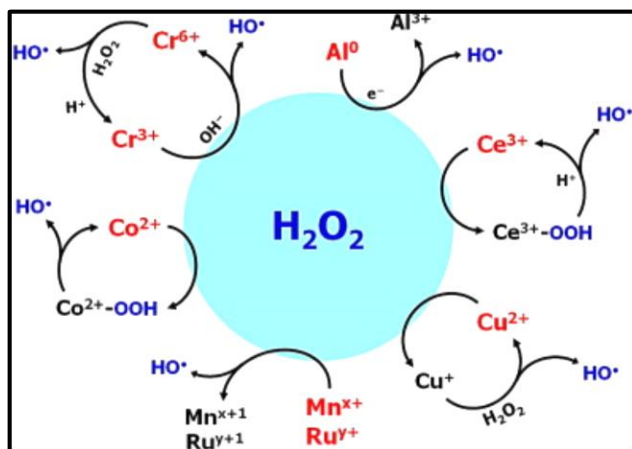


Figura 2-1: Mecanismo de activación de cationes activos para la reacción tipo Fenton. Fuente: (Bokare & Choi, 2014)

2.1.3 Uso de fuentes alternativas con altos contenidos de hierro

El uso de fuentes alternativas para llevar a cabo el proceso Fenton ha tomado fuerza recientemente debido a la gran cantidad de desechos industriales ricos en hierro. Incluso, los lodos derivados del proceso Fenton homogéneo constituyen una fuente de hierro potencial para la reacción luego de pasar por procesos térmicos de secado y calcinación a diferentes

temperaturas para obtener diferentes fases de Fe. Un claro ejemplo de este proceso fue el realizado por Kong y colaboradores (Kong et al., 2016) en el cual tomaron como precursor del catalizador, lodos ricos en hierro de una planta de tratamiento de aguas en Zhongshan City (China), para degradar el colorante Naranja Acido II (NAlI) mediante reacción Fenton. Este tipo de estrategias abordan una doble problemática ambiental como es el uso de un desecho considerado contaminante como catalizador aplicándolo en la degradación de otro contaminante de alto impacto. Este tipo de estrategias se se ha denominado “waste control by waste”.

Otra de las fuentes alternativas para la obtención de hierro que se ha venido usando ampliamente son los minerales naturales que contienen mezclas de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, en los cuales la cantidad de Fe^{2+} es suficiente para iniciar la reacción Fenton y mediante las reacciones sucesivas se transforme el Fe^{3+} en Fe^{2+} . Estos minerales generalmente se encuentran en suelos cercanos a minas o acerías y solo necesitan de un proceso de molienda y tamizaje sencillo o de lavados simples para su uso en la reacción. Thiam *et al.*, (Thiam et al., 2020), usaron pirita natural el cual es un mineral azufrado que acidifica la reacción de manera natural liberando Fe^{2+} al medio, promoviendo la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ para la degradación por reacción Fenton de tianfenicol, un antibiótico bacteriostático de amplio espectro, el cuál clasifica como contaminante emergente. Augusto *et al.*, (Augusto et al., 2018), usaron el residuo de un mineral natural recolectado en la zona de Catas Altas en el estado de Minas Gerais en Brasil y lo usaron como catalizador para la remoción de paracetamol, Azul de Metileno y Rodamina B, usándolo luego de calcinación en atmosfera reductora de metano ($\text{CH}_{4(g)}$) y soportado en polietilentereftalato (PET) por impregnación húmeda, encontrando que los dos catalizadores sintetizados en CH_4 y PET, tienen mayor eficiencia en la remoción de los contaminantes, debido al incremento de las fases reducidas de hierro por el tratamiento térmico respecto al mineral, obteniéndose una remoción del 62% para los colorantes y del 90% para el paracetamol. En otra investigación, de Freitas *et al.*, (de Freitas et al., 2019), aduciendo la gran demanda de minerales con alto contenido de hierro para la producción de acero a nivel mundial y el desperdicio de los residuos de estos minerales generados en igual proporción, decidieron usar un residuo obtenido en una zona minera de la región de Minas Gerais, compuesto mayormente por Fe_2O_3 y SiO_2 , para la remoción de azul de metileno, modificándolo por tratamiento térmico en atmósfera reductora de CH_4 y soportándolo en bentonita y peletizando posteriormente con silicona, logrando una remoción del 80% del colorante en el medio de reacción.

Los minerales de hierro se presentan en ambientes magmáticos y son el producto de la cristalización de materiales de roca líquida, y se depositan en forma de capas o de diques. También se presentan como depósitos de contacto metamórfico cuando rocas de composición ácida, tienen contacto con rocas calcáreas, así como por el contacto de soluciones calientes, ricas en hierro, que se hospedan en rocas químicamente compatibles, como las calizas, donde se forma la siderita u óxidos, estos depósitos corresponden alrededor del 3-5 % de la producción mundial. Sin embargo, hay depósitos menores por enriquecimiento superficial, que corresponden al 85% del hierro explotado y producido en el mundo, en donde Australia (37%), Brasil (18%) y China (16%) lideran la producción mundial (Arias et al., 2019).

2.1.4 Depósito de hierro *Paz del Río*

La explotación de hierro en Colombia surgió a principios del Siglo XIX en Pacho (Cundinamarca), sin embargo, la producción a escala industrial comenzó a mediados del siglo XX, con la creación de la empresa **Acerías Paz del Río**, la cual se abastece de los yacimientos de hierro oolítico descubiertos alrededor de la acería en 1942.

El yacimiento de *Paz del Río*, está ubicado en el departamento de Boyacá, situado en la parte centrorienta de la cordillera Oriental de Colombia (Arias et al., 2019).

En este yacimiento, se encuentra el hierro en forma de minerales como hematita, goethita 70%, siderita 20%, glauconita 6%, apatita y clorita 3.5%. En las capas de hierro oolítico la composición química promedio y representativa es la siguiente: SiO₂, 8,29%; Fe, 47,28%; Al₂O₃, 5,2%; Mn, 2,23%; P, 1,03%; CaO, 1,76%; Mg, 0,76% y Si, 0,1%. Dicha capa de hierro oolítica se encuentra intercalada con arcillas, en una zona del yacimiento denominada *Arcillas del Salitre* y tiene un espesor de entre 4 y 7 m y se extiende por aproximadamente 25 km. Las reservas del yacimiento se calcularon inicialmente en 300 millones de toneladas y en el 2001 se estimó en 31710 kt, con un ritmo de explotación de 670 kt por año (Arias et al., 2019).

Considerando las características descritas en cuanto a composición química y abundante disponibilidad, en esta investigación se decidió usar una muestra de un material recolectado en esta zona para evaluar su actividad catalítica mediante el proceso Fenton en la remoción de colorantes.

2.2 Especies de oxígeno reactivas involucradas en el mecanismo de degradación.

Durante las reacciones catalíticas de oxidación se pueden generar una gran cantidad de especies, las cuales se consideran involucradas en los procesos oxidativos y reductivos. Las especies generadas, normalmente por acción del oxígeno, se denominan especies reactivas del oxígeno o ROS, por sus siglas en inglés. Las cuatro principales especies de ROS, reconocidas, son el radical anión superóxido ($\bullet\text{O}^{2-}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Como los ROS son los intermediarios primarios en la reacción catalítica de oxidación, la cuantificación e identificación de estos, es importante porque ayuda a entender los mecanismos de degradación, cómo se puede mejorar la eficiencia de la degradación y esto conduce al desarrollo de distintas tecnologías para las aplicaciones prácticas (Nosaka & Nosaka, 2017).

Aunque la importancia de las ROS implicadas en el mecanismo de las reacciones catalíticas es nombrada muchas veces en la literatura, las contribuciones reales de cada una de las ROS no han sido plenamente determinadas. En la mayoría de los artículos, se han propuesto los posibles mecanismos que implican a las ROS como especies activas y su papel en las reacciones redox en la catálisis. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las reacciones reales que podrían tener lugar en la superficie pueden estar restringidas por la adsorción específica y las cargas eléctricas (Nosaka & Nosaka, 2017).

Para determinar la presencia de alguna de las especies reactivas en el medio de reacción y su influencia, se pueden utilizar diversos métodos instrumentales, como la resonancia de spin electrónico (ESR) por observación directa o con trampas de spin, por absorción fotométrica de la especie, reacciones de colorimetría, fluorescencia o por quimioluminiscencia y también métodos analíticos como la adición al medio de reacción de sustancias orgánicas o inorgánicas que tienen una velocidad de reacción mayor con la especie radical generada y que al disminuir en simultáneo la velocidad de reacción con el contaminante, nos da indicios de cuál es la especie involucrada y del mecanismo de reacción que conduce a la oxidación de la o las moléculas presentes en el medio de reacción (Nosaka & Nosaka, 2017). De acuerdo a la revisión previa las especies involucradas en la reacción Fenton son el anión superóxido ($\bullet\text{O}^{2-}$) y el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) en superficie y en solución (Augusto et al., 2018; Kim & Ihm, 2011; Nguyen et

al., 2022), para cada una de las cuales existen diferentes sustancias inhibidoras útiles para determinar si influyen o no en el proceso catalítico (Tabla 3). **Tabla 3.** ROS y sus respectivos inhibidores de reacción.

| Radical | Inhibidor |
|--|-------------------------------------|
| Anión superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) | Hidroquinona, Benzoquinona |
| Hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) | yoduro, Isopropanol, Butanol |
| Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) | Persulfato de Potasio |
| Oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) | Alcohol Furfurílico, Azida de Sodio |

3. Metodología

3.1 Recolección y limpieza del material

El material fue recolectado en cercanía a Acerías Paz del Río, en el departamento de Boyacá, Colombia, éste se encuentra como material natural en los suelos de la zona con diferente granulometría. Este mineral se ha usado en trabajos previos para la síntesis de Fischer-Trops (Pérez Bedoya, 2017) y para la sanitización de aguas residuales mediante el proceso Foto - Fenton (Villegas- Guzman et al., 2017) Luego de la recolección, el material fue tamizado y se utiliza el material entre 100 y 250 μm ; posterior a esto solo se realizaron lavados con agua y etanol para remover impurezas y materia orgánica que pueda generar interferencia y tener el material lo más homogéneo posible. Luego de los lavados, el material fue secado a 100°C durante 6 horas en una estufa de aire natural.

3.2 Caracterización Fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica nos permite identificar y analizar las diferentes propiedades texturales, estructurales y morfológicas del material, usando diferentes técnicas analíticas:

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo en un equipo XRD 7000 MAXima (Shimadzu Scientific Instruments. Maryland, EUA), desde 10° hasta 80° 2 θ , con una velocidad angular de escaneo de 2°/min y un tamaño de paso de 0,02° que opera con un ánodo de Cu K α (1.5406 Å), con un voltaje de 40kV y corriente de 30 mA. Los datos obtenidos en este análisis se comparan con bibliografía y bibliotecas de comparación digitales, con el fin de determinar los patrones de difracción y las fases cristalinas que contiene el sólido.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM – EDX)

El material fue analizado por microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, con el fin de conocer la morfología y la composición semicuantitativa del material. La toma de micrografías se realizó en un equipo EVO HD 15 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Alemania) con un potencial acelerador de 10 kV, acoplado a un analizador EDS X-Max 20 (Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido) con Silicon Drift Detector SSD.

3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo SDT-Q600 (TA Instruments, Delaware, EUA), con una rampa de temperatura de 10°C/min desde 20°C hasta 870°C bajo atmósfera de N₂. Los resultados obtenidos, se analizan para evaluar la estabilidad del catalizador a diferentes temperaturas y las pérdidas en masa a medida que aumenta la temperatura .

3.2.4 Área superficial específica y porosidad

Las propiedades texturales del material fueron analizadas mediante la adsorción de N₂ a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, EUA), las muestras fueron desgasificadas a 350°C por 24 h. Los resultados obtenidos, se analizan usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial específica del sólido y la naturaleza y tipos de poro.

3.2.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrogeno (TPR-H₂)

El perfil de reducción a temperatura programada se tomó en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Usando 100 mg del material y desgasificando a 500° C en atmosfera de Ar, durante una hora, aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min y posteriormente se sometió a un proceso de reducción empleando un flujo de 30 mL/min de una mezcla H₂/Ar al 10% (v/v), hasta una temperatura de

1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min; los resultados obtenidos reflejan las características químicas del material, ya que se pueden asociar los perfiles de reducción, con los diferentes estados de oxidación de los metales presentes.

3.2.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos del sólido antes y después de reacción, se obtuvieron con un equipo SHIMADZU IRTacer 100, acoplado a un módulo ATR MIRacle-10, desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , con 20 escaneos por espectro. Esta técnica permite identificar los grupos funcionales del material y las interacciones que pudieron generarse entre el contaminante y el material al realizar las reacciones de degradación.

3.3 Evaluación de la actividad catalítica

Para determinar la capacidad del material para actuar como catalizador en el proceso Fenton para la degradación de cristal violeta y fucsina ácida, se llevó a cabo la reacción evaluando distintos parámetros como: la masa de catalizador, concentración de contaminante, tiempo de reacción y estabilidad del material.

Las pruebas de actividad catalítica fueron realizadas en recipientes de vidrio protegidos de fuentes lumínicas a una temperatura promedio de 16°C bajo aire acondicionado y a presión atmosférica de 560 mmHg, adicionando 100 mL de solución del colorante, ya sea cristal violeta (Carlo Erba, Italia) o Fucsina Ácida (Scharlau, España) a diferentes concentraciones (20, 50 y 100 mg/L), con una masa variable de catalizador (250, 500 y 1000 mg). Las reacciones se mantuvieron bajo agitación constante. Se permitió la interacción del colorante con el material durante 60 minutos con el fin de que se estabilizara el sistema, este tiempo fue determinado realizando blancos de reacción dejando interactuar la solución del colorante con el catalizador hasta que no se evidenciaron cambios en la concentración del colorante. Posterior al tiempo de estabilización, se inició la adición de H_2O_2 (Panreac, Alemania) a una concentración de 0.0416 M con un flujo constante de 80 $\mu\text{L}/\text{min}$. La reacción se siguió durante 8 h. Las reacciones así

descritas fueron realizadas al pH natural de la solución que fue de 6.2 para CV y 5.6 para FA. Con el fin de evaluar el efecto del pH, el experimento también se realizó adicionando HCl 0.1 M (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), con ayuda de un titulador automático Titroline Easy (SI Analytics, Welheim, Alemania). Durante esta reacción, el pH se mantuvo a un valor constante de 3.0.

Se tomaron alícuotas de 1 mL en el tiempo -60 min (al iniciar el tiempo de estabilización), 0 min (al iniciar la adición de H₂O₂), 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 y 480 min, las cuales se centrifugaron a 4000 rpm durante 5 minutos, para separar el catalizador y posteriormente se diluyeron en una proporción 1:10 en agua destilada, para ser evaluadas por espectrofotometría UV-Vis, TOC y HPLC.

El análisis de las muestras por espectrofotometría UV-Vis fue realizado en un lector de placas Multiskan GO (Thermo Scientific, Waltham, EUA) a $\lambda=590$ nm y 546 nm, para el cristal violeta y para la fucsina ácida con el objetivo de hacer un seguimiento de la disminución de la banda de absorción de los colorantes. También se realizó la toma de datos de absorbancias a $\lambda=252$ nm, 330 nm y 380 nm para evaluar el aumento en las bandas de los respectivos productos de reacción observados.

3.3.1 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC)

La medición de carbono orgánico total se realizó en un analizador SHIMADZU TOC-L_{CPH}. Este parámetro permite la evaluación de la eliminación del contenido de carbono de los contaminantes en el agua (colorantes) y se lleva a cabo por medio de tres fases: la muestra en primera medida se acidifica y pasa por un tubo de combustión a 680°C el cual está provisto con un catalizador de Pt/Al₂O₃ con el fin de oxidar la muestra y generar CO₂, indicando así el valor de carbono total (TC); en la segunda fase, la muestra se acidifica con ácido fosfórico para oxidar y así determinar carbono inorgánico (IC) con el CO₂ producido y por último se cuantifica el CO₂ obtenido de las 2 fases anteriores mediante un detector infrarrojo. La cuantificación de TOC se realiza directamente en el software del equipo y corresponde a la resta entre la cuantificación de TC y el IC.

3.3.2 Análisis por HPLC y HPLC-MS

Con el objetivo de analizar a mayor profundidad los productos de reacción, se realizaron análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-DAD) haciéndole seguimiento a las bandas a longitudes de onda de $\lambda=252$ nm y 330 nm para FA y $\lambda=380$ nm para CV. El equipo usado fue un HPLC Prominence, con detector PDA (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, EUA), la metodología usada fue adaptada de Tamburini et al. (Tamburini et al., 2021), usando ácido fórmico grado MS (Merck Group, Darmsdat, Alemania) al 0,1% acuoso como fase móvil A y acetonitrilo grado MS (Merck Group, Darmsdat, Alemania) como fase móvil B. La separación se llevó a cabo en una columna de fase reversa Restek Raptor - Byphenil (100 mm L x 2 mm ID; 2,7 μ m dp. Restek Company, Bellefonte, EUA), aplicando el siguiente gradiente: 0-2.5 min (10% B); 2.5-5 min (30% B); 5-23.3 min (30-70% B), 23.3-23.8 min (70-100% B); 23.8-24.8 min (100% B); 24.8-27.8 min (100-10% B), dejando equilibrar del minuto 27.8-32.3 (10% B). El detector DAD estaba configurado en todo el rango UV y Visible (190-800 nm), monitoreando especialmente $\lambda= 546, 590, 252, 330$ y 380 nm. Para el análisis por HPLC-MS, se usó un HPLC Nexera, acoplado a un espectrómetro de masas QqQ LCMS 8060 (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, EUA), equipado con ESI, el modo de adquisición de datos fue configurado en Scan en modo positivo, utilizando el mismo sistema de gradiente y columna que para HPLC-DAD.

3.3.3 Análisis de lixiviación de hierro por espectrometría de absorción atómica (AAS)

Con el fin de evaluar la presencia de hierro lixiviado en el medio de reacción, se analizó por espectrometría de absorción atómica una de las soluciones de reacción luego de su finalización. El análisis fue realizado en un equipo AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Waltham, EUA), utilizando una curva de calibración por el método de estándar externo, entre 0.5 y 6 mg/L de Fe e interpolando por ecuación de la recta la señal obtenida para la muestra analizada. Luego de tener en cuenta los factores de dilución, se calculó la cantidad de hierro lixiviado.

3.3.4 Evaluación de ciclos de reuso del material

Para evaluar el reúso del material, se repitió el ensayo utilizando la cantidad restante de material recuperado después de reacción, lavando con agua y secando en estufa de aire natural a 100°C por 6 horas, y colocando una cantidad de contaminante con el fin de que se conservara la relación inicial contaminante/catalizador. Se evaluaron los mismos parámetros mencionados anteriormente.

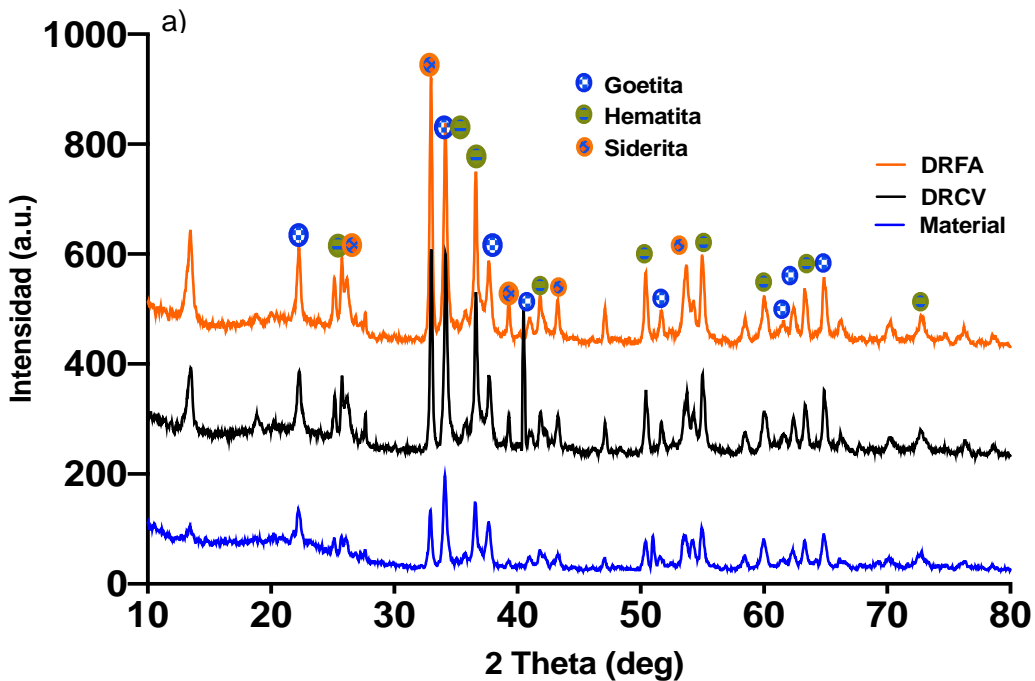
3.3.5 Inhibidores de especies de oxígeno reactivas y posible ruta de degradación

Para determinar la posible ruta de degradación, se llevó a cabo la reacción con los dos contaminantes, utilizando los parámetros que arrojaron los mejores resultados para cada una de ellas. Para esto, se evaluó la inhibición de las tres especies que pueden llegar a participar en los procesos oxidativos, adicionando al sistema de reacción: alcohol isopropílico (IPA) en una concentración 100 veces mayor a la adicionada de H_2O_2 , para inhibir los radicales HO^\bullet adsorbidos en superficie; yoduro de potasio (KI) en una concentración 100 veces mayor a la adicionada de H_2O_2 , para evaluar la inhibición de los HO^\bullet en solución; y por último hidroquinona ($C_6H_6O_2$) en una concentración 20 veces mayor a la adicionada de H_2O_2 , para evaluar la inhibición de $^{\bullet}O_2^-$. Este ensayo, nos permite identificar cuáles de las especies intervienen directamente en el proceso de oxidación, analizando si la reacción se ve inhibida por la presencia de alguna de estos compuestos o si transcurre con normalidad.

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización Fisicoquímica

La Figura 3-1 (a) muestra el difractograma del material antes y después de reacción, goethita. En el difractograma denominado “Material”, es posible observar los picos característicos para las fases cristalinas de las especies mencionadas, típicas en este tipo de materiales (Figura 3-1 (b)) (Hadjiltaief et al., 2018; Pérez Bedoya, 2017) y consistente con las caracterizaciones previas que se han realizado a los materiales de la zona de recolección del material (Arias et al., 2019). Se evidenció que la reacción de degradación no afecta las fases cristalinas del material (Figura 3-1 (a) DRFA y DRCV).



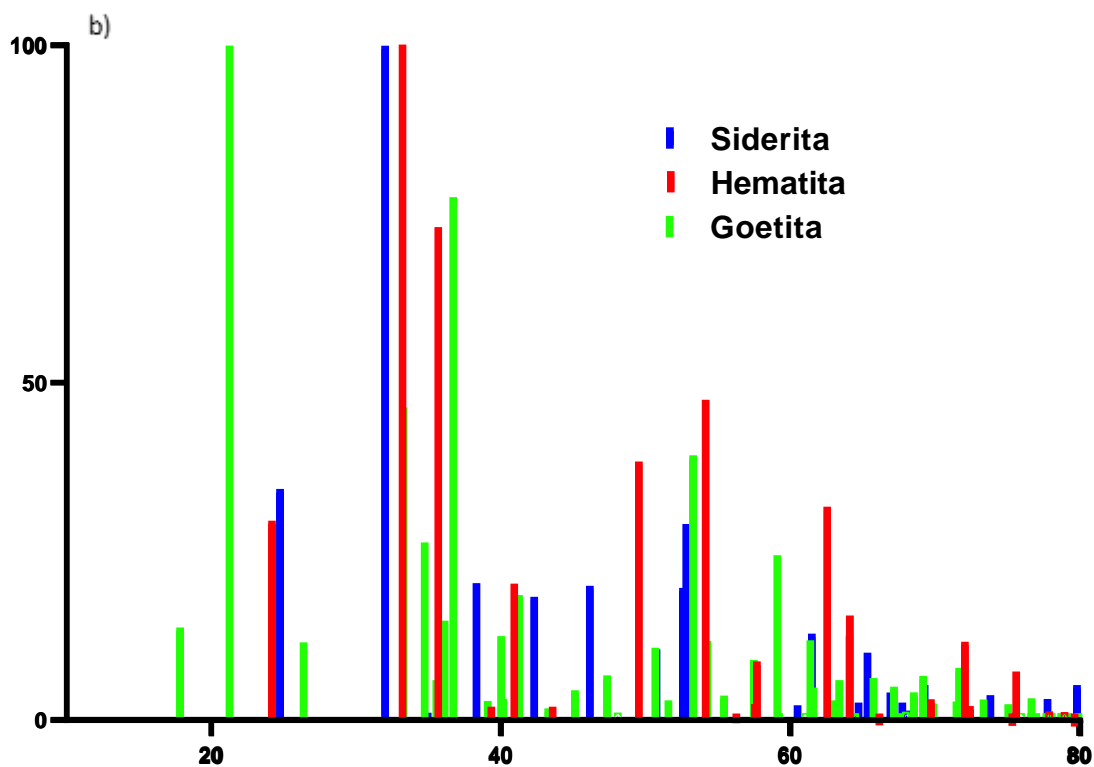


Figura 4-1: a) Patrón de difracción del material de Acerías Paz del Rio antes de reacción (Material), después de la reacción con CV (DRCV) y con fucsina ácida (DRFA) b) Patrones de: Siderita, Hematita y Goethita.

En la Figura 3-2 se presentan los resultados de SEM y el mapeo elemental de oxígeno, hierro y silicio. Es posible observar en dicha Figura, que el material no presenta una morfología definida, sin embargo, de acuerdo con el mapeo elemental, los elementos analizados están distribuidos de manera uniforme. La composición elemental mostró que el material está conformado mayoritariamente por hierro (56%), oxígeno (28%) y silicio (4%). La presencia de silicio es frecuente en materiales naturales y la composición aproximada es similar a lo reportado previamente en los estudios realizados a este tipo de material en la zona de recolección (Arias et al., 2019). Esta composición elemental se correlaciona con los datos de fases de hierro obtenidos por XRD.

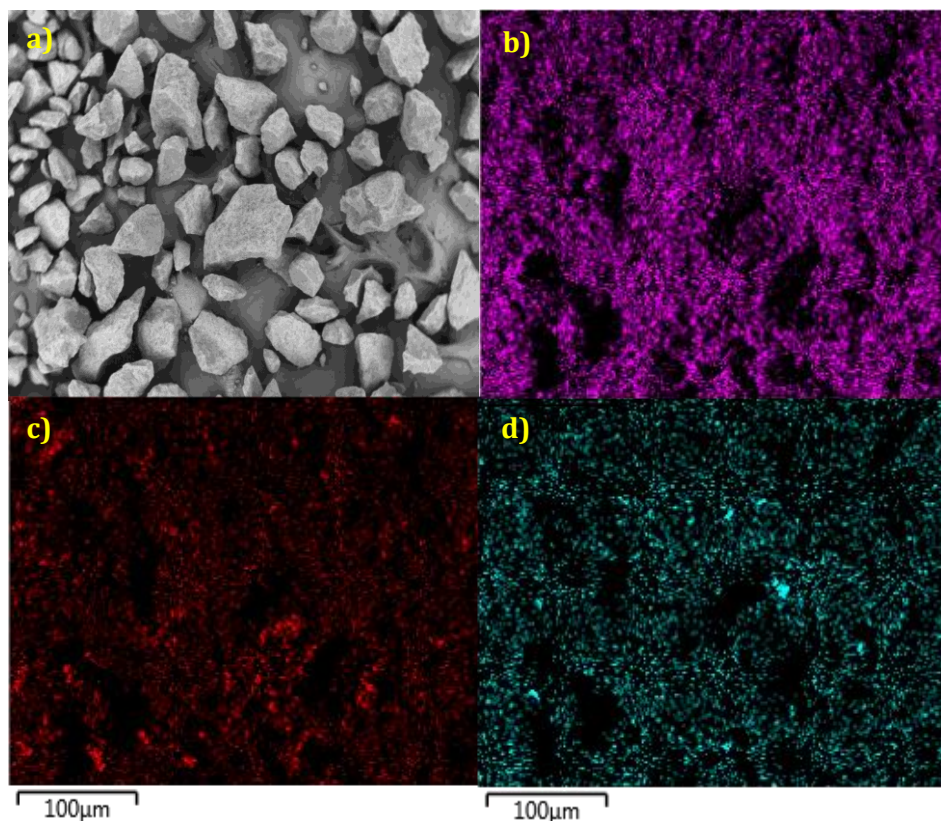


Figura 4-2: a) Micrografía SEM del material de hierro. Mapeos elementales b) Oxígeno, c) Hierro y d) Silicio.

En el termograma del material que se presenta en la Figura 3-3, se observan las señales de pérdida de peso convencionales para un material natural compuesto mayoritariamente de óxidos de hierro. La pérdida de peso total en el análisis es de alrededor de 11%, indicando la estabilidad térmica del material. Desde temperatura ambiente hasta alrededor de 300°C se observa la pérdida de peso relacionada con humedad absorbida y grupos hidroxilo superficiales que se pierden en forma de agua. Entre 300-600°C se pierde alrededor de un 8% de masa correspondiente a la salida de CO₂ del material, el cual se encuentra probablemente formando grupos carbonato débilmente absorbidos y algunas fases de carbonato de hierro como la siderita.

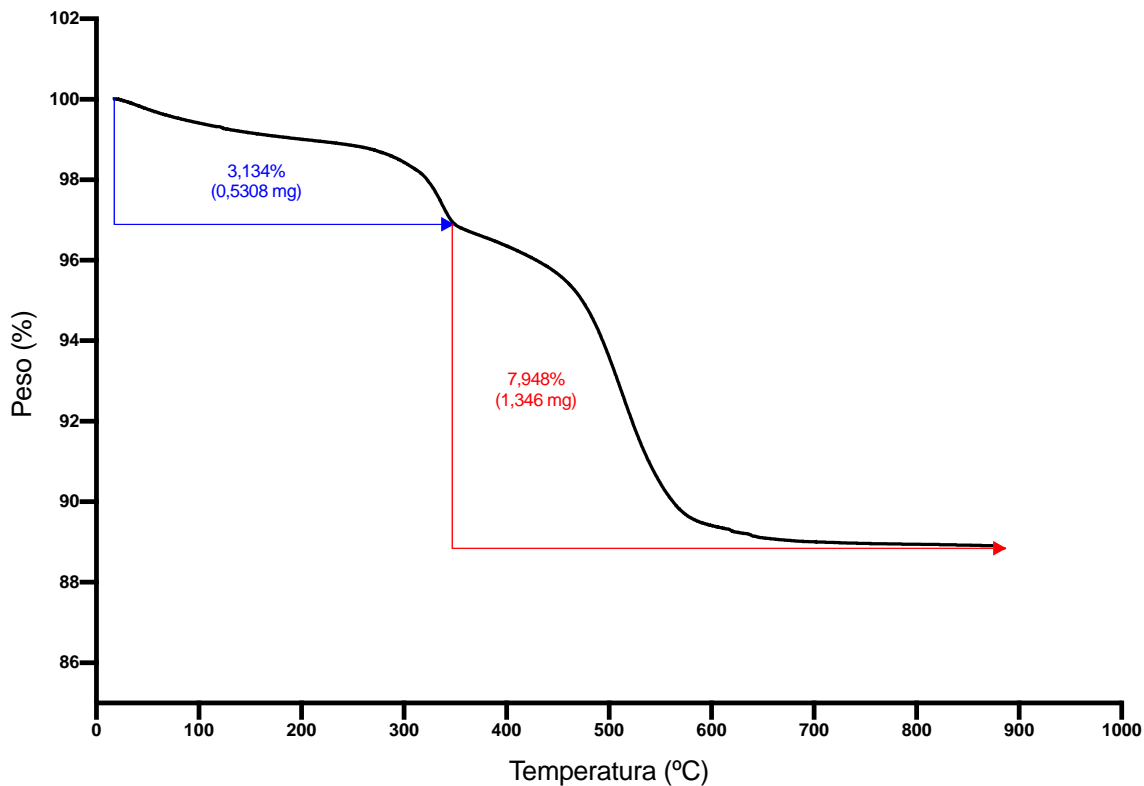


Figura 4-3: Termograma del material natural de hierro.

El área superficial específica BET del material sin pretratamiento fue $27 \text{ m}^2/\text{g}$. En la Figura 3-4, se muestra la isoterma de adsorción del material, la cual, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, es de tipo IV, que corresponde a materiales con una alta proporción de mesoporos (Ertl et al., 2008) y típica de materiales en polvo que contienen óxidos de metales como el caso de los óxidos de hierro (Rouquerol et al., 1999). De igual forma se observa una histéresis tipo H3, la cual es característica de sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas (Ángel et al., 2003), que da lugar a poros no rígidos en forma de rendijas (Ángel et al., 2003; Ertl et al., 2008). No se evidenció ningún cambio generado en el sólido por la reacción de degradación, manteniéndose el área superficial y la capacidad de adsorción del material (Figura 3-5).

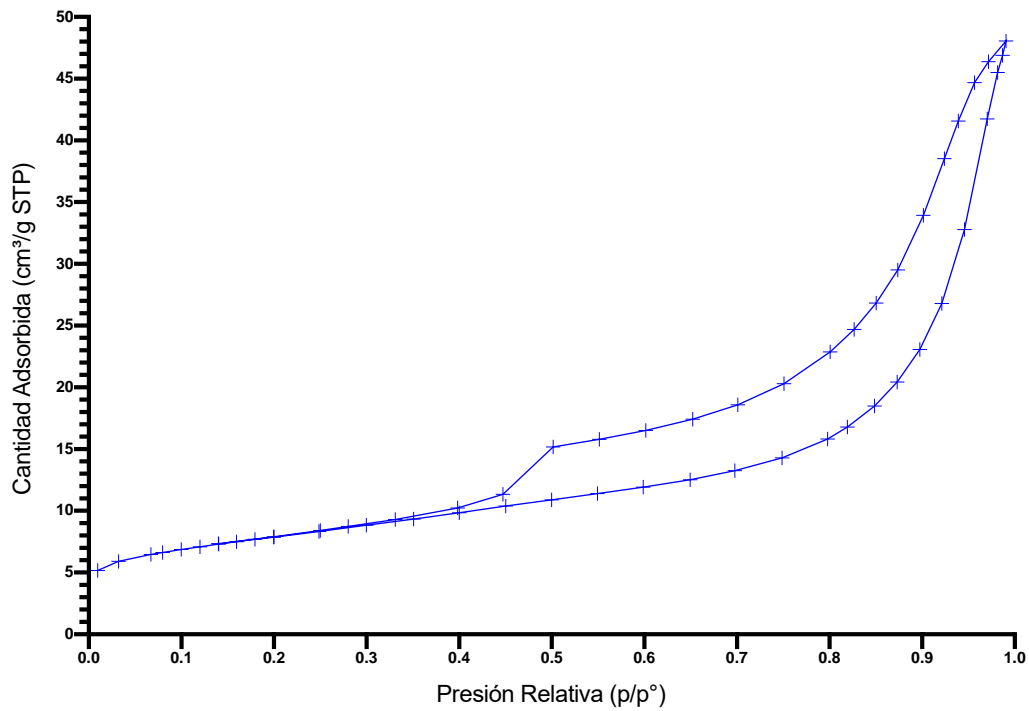


Figura 4-4: Isotherma de adsorción del material natural de hierro antes de reacción.

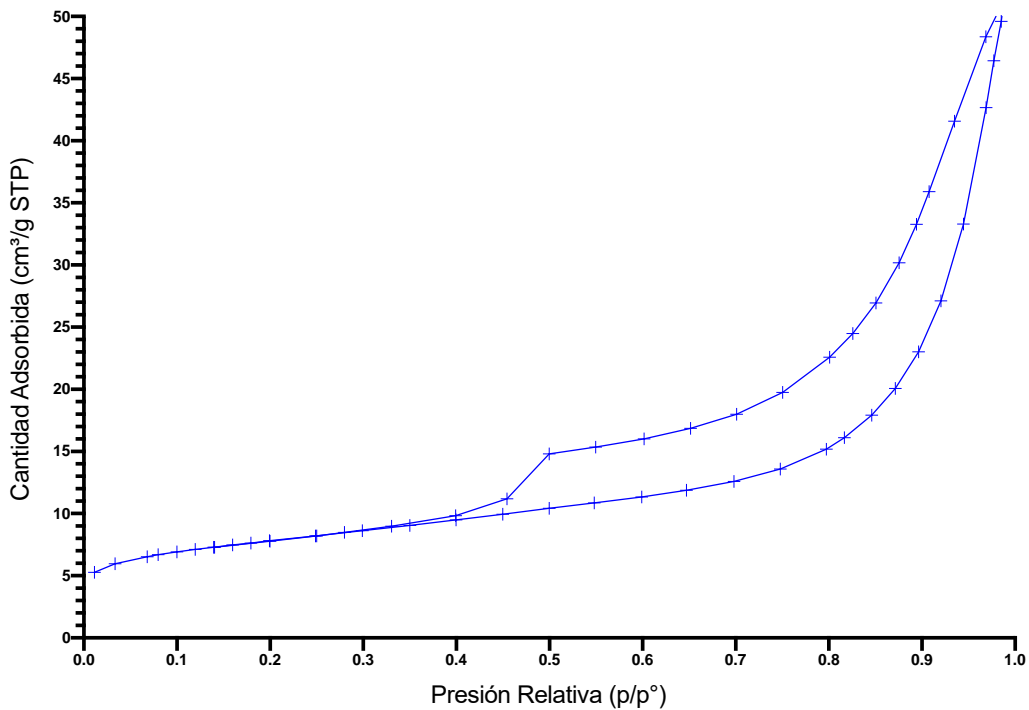


Figura 4-5: Isotherma de adsorción del material natural de hierro después de reacción.

4.1.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂)

En la Figura 3-5, se presenta el perfil de reducción del material de hierro trabajado. A pesar de la complejidad en su composición, se realizó una asignación de los eventos de reducción de acuerdo con reportes en la literatura y se presentan en la Tabla 4.

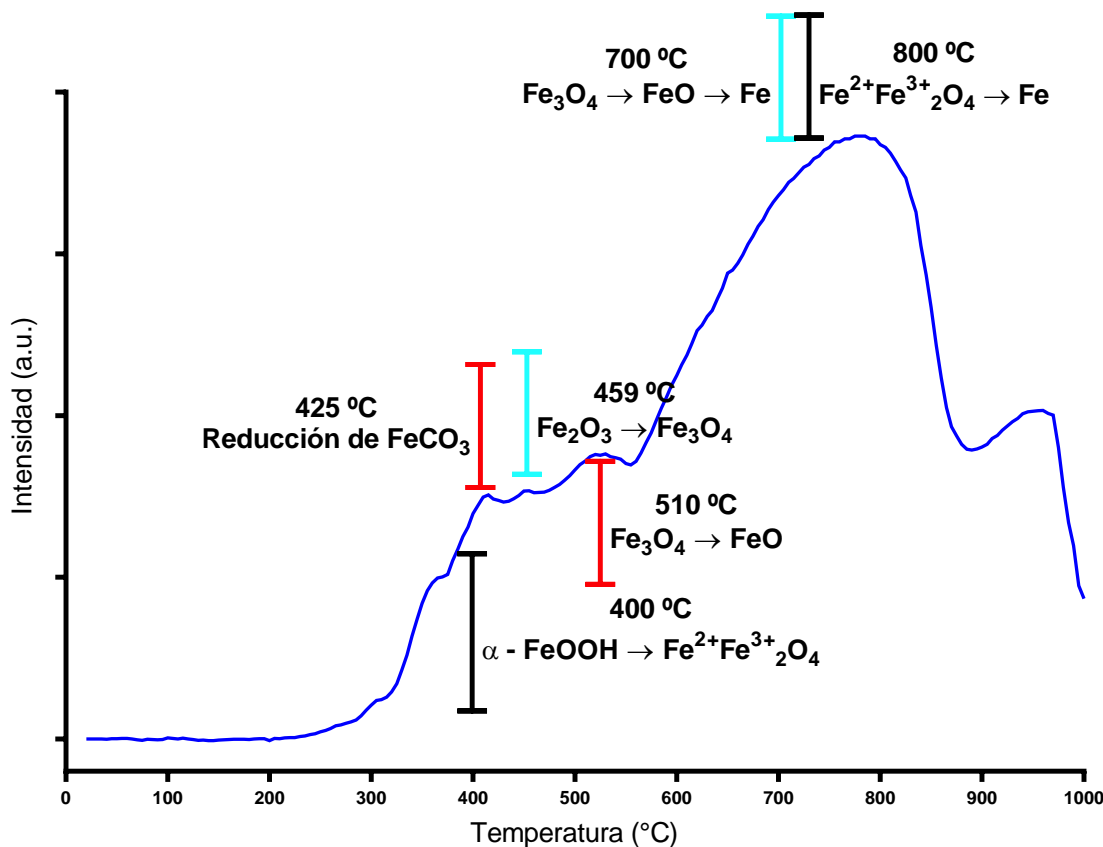


Figura 4-6: TPR – H₂ del material natural de hierro.

Tabla 4. Temperatura de reducción de las diferentes fases de hierro presentes en el material natural.

| Fase | Producto | Temperatura | Referencia |
|-------------------------|--|-------------|---------------------------|
| $\alpha - \text{FeOOH}$ | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ | 400 °C | (Guimaraes et al., 2009) |
| FeCO_3 | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ | 425 °C | (Hadjltaief et al., 2018) |

| | | | |
|---|--|--------|---|
| $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ | 459 °C | (Hadjltaief et al., 2018; Yao et al., 2022) |
| $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 / \text{FeCO}_3$ | FeO | 510 °C | (Hadjltaief et al., 2018) |
| $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 / \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | FeO y Fe^0 | 700 °C | (Hadjltaief et al., 2018; Yao et al., 2022) |
| $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 / \alpha - \text{FeOOH}$ | Fe^0 | 800 °C | (Guimaraes et al., 2009) |

4.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR de la Figura 3-6, muestran bandas de absorción a 530 y 520 cm^{-1} , debido a las vibraciones de los enlaces metal – oxígeno ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$). También, en $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ se observan bandas de absorción debidos al estiramiento de los enlaces $\text{Fe}^{2+/3+} - \text{O}^{2-}$ (Jaén & de Araque, 2014; Kashyap et al., 2022). Después de reacción se observa en el espectro IR, la aparición de enlaces correspondientes a la estructura de los colorantes, como las tensiones N-H, S-O, C-N y C=C y C-H de los anillos aromáticos, lo cual sugiere que la adsorción inicial que se da durante el tiempo de estabilización en la reacción (60 min),

corresponde posiblemente a una quimisorción de los colorantes sobre el material.

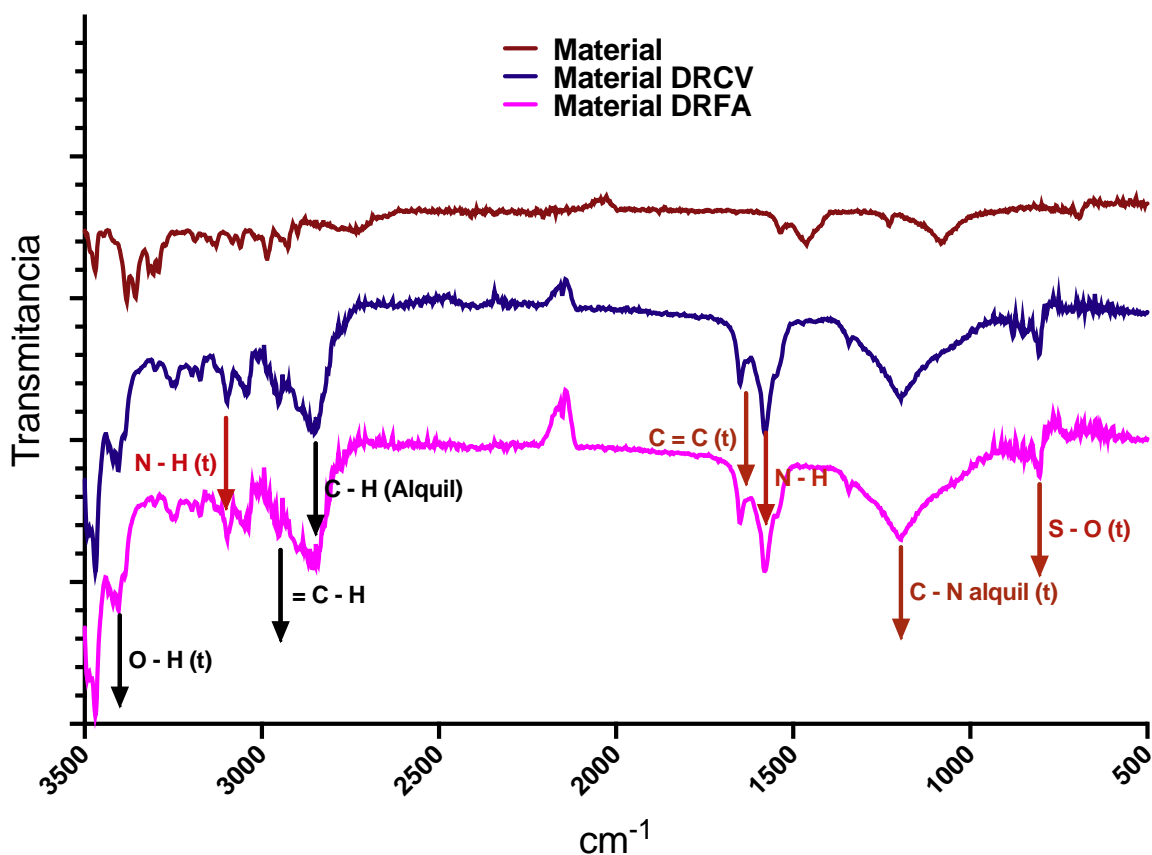


Figura 4-7: IR del material natural de hierro antes y después de reacción.

4.2 Evaluación de la actividad catalítica

En las Figuras 3-7 y 3-8 se observan los resultados asociados con la actividad catalítica del material en la degradación de FA y CV, a diferentes masas de catalizador. Se evidenció que, dentro de los parámetros experimentales estudiados, la masa adecuada para los dos casos es de 500 mg de material en 100 mL de solución con una concentración de 50 mg/L de contaminante.

Los datos obtenidos especialmente para Fucsina Ácida no siguen una tendencia de degradación que permita establecer un análisis inicial relacionado con la masa de catalizador. Esto puede deberse a varios factores como la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionado a la solución, que está en exceso respecto al contaminante (orden

de reacción) y si este es capaz de desplazar al contaminante de la superficie del catalizador luego del periodo de adsorción/estabilización (60 min), lo que sugiere una disminución de la actividad catalítica a bajas concentraciones de contaminante porque se da el fenómeno de adsorción del contaminante y luego el exceso de peróxido puede inhibir los radicales HO^\bullet generados en los tiempos iniciales de la reacción (Nosaka & Nosaka, 2017) (Fónagy et al., 2021). Por otro lado, para altas concentraciones del contaminante el fenómeno de adsorción del colorante, dificulta la adsorción del H_2O_2 , impidiendo la producción de los primeros radicales HO^\bullet , por la ruptura homolítica generada por el Fe^{2+} (Ec. 8), esto se comprueba con los blancos de reacción en los cuales se observa una disminución de la banda de adsorción característica de los colorantes, más no la aparición de nuevas bandas a diferentes longitudes de onda, cuando el catalizador se lleva a reacción en ausencia de H_2O_2 .

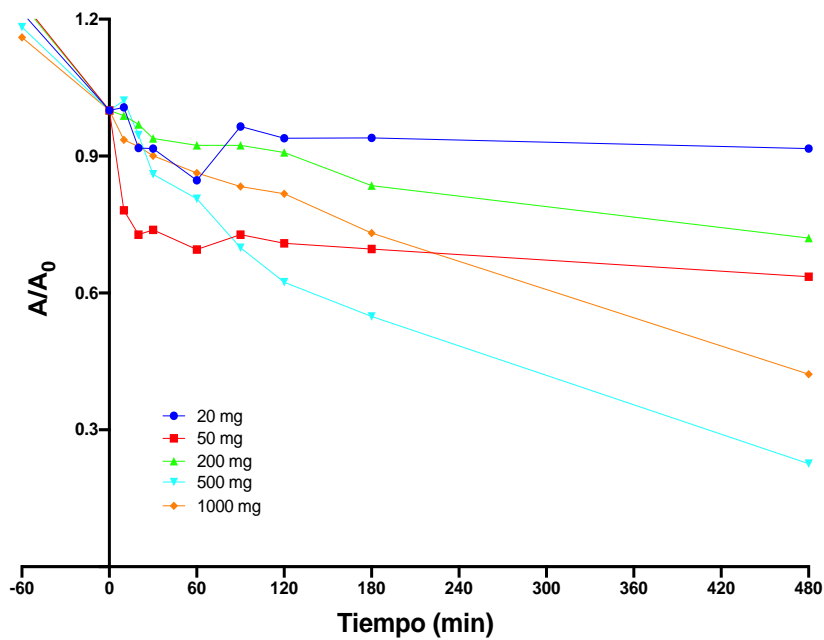


Figura 4-8: Remoción de FA a diferentes masas de catalizador. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; masa de catalizador: 20, 50, 200, 500 y 1000 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

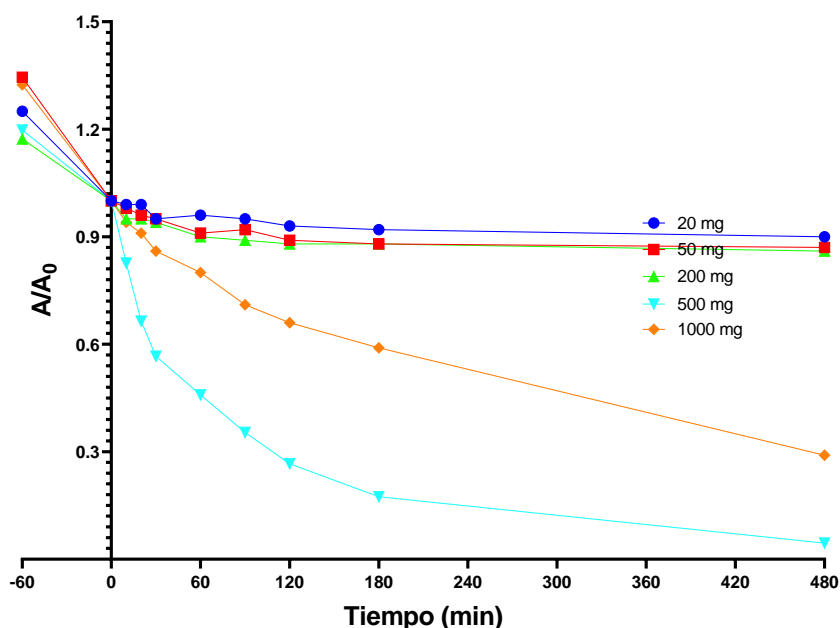


Figura 4-9: Remoción de CV a diferentes masas de catalizador. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; masa de catalizador: 20, 50, 200, 500 y 1000 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

La evaluación a diferentes concentraciones de contaminante con la masa de material fija (500 mg), reveló que la mayor remoción del colorante se da cuando la concentración es 50 mg/L (Figuras 3-9 y 3-10). Al realizar réplicas de las reacciones a las mismas condiciones de reacción utilizando 50 mg/L de colorante, se encuentra que estas son replicables y la desviación obtenida menor al 3%, alcanzando el 90% de remoción para CV y 80% para FA en un periodo de 8 horas. Se observó, además, que la remoción no supera el 40% en los dos casos antes de la primera hora, esta degradación se puede explicar por los iones Fe (II) en las fases de hierro del material disponibles al iniciar la reacción. La actividad se mantiene de manera constante, entre la hora 1 y 3 de reacción para CV, y aumenta de manera considerable entre la hora 2 y 3 para FA, lo cual se debe probablemente a la regeneración de las especies activas de hierro Fe (II) (Ec. 6) (Ramos et al., 2021; M. Zhang et al., 2019) o a la producción de Fe(II) a partir del Fe (III) presente en el material por su prolongada exposición a H_2O_2 (Ec. 6) (Augusto et al., 2018; Ramos et al., 2021; M. Zhang et al., 2019).

Ec. 6. Regeneración de Fe^{2+} , especie activa para la reacción Fenton

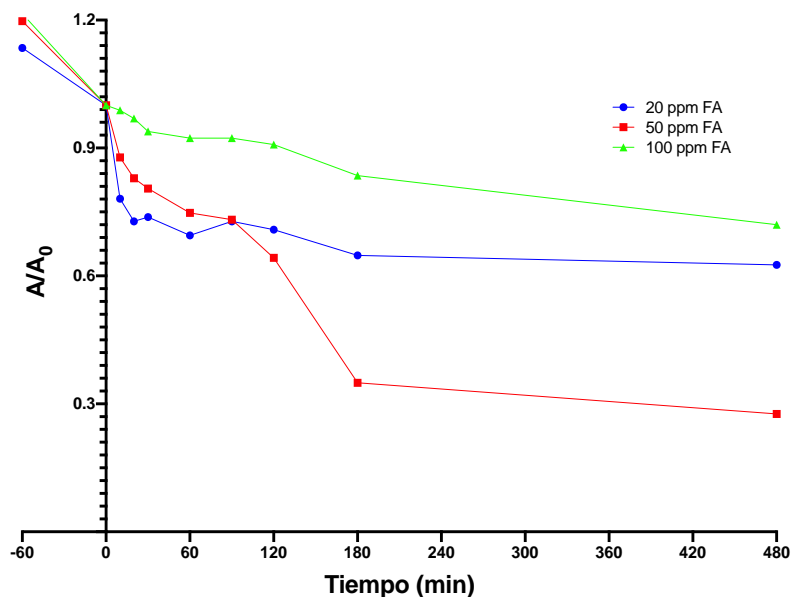


Figura 4-10: Remoción de FA a diferentes concentraciones. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 100, 50 y 20 mg/L.

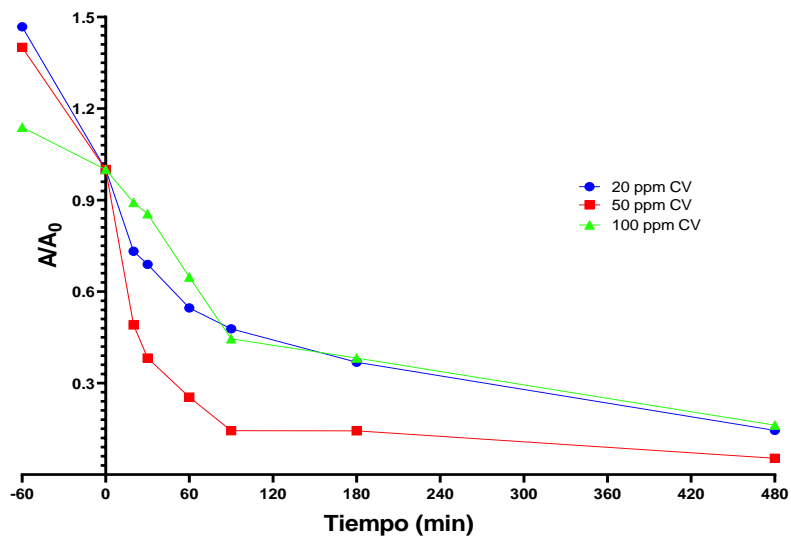


Figura 4-11: Remoción de CV a diferentes concentraciones. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 100, 50 y 20 mg/L.

4.2.1 Análisis Espectrofotométricos UV-Vis

El objetivo de llevar un compuesto orgánico contaminante para ser tratado por reacción Fenton en un medio acuoso es lograr la formación de especies oxidadas que tengan un menor impacto ambiental o lograr la mineralización completa (producción de CO₂ y H₂O) (Zhu et al., 2019). En este sentido, se evaluaron los espectros UV-visible de FA y CV (Figuras 3-11 y 3-12) de la reacción realizada a las mejores condiciones obtenidas (H₂O₂: [0.0416 M], 80 µL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; concentración de contaminante: 50 mg/L). Es posible observar en ellas que a medida que se reducen las bandas de absorción correspondientes a los colorantes (590 nm para CV y 546 nm para FA), se empieza a observar la aparición de bandas asociadas a productos de degradación (Ec. 7) en 380 nm para CV y 330 nm y 252 nm para FA, estos posibles productos de degradación se generan gracias a la presencia de las especies reactivas HO• presentes en solución por la oxidación del hierro (Ec. 8) a partir de H₂O₂ (Bello et al., 2019).

Ec. 7. Reacción de oxidación de materia orgánica



Ec. 8. Reacción de generación de radical •HO por oxidación de hierro



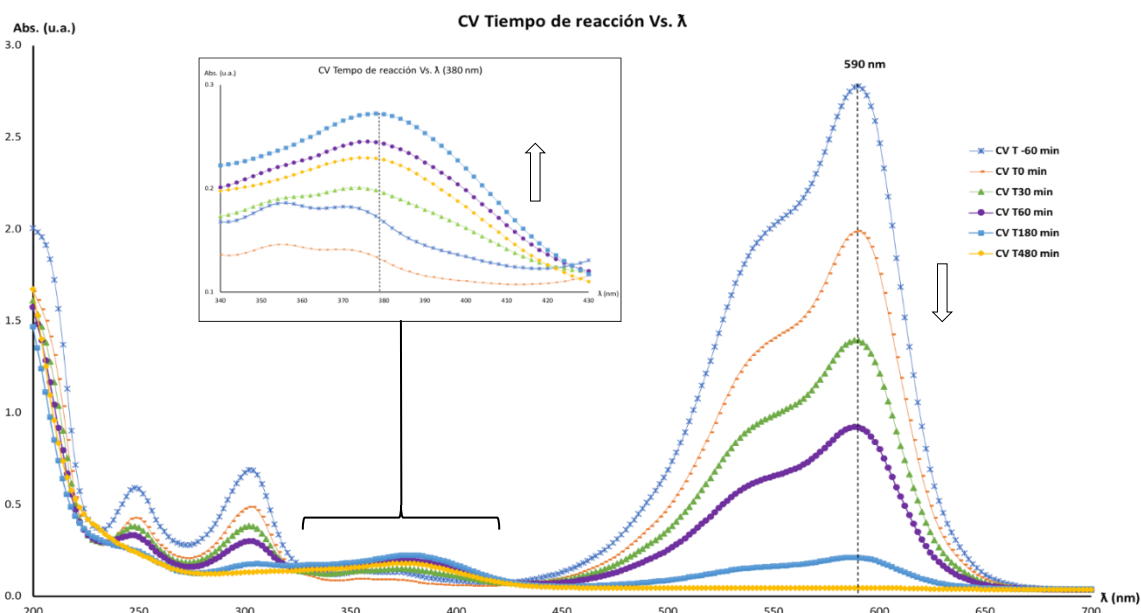


Figura 4-12: Espectros a diferentes tiempos de reacción con CV. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; concentración de contaminante: 50 mg/L

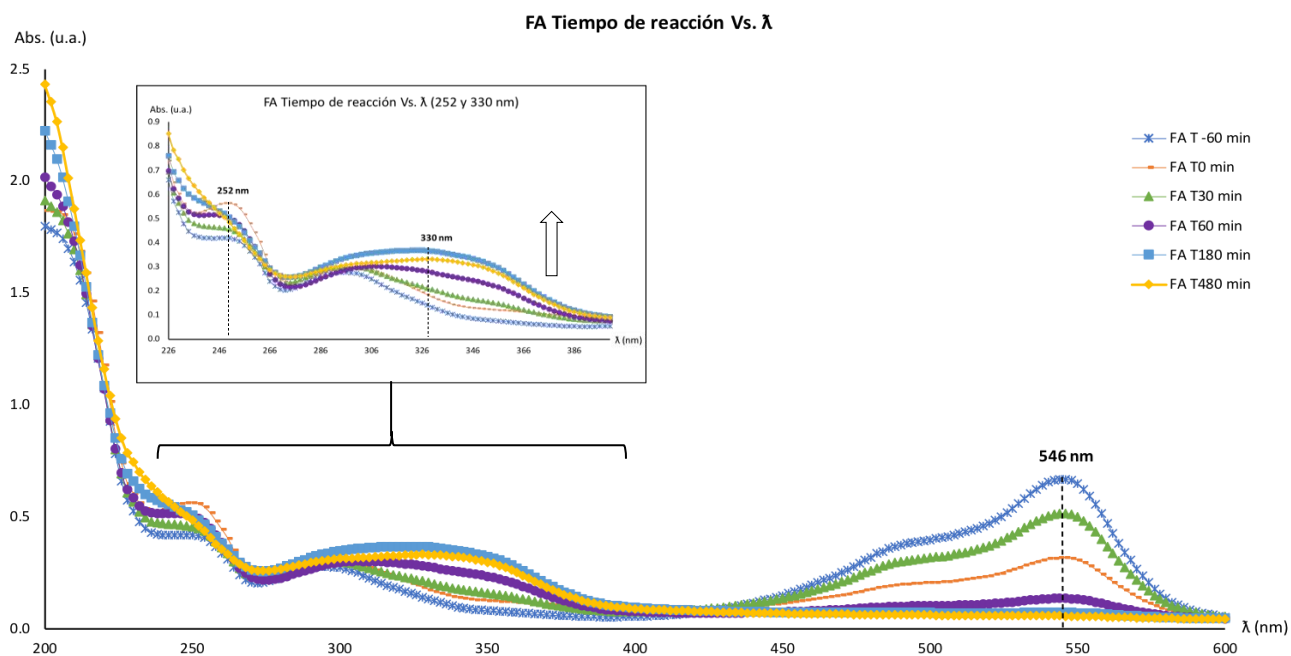


Figura 4-13: Espectros a diferentes tiempos de reacción con FA. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; concentración de contaminante: 50 mg/L

4.2.2 Cinética de las reacciones

Es importante encontrar el orden de reacción para definir la ecuación de velocidad, este factor es posible obtenerlo de manera experimental al realizar mediciones de concentración del reactivo de interés en el transcurso del tiempo. La remoción de colorantes mediante procesos Adsorción/Oxidación comúnmente se ajustan a una cinética de pseudo primer orden (Kassem et al., 2021; Saini & Dey, 2022; Saravan et al., 2020). A continuación, se presentará el análisis para cada uno de los colorantes estudiados.

- **Cristal Violeta**

Los datos experimentales para este caso particular se ajustaron a la ecuación de segundo orden (Figura 3-13). De allí podemos concluir que la reacción para la degradación de CV depende de la cantidad de peróxido adicionado en la reacción, el cual no se encontraba en exceso en las mejores condiciones de reacción.

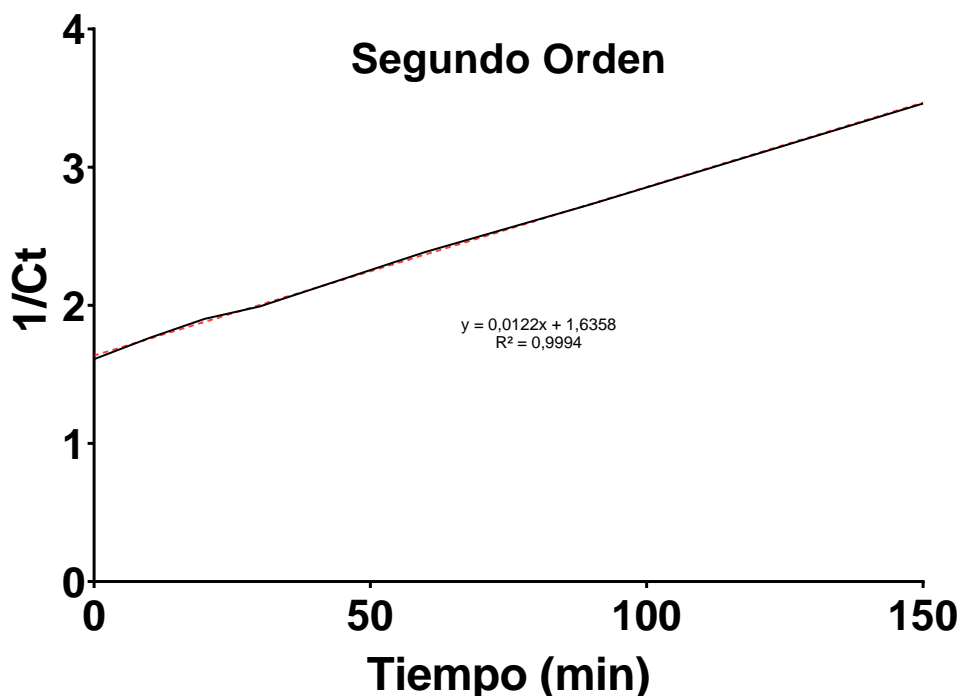


Figura 4-14. Orden de reacción para remoción de cristal violeta

- **Fucsina Ácida**

Por otro lado, la Fucsina Ácida, se ajusta al modelo cinético de pseudo-primer orden propuesto para los fenómenos catalíticos que implican adsorción/oxidación, lo cual permite concluir que la reacción no depende de la cantidad de peróxido adicionado, el cual se encuentra en exceso en las mejores condiciones de reacción.

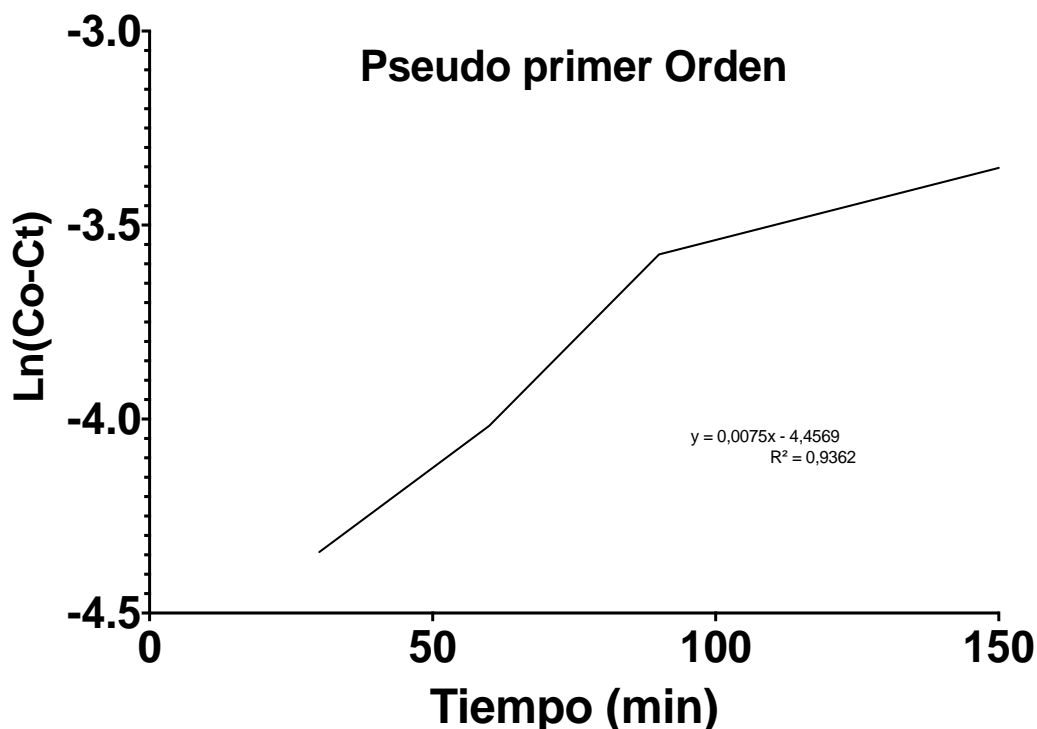


Figura 4-15. Orden de reacción para remoción de Fucsina Ácida

4.2.3 Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC)

Para determinar si la oxidación de los colorantes se da por la mineralización a partir de la producción de radicales durante la reacción Fenton, se determinó el TOC para evaluar la reducción de este parámetro a medida que avanza la reacción (Figura 3-15). Sin embargo, como se puede observar en los resultados obtenidos, la disminución del TOC, muestra que la mineralización de los contaminantes no alcanza el mismo porcentaje de degradación que los colorantes al tiempo final de reacción (480 min) obteniéndose para FA una disminución del 64% y para CV 66%, lo cual se debe a que las moléculas intermedias

formadas por los procesos oxidativos si bien contribuyen al proceso de degradación de los colorantes, son más resistentes al proceso de mineralización, como sucede con otras moléculas orgánicas sometidas al mismo proceso Fenton (Nguyen et al., 2022; Nie et al., 2022; Testolin et al., 2020).

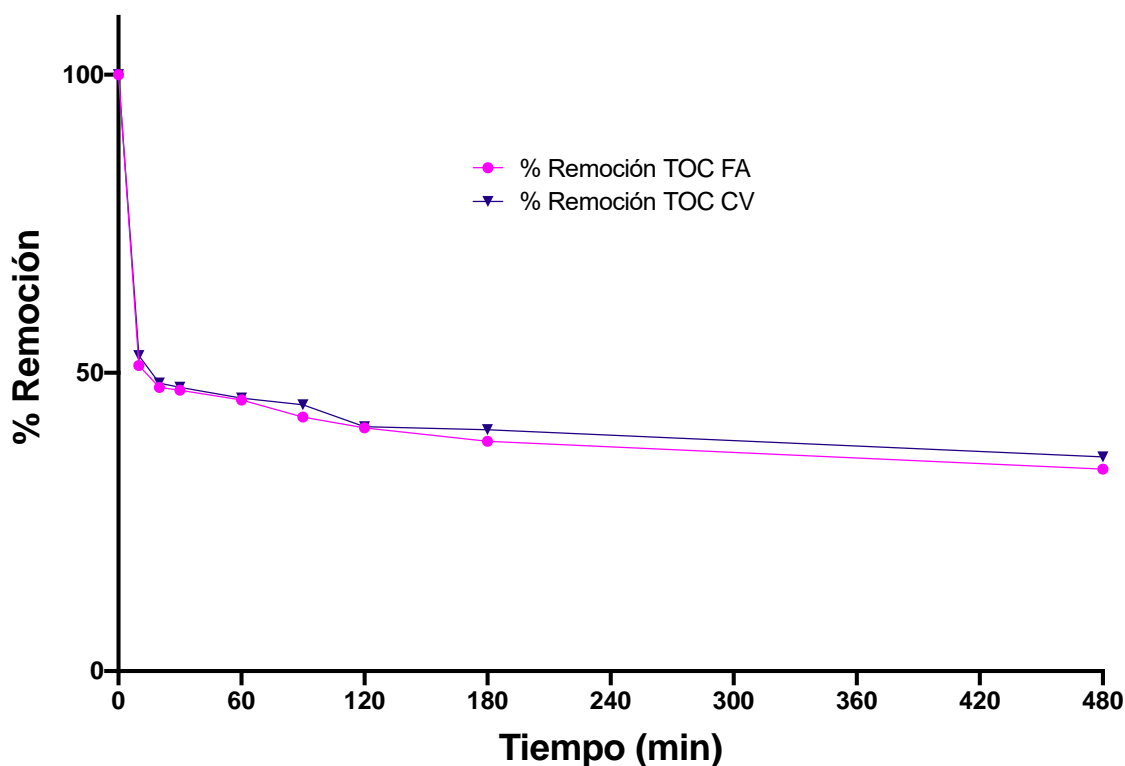


Figura 4-16. Remoción de TOC en reacción con FA y CV a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

Por otro lado, el hierro lixiviado en la solución final fue de 6 mg/L, lo que sugiere que la reacción está sucediendo fundamentalmente en fase manera heterogénea, lo cual puede deberse a la estabilidad química de las fases de hierro presentes en la estructura (Augusto et al., 2018), la cual persiste incluso con los reusos del material en reacción.

4.2.4 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) y Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometría de Masas (HPLC – MS)

Para la identificación de estas especies que absorben en las longitudes del UV y que aumentan con tiempo de reacción se llevaron a cabo análisis cromatográficos por HPLC, donde se observa el surgimiento de bandas en diferentes tiempos de retención, cuando se compara el cromatograma del tiempo 0 min y el tiempo 480 min para CV y FA (Figura 3-16 y 3-17), estos compuestos eluyen en tiempos de retención diferentes a los registrados para CV y FA (15.45 min y 6.35 min respectivamente), lo cual sugiere que su estructura es diferente a la de los colorantes.

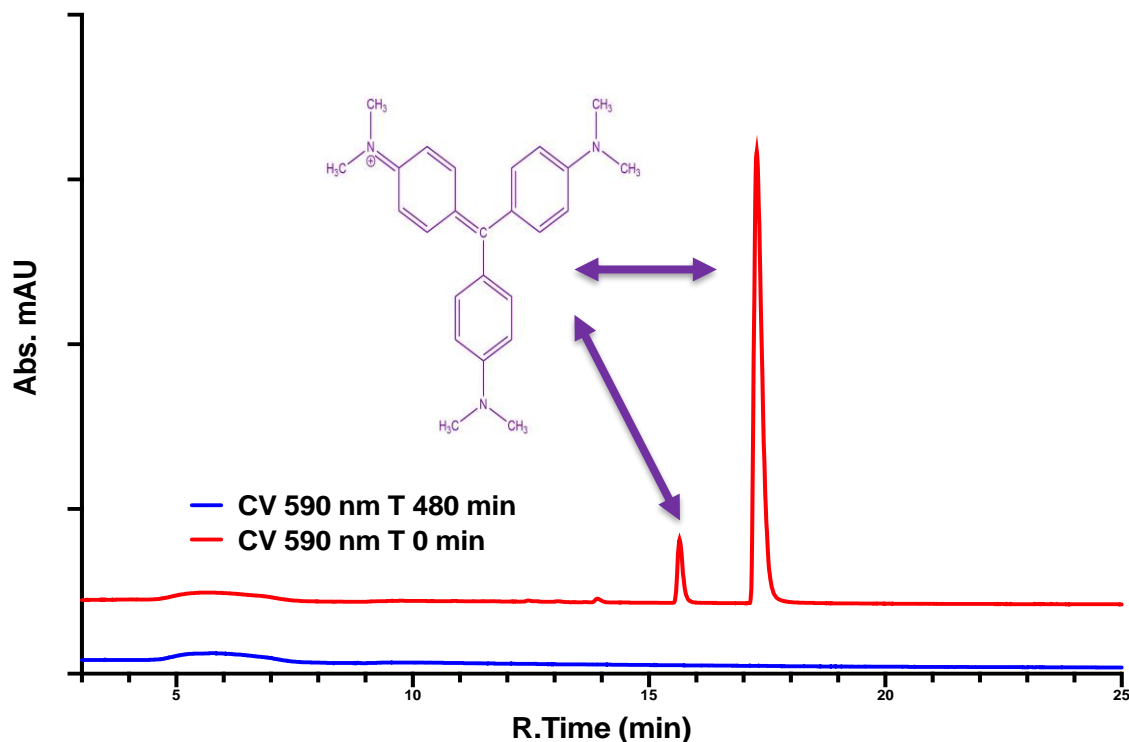


Figura 4-17: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con CV.

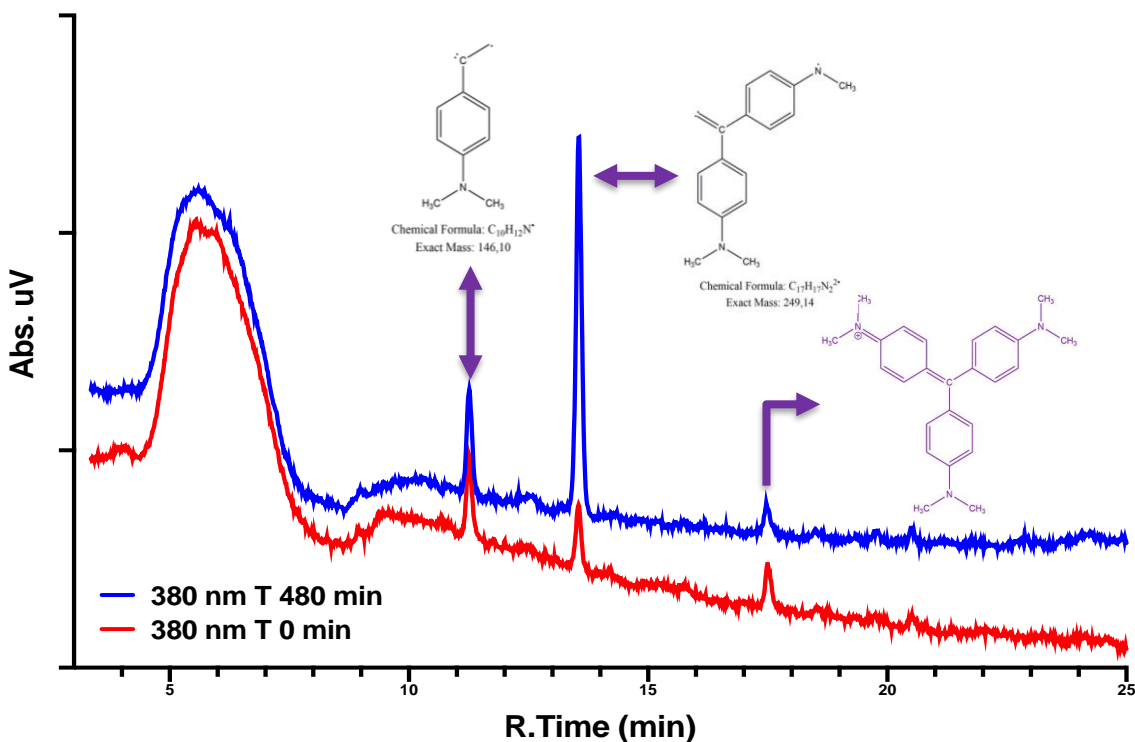


Figura 4-18: Cromatogramas de los diferentes productos observados para el colorante CV.

- **Cristal Violeta**

En el caso de los productos de degradación del Cristal Violeta, por el tiempo de retención y de acuerdo a la teoría de la modalidad de cromatografía (Fase Reversa), en donde los compuestos de mayor polaridad eluyen en los primeros tiempos de retención, puede concluirse que la reacción tiende no solo a la degradación por la pérdida de grupos funcionales como el grupo imino (Figura 3-18) o la ruptura y generación de estructuras intermedias (Gosetti et al., 2004), sino también a la formación de compuestos orgánicos más polares que el contaminante por la disociación debido al pH de la reacción, aproximadamente 6, teniendo en cuenta que el pKa de la molécula es de 9,4, lo cual está relacionado directamente con los tiempos de elución de los productos (Quattrocchi et al., 1992) y los resultados obtenidos por TOC, sin embargo, la reducción incompleta del TOC, confirma también que no necesariamente la disminución del color o la desaparición de la

banda característica del colorante, indican que la oxidación o degradación se esté dando como lo sugiere la reacción global del Proceso Fenton.

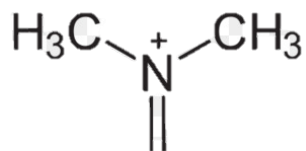


Figura 4-19: Grupo imino CV

- **Fucsina Ácida**

Para la Fucsina Ácida si bien los resultados de TOC y la desaparición de las bandas características del colorante sugieren el mismo análisis que para Cristal Violeta en cuanto a la relación entre la oxidación y la disminución del color, los subproductos generados, tienen un comportamiento ligeramente más apolar que el colorante lo cual se concluye por el tiempo de retención (Quattrocchi et al., 1992), y probablemente porque los productos de oxidación están relacionados la pérdida inicial de los grupos SO_3 , en medio ácido como lo es el medio de reacción ($\text{pH}=5$) (Gosetti et al., 2004) y los grupos NH_2 (Yao et al., 2022), que están como radicales en la estructura de la Fucsina Ácida.

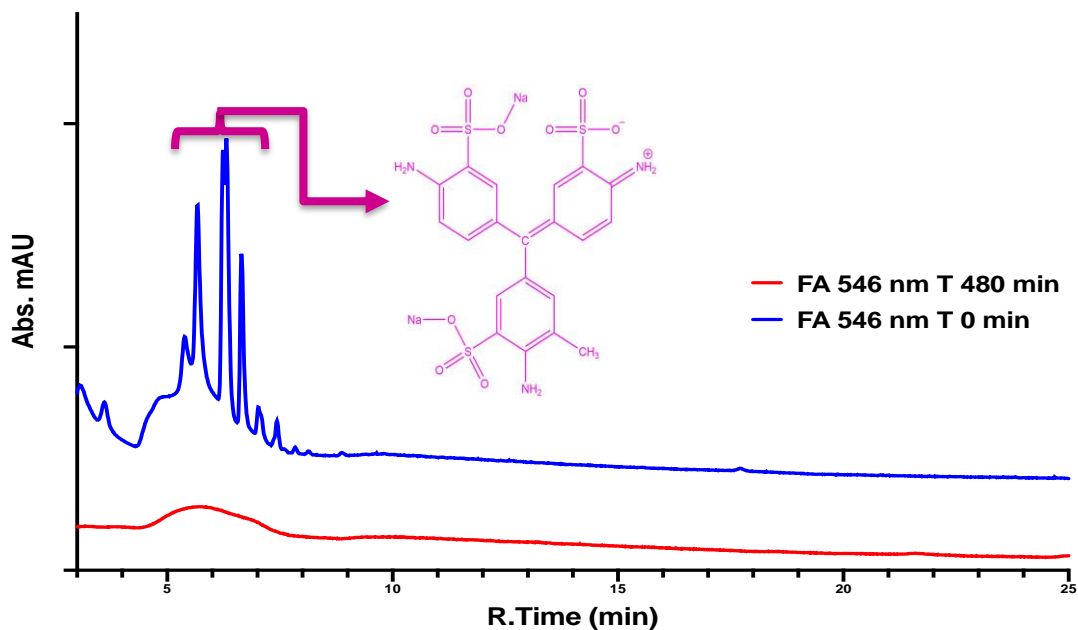


Figura 4-20: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA.

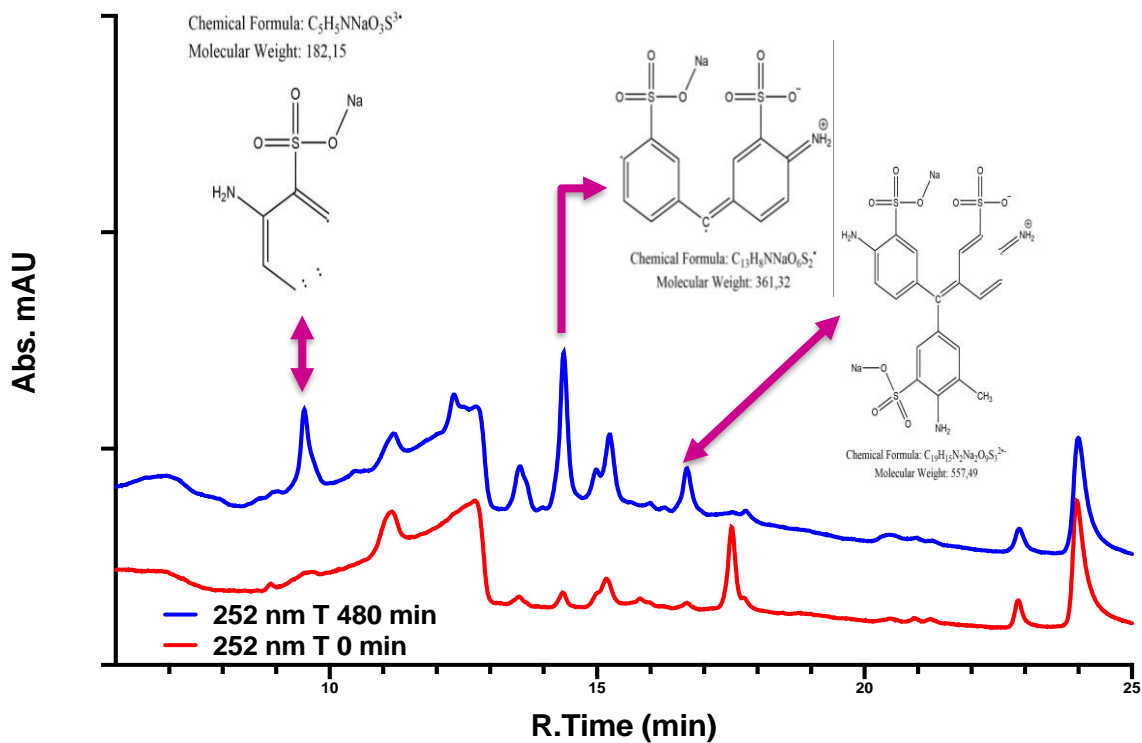


Figura 4-21: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA para subproductos a 252 nm.

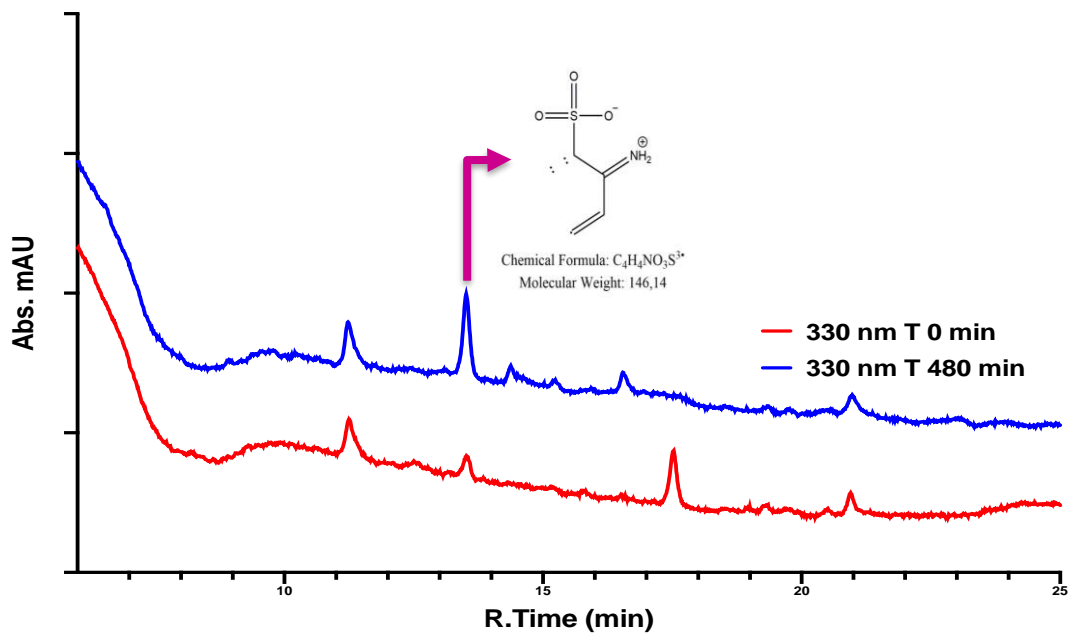


Figura 4-22: Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción con FA para subproductos a 330 nm

4.2.5 Evaluación de ciclos de reuso del material

En las Figuras 3-23 a 3-28 se presentan los resultados obtenidos para el reuso del material catalítico luego del primer ciclo de reacción. Se observa que, para ambos colorantes, el material es efectivo únicamente por un ciclo de reuso, en el cual los parámetros evaluados disminuyen de manera similar al primer uso del catalizador. Para el segundo ciclo, los parámetros permanecen casi que constantes durante el tiempo de reacción, lo cual puede atribuirse a la fijación de los colorantes sobre el material, como se observó previamente en los análisis de IR (Figura 3-6). La pérdida de catalizador está asociada directamente a la agitación y al burbujeo de aire al interior del reactor, haciendo que se disminuya el tamaño de partícula del material y se quedara adherido a las paredes de este y como consecuencia, que no pudiera ser completamente removido por lavados. Para solucionar esto, y como se mencionó anteriormente, en los ciclos de reuso se realizó la reacción conservando la proporción masa de catalizador/cantidad de contaminante. La pérdida por lixiviación de hierro se descartó por medición del metal en AAS en la solución final de reacción.

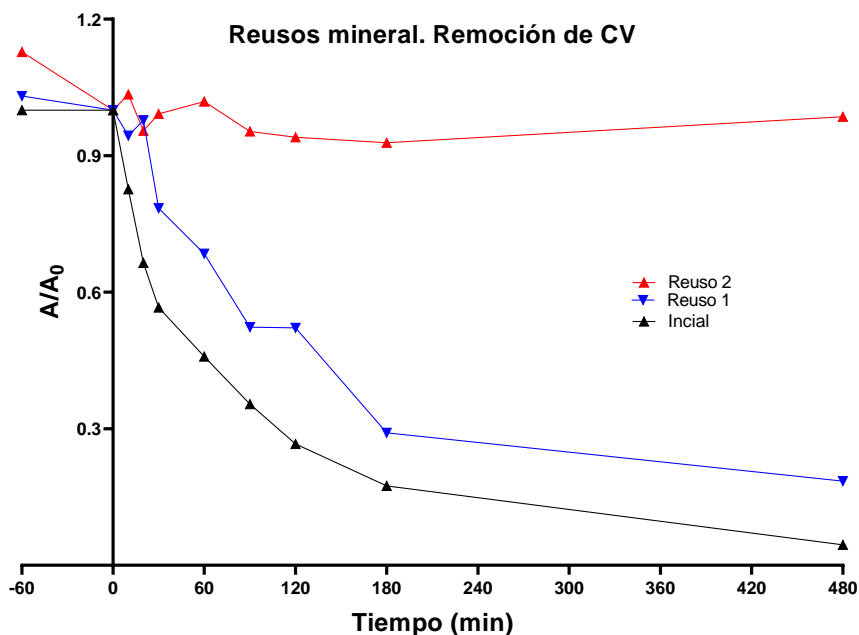


Figura 4-23: a) Remoción de CV. H₂O₂: [0.0416 M], 80 μL/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

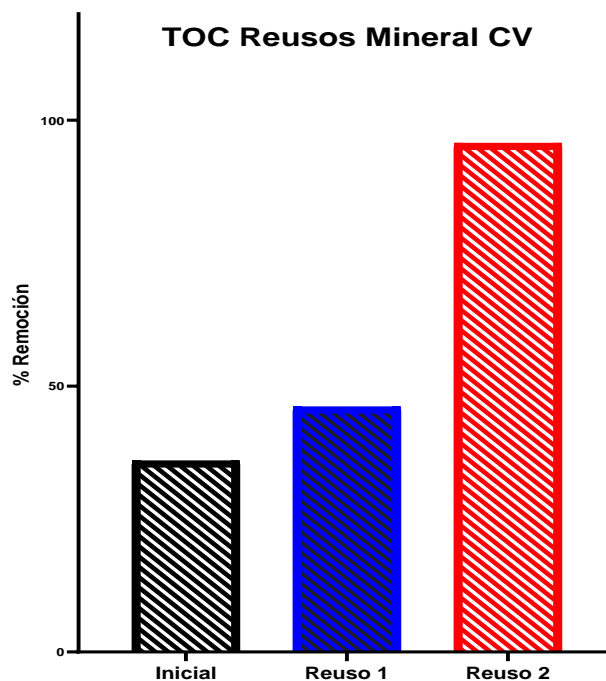


Figura 4-24: TOC reuso material en remoción CV a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 μ L/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

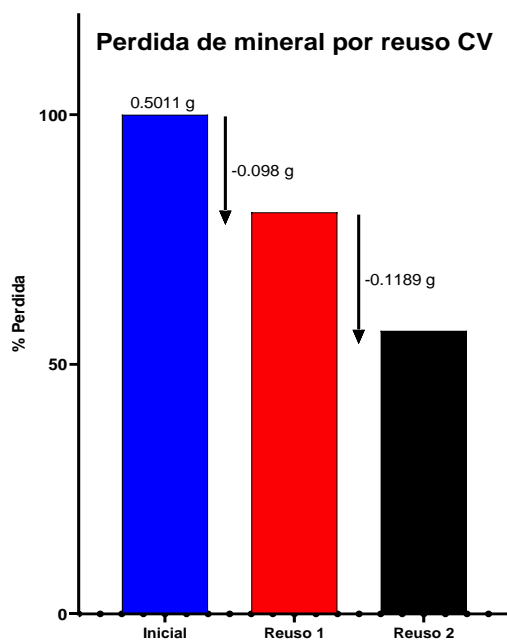


Figura 4-25: Pérdida de masa en reacción de reuso con CV a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 μ L/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

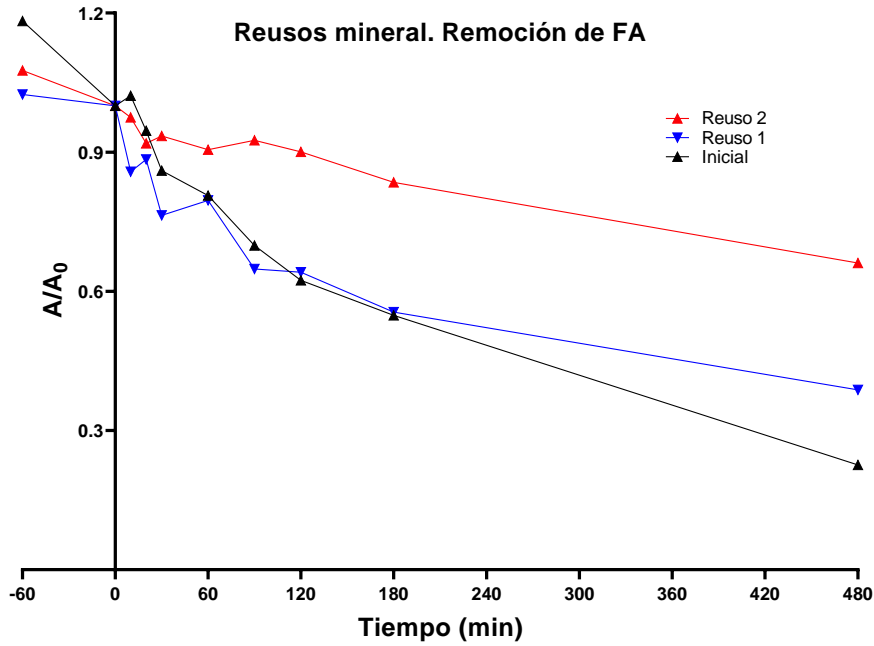


Figura 4-26: Remoción de FA a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

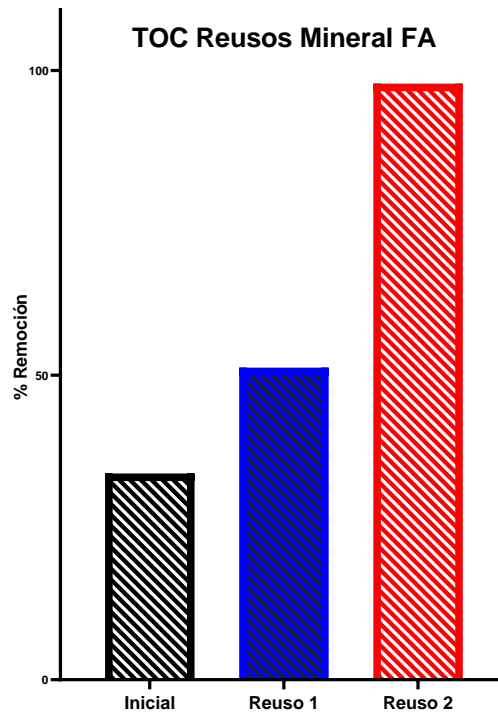


Figura 4-27: TOC en remoción de FA a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L

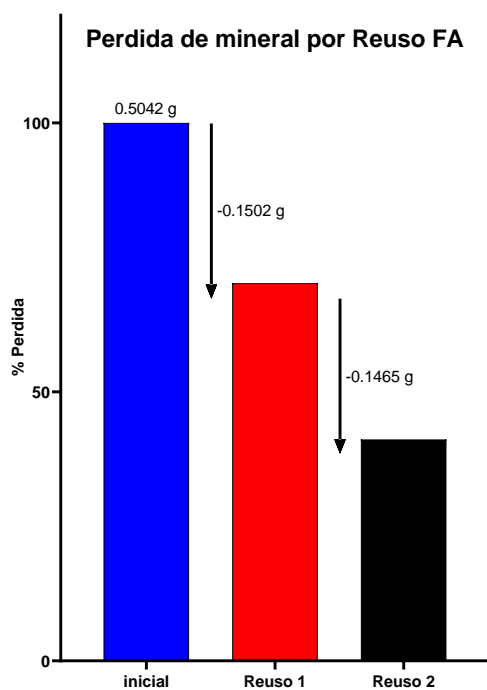


Figura 4-28: Pérdida de masa en reacción de reuso con FA a las mejores condiciones de reacción. H_2O_2 : [0.0416 M], 80 $\mu\text{L}/\text{min}$; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L

4.2.6 Inhibidores y posible ruta de degradación

Para la evaluación de los inhibidores y el planteamiento de la posible ruta de degradación se adicionaron moléculas que tienen mayor velocidad de reacción que el contaminante con las posibles especies radicalarias que teóricamente gobiernan el proceso de oxidación. Además, se determinó la remoción del colorante por la reducción del TOC y por la disminución de los picos característicos por HPLC y se comparó con los resultados obtenidos para las mejores condiciones de reacción.

De los datos obtenidos para los inhibidores, (Figuras 3-29 y 3-30) se puede deducir que la reacción de degradación se lleva a cabo principalmente por acción de los radicales HO^\bullet presentes en la superficie del catalizador, ya que la oxidación se reduce significativamente en presencia de alcohol isopropílico (IPA); el IPA tiene una alta velocidad de reacción con los radicales HO^\bullet adsorbidos en la superficie de los catalizadores y debido a la alta

cantidad adicionada en la reacción respecto al H_2O_2 (100x), este domina la reacción con los radicales HO^\bullet , incluso sobre el resto de reactantes que pueden interactuar con el radical, incluidos CV o FA o cualquier especie orgánica generada por la oxidación de los contaminantes (Hwang et al., 2010). En la reacción, esto se complementa con los datos obtenidos por TOC (Figuras 3-31 y 3-32) y por HPLC (Figuras 3-33 y 3-34), en donde se observa un valor elevado para el TOC y la presencia de los contaminantes por HPLC aun cuando la reacción se llevó hasta 480 min.

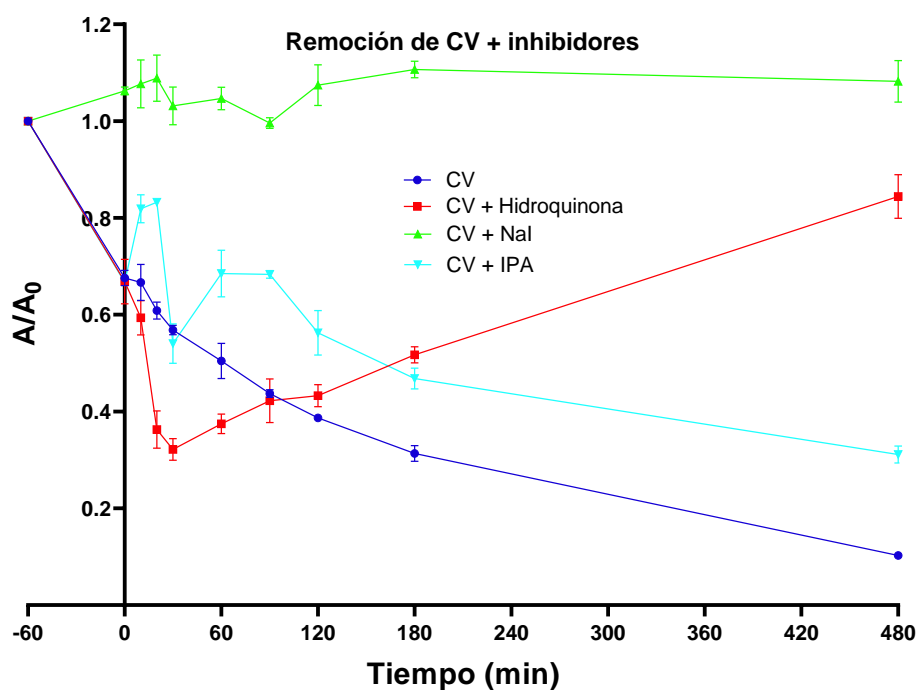


Figura 4-29: Remoción de CV evaluada por UV-VIS con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción.

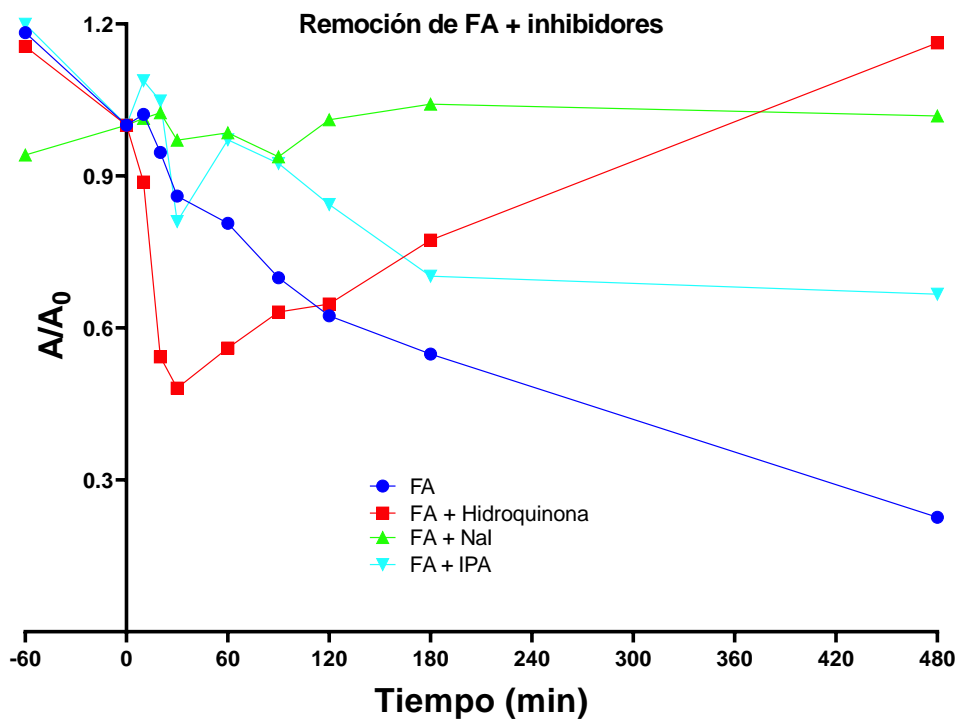


Figura 4-30: Remoción de FA evaluada por UV-VIS con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción.

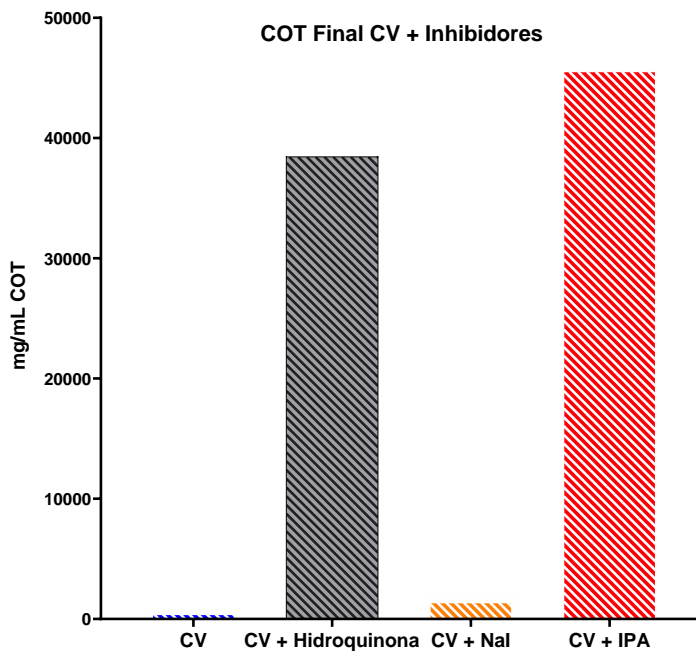


Figura 4-31: TOC con adición de inhibidores de ROS en solución de CV a las mejores condiciones de reacción.

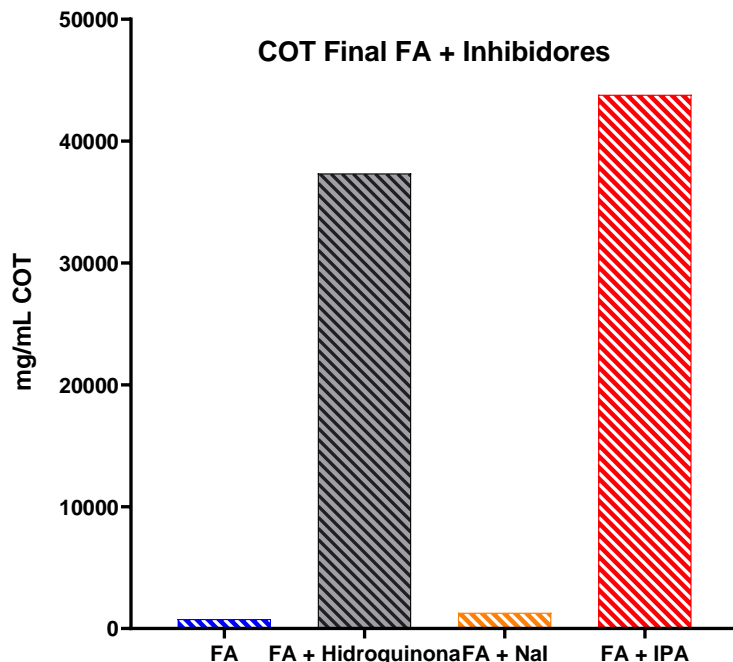


Figura 4-32: TOC con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción.

Se puede considerar que el radical anión superóxido no interviene en la reacción de oxidación de los contaminantes ya que se observa en los resultados de HPLC, la desaparición casi completa de los picos de los colorantes. Cabe recordar que el valor de la constante de reacción del radical anión superóxido con la hidroquinona es cercano a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Nosaka & Nosaka, 2017), lo cual indica que si los radicales anión superóxido estuvieran en alta proporción, esta debió ser la reacción predominante (Fónagy et al., 2021) disminuyendo la presencia de la hidroquinona. Además, el rápido descenso en la absorción de los colorantes en los primeros tiempos de reacción se debe a que la hidroquinona se suele usar como promotor de radicales libres en algunas reacciones, junto con el H_2O_2 (Kim & Ihm, 2011), los cuales pueden atacar las estructuras de los colorantes, generando la oxidación y disminución de los picos correspondientes en los cromatogramas, más no la mineralización, de allí el alto valor de TOC al final de la reacción.

Por último, se descarta que la reacción de degradación se lleve a cabo por los radicales HO^\bullet en solución, ya que su presencia en la reacción no impide la disminución del TOC, ni la disminución de la absorción de los picos característicos en los cromatogramas para FA

y CV. La reacción entonces, se lleva a cabo en la superficie del catalizador donde se adsorben los colorantes y los radicales HO^\bullet de la superficie inmediatamente atacan la molécula retenida, iniciándose de esta manera la degradación por oxidación, lo cual concuerda con lo reportado previamente para la degradación de colorantes por Fenton heterogéneo con otro tipo de catalizadores (Carvalho & Carvalho, 2017; Fida et al., 2017; Guo et al., 2017; Khataee et al., 2017; Liu et al., 2017).

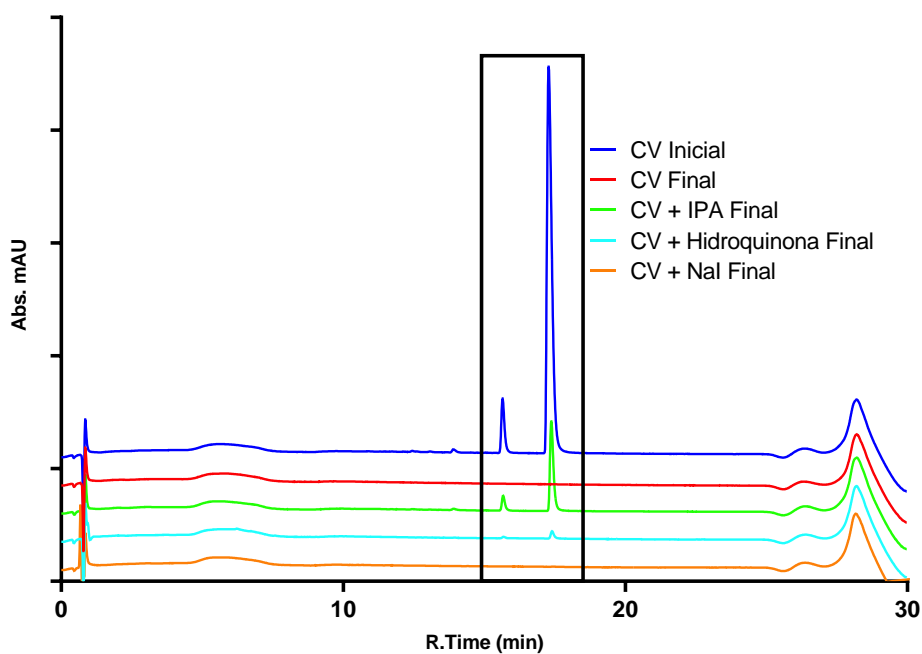


Figura 4-33: Remoción de CV HPLC con adición de inhibidores de ROS en solución de CV a las mejores condiciones de reacción.

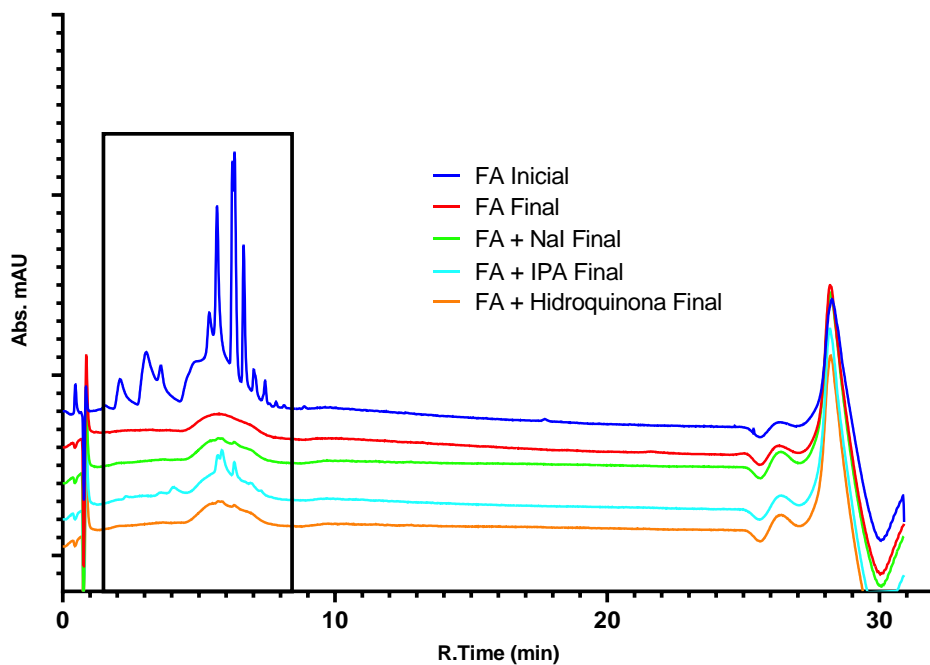


Figura 4-34: HPLC con adición de inhibidores de ROS en solución de FA a las mejores condiciones de reacción.

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

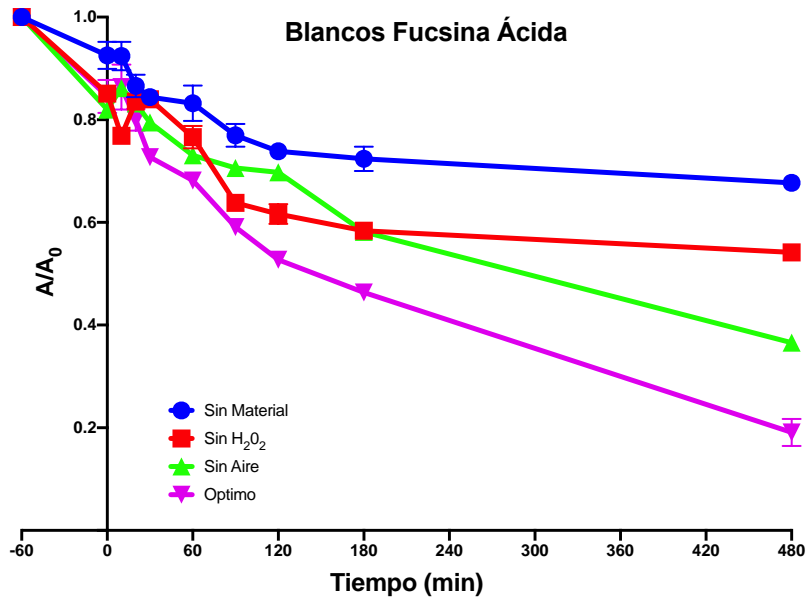
- 1) Se observó una remoción del 90% de CV y 80% de FA y una disminución en el TOC de 66 y 64% respectivamente, lo cual sugiere la mineralización de los contaminantes en un periodo de 8 h, en una relación 500 mg de catalizador por 100 mL de colorante a 50 mg/L.
- 2) Así mismo el material natural obtenido de acerías Paz del Rio, es eficiente para la degradación de cristal violeta y fucsina ácida por medio de la reacción Fenton heterogénea, sin necesidad de realizar un tratamiento previo que implique el uso de reactivos o calentamiento y permite trabajar a condiciones naturales durante la reacción, sin el uso de aditivos para el control de pH.
- 3) El catalizador se remueve fácilmente de la solución de reacción a través de filtración por gravedad y según lo observado en XRD y AAS, no hay cambios significativos en las fases presentes en el material, y la cantidad de hierro lixiviado en solución es poca, lo cual permitió reusar el catalizador al menos para un ciclo de reacción adicional obteniendo una remoción del 80% de CV y del 60% de FA, junto con una disminución del 54% y 49% en el TOC respectivamente.
- 4) La reacción se lleva a cabo a través de los radicales HO^\bullet adsorbidos en el catalizador, lo cual lo hace un catalizador adecuado para la reacción tipo Fenton heterogéneo, no solo por la capacidad de generar los radicales a partir de las fases de hierro presentes tales como hematita (Fe^{3+}), goethita ($\text{Fe}^{2+/3+}$) y siderita (Fe^{2+}) en presencia de H_2O_2 , sino también por la alta biodisponibilidad del recurso.
- 5) El material presenta una actividad catalítica similar a lo reportado por otros autores para catalizadores con fases de hierro, y es consistente al presentar el mismo mecanismo de reacción, una baja lixiviación y aunque no presenta los mismos niveles de mineralización, trabaja bien en un valor de pH (pH=7) que no es el convencional para la degradación de los dos colorantes a través de la reacción

Fenton , con la ventaja de no necesitar ningún tipo de pretratamiento, soporte o modificación, generando especies intermedias como se observó por HPLC y reducción de parámetros fisicoquímicos como color y TOC.

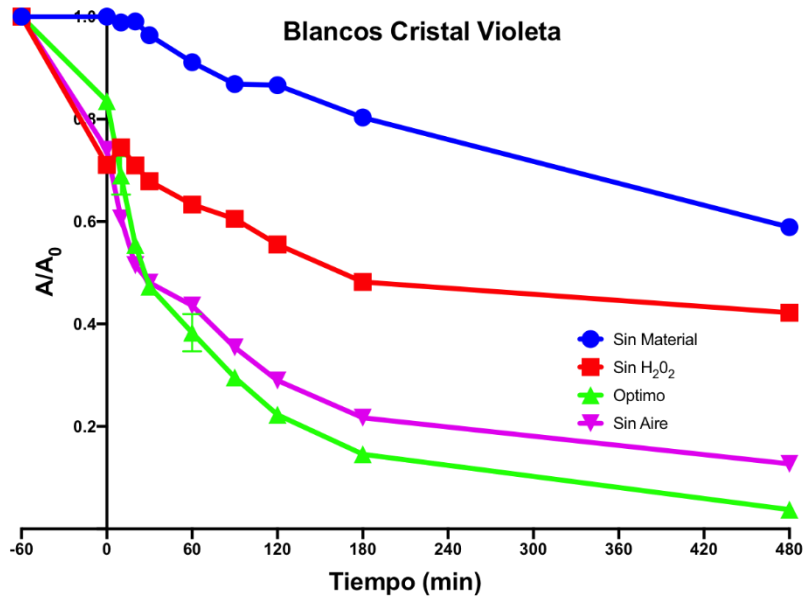
5.2 Recomendaciones

- 1) Con el único fin de lograr más ciclos de reuso del material como catalizador para la reacción, se sugiere encontrar métodos más eficientes para el burbujeo de la solución y la agitación de la reacción, así como lavados un poco más elaborados para remover los compuestos que saturan la superficie e impiden la generación de los radicales HO•.
- 2) Otra enfoque para aumentar los ciclos de reuso del material es el tratamiento por calcinación en atmósfera reductora de CH₄ o aglutinando y peletizando con otros aditivos como PET, silicona o alginatos.
- 3) Una vez optimizados los pasos anteriores se sugiere escalar el proceso para la remoción de colorantes y explorar la capacidad del material para catalizar las reacciones tipo Fenton heterogéneo con otros contaminantes emergentes.
- 4) A pesar de que la cantidad de hierro lixiviado no es suficiente para generar la reacción Fenton en modo homogéneo, la cantidad lixiviada en muchos casos puede estar por encima del límite máximo permitido en vertimiento, por lo cual se sugiere llevar a cabo un proceso de remoción del hierro en solución.

Anexo 1: Blancos de Reacción



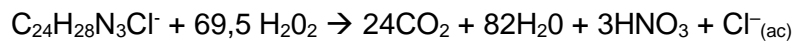
Condiciones de reacción: H₂O₂: [0.0416 M], 80 μ L/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.



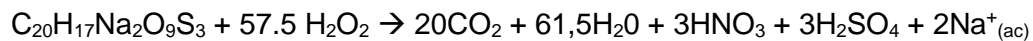
Condiciones de reacción: H₂O₂: [0.0416 M], 80 μ L/min; aire: 2mL/min; catalizador: 500 mg; masa de contaminante: 50 mg/L.

Anexo 2: Balanceo de la reacción de H₂O₂ con CV y FA

Para Cristal Violeta:



Para Fucsina Ácida:



Anexo 3: Resumen SICCAT 2021

XII Simposio Colombiano de Catálisis (SiCCat-XII)

“Oportunidades y Retos de la Catálisis en el Desarrollo de la Bioeconomía”

Bucaramanga, noviembre 29-30, 2021

Degradación de Cristal Violeta Presente en Aguas Residuales Usando un Mineral Natural Compuesto de Óxidos de Hierro como Catalizador

Degradation of Crystal Violet in Wastewater Using a Natural Mineral Composed of Iron Oxides as a Catalyst

Julián E. Contreras*^{a,b}, Gina Hincapié-Triviño^a, Alejandro Perez^b

a Grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Universidad Nacional de Colombia, Colombia

b Grupo de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM), Pontificia Universidad Javeriana, Colombia

* jecontrerasp@unal.edu.co

Key Words: Fenton process; Crystal Violet; Iron Ore; Advanced Oxidation Processes

1. Introduction

The rapid growth of the textile industry has led to the discharge of waste waters with high concentrations of dyes, which have negative effects on humans as they are carcinogenic and they contribute to eutrophication processes. Advanced Oxidation Processes (AOP's) among which is the Fenton process catalyzed with iron species, are seen as a promising alternative to mitigate the negative impacts caused by these pollutants. To valorize a natural mineral based on iron oxides from Paz del Río steelworks in the department of Boyacá, Colombia, this material was used as a catalyst in the Fenton process to degrade crystal violet (CV). Parameters such as catalyst load, pollutant concentration, pH variations and reaction time were evaluated, obtaining that the best operating conditions are: 500 mg of catalyst, 100 ppm of dye, natural pH, and 8 hours. Additionally, the catalyst was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to determine its physicochemical properties. An approximate 50% reduction in the pollutant load was observed after 2 hours.

2. Experimental

X-ray diffractograms were taken on a XRD 7000 MAXima (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, USA), using the powder technique from 10 to 80 2θ degrees, with a scanning speed of 2θ degrees /min, operating with Cu $K\alpha$ (1.5406 Å). SEM-EDX micrographs were taken on an EVO HD 15 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Germany) with a 10 kV accelerating potential, coupled to a X-Max 20 EDS analyzer (Oxford Instruments, Abingdon, UK) with a Silicon Drift Detector SSD. Finally, an SDT-Q600 (TA Instruments, Delaware, USA) was used to thermogravimetric analysis, with a ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 20°C to 870°C under N_2 . The reaction was carried out in a semi-batch reactor, adding 100 mL of dye solution (20, 50 and 100 ppm) and the catalyst load (250, 500 and 1000 mg), leaving it to stabilize for 60 minutes, after which H_2O_2 and air were added during the first 8 hours at constant values of $80 \mu\text{L}/\text{min}$ with a concentration of 0.0416 M and $2\text{mL}/\text{min}$ respectively. Samples were taken in the full range from -60 to 480 min.

3. Results and discussion

XRD analysis (Figure not shown) leads to conclude that the predominant phases are hematite, magnetite, and goethite, with no changes in composition before and after reaction. By SEM - EDX it was found that the composition of the mineral is mostly iron (56%), oxygen (28%), which is consistent with XRD. In TGA, up to 300°C , weight loss is related to moisture and surface hydroxyl groups. Between $300\text{--}600^\circ\text{C}$ about 8 wt.% mass loss corresponding to CO_2 leaving the material, which is probably found forming weakly adsorbed carbonate groups. The total weight loss was about 11 wt.%.

Catalyst load was analyzed by keeping the pollutant concentration fixed at 50 mg/L (Figure 1(a)). It was observed that there were no significant differences among the analyzed catalyst loads, being 500 mg the one that present a slight greater degradation reaching an 80% of dye removal, therefore, the rest of the experiments were performed under these conditions. On the other hand, the reaction was carried out keeping the mineral load fixed at 500 mg and varying the dye concentration at 20, 50 and 100 ppm (Figure 1(b)). It can be observed that a higher percentage of removal (95%) was obtained at 100 ppm of contaminant. The reaction was also evaluated under controlled and uncontrolled pH conditions, with no variations in the results. Probably, a higher dye concentration lead to the formation of a higher quantity of organic radicals ($\bullet\text{R}$), formed from the pollutant and its fragments, which can generate a chain reaction that contribute to the oxidation and remotion of CV.

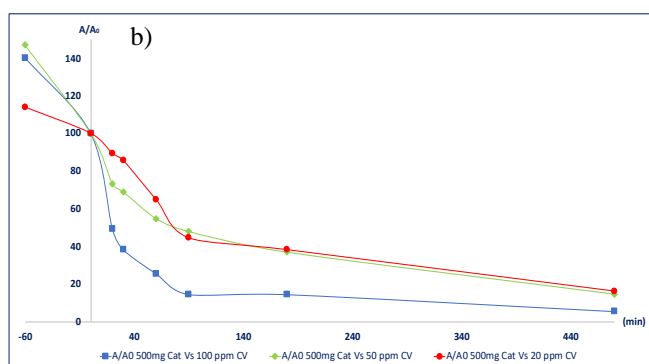
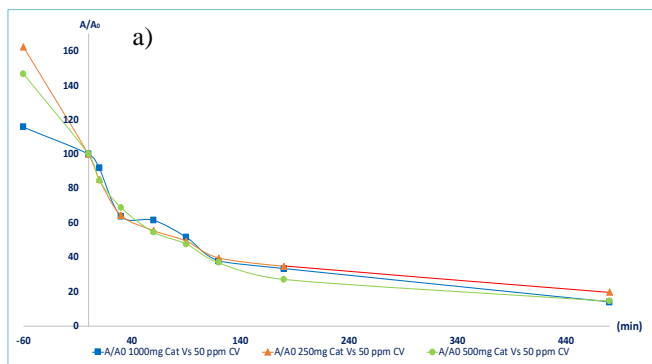


Fig. 1(a). CV removal, varying the catalyst loading and keeping the dye concentration constant (50 ppm).

Fig. 1(b). CV removal, varying the contaminant loading and keeping the catalyst loading constant (500 mg)

4. Conclusions

A 95% removal of CV was observed in a period of 8h, using 500 mg of catalyst load and a dye concentration of 100 ppm. Also, the natural mineral obtained from Paz del Río steelworks is efficient for the degradation of crystal violet by Fenton reaction, without any extensive treatment of the mineral before reaction. Moreover, the catalyst is easily removed from the reaction solution through paper filtration, which is convenient in terms of scaling up the process as this implies lower operating costs.

References

- [1] C.N.C. Hitam, A.A. Jalil, A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants, *J. Environ. Manage.* 258 (2020).
- [2] A. Rodríguez Fernández-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, J.M. Sanz García, *Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales*, Citme. (2006) 6,8. 13, 30, 34.
- [3] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá through the project with code Hermes 48249 and by Pontificia Universidad Javeriana through the project with ID 20080.

Anexo 4: Certificado de participación SICCAT 2021



XII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS
Noviembre 29 y 30 de 2021

OTORGA EL PRESENTE CERTIFICADO AL
PÓSTER

**DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES
USANDO UN MINERAL NATURAL COMPUESTO DE ÓXIDOS DE HIERRO COMO
CATALIZADOR**

De los autores: Julián E. Contreras, Gina Hincapié-Triviño y Alejandro Pérez.


VÍCTOR BALDOVINO MEDRANO
Presidente Sociedad Colombiana de
Catálisis



FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA
Presidente comité académico del XII
Simposio Colombiano de Catálisis

Anexo 5: Resumen 5th Iberoamerican Conference On Advanced Oxidation Technologies (CIPOA), Peru 2022

Natural iron catalyst for the degradation of crystal violet in simulated wastewater via heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes

POSTER
Ph.D. Student: N
Journal: YES

R.M. Linares¹, J.E. Contreras^{1,2}, G. Hincapié-Triviño¹. (1) Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 # 26-85, Bogotá D.C., Colombia, ghincapie@unal.edu.co. (2) Pontificia Universidad Javeriana, Colombia, Carrera 7 # 43-82, Bogotá D.C., Colombia



In this work, a green Fenton and photo-Fenton process for the degradation of crystal violet (CV) is proposed, using an iron natural mineral as catalyst. The experiments were carried out by varying H_2O_2 concentration (0.05 to 0.30 M), catalyst load (1 g/L and 5 g/L) and dye concentration (10 ppm and 50 ppm). Results show that using 0.15 M of oxidizing agent, 50 ppm of dye and 5 g/L of catalyst, a 80% of degradation was obtained in 360 min. Moreover, a 62% of degradation was found in the first 180 minutes. It was also found that the mineral has a higher CV degradation efficiency when 10 ppm of dye is used. Finally, it was observed that the addition of oxalic acid increases the degradation of the crystal violet up to 96% in 360 min.

Introduction

Remediation of organic dyes usually is performed by conventional treatments such as chemical precipitation, coagulation by a chemical agent and elimination by adsorption [1]. Nevertheless, these types of organic compounds are difficult to degrade owing to their complex structure, high molecular weight, toxicity, and bio-recalcitrant nature. One of the most promising alternative technology is the use of hydroxyl radical, a highly reactive chemical species able to attack and destroy organic molecules [2]. The family of techniques that use hydroxyl radical as oxidizing species are called Advanced oxidation processes (AOP's).

Homogeneous Fenton is a common AOP, in which an aqueous hydrogen peroxide solution and Fe^{2+} (ferrous) ions, in acidic conditions (pH = 2-4) generate hydroxyl radicals [2]. In addition, it is possible to improve the oxidation by simultaneously irradiate the treated water sample with ultraviolet light or sunlight [2]. Nevertheless, further improvements are still needed. It has been reported that ferrioxalates enhance the photocatalytic activity of the Fenton systems (photo-ferrioxalate system) [3]. Oxalic acid can act simultaneously as a complexing and reducing agent to maintain iron in soluble forms and increments the formation of ferrous ion, thereby accelerating the process [4]. Also, the generation of Fe^{3+} -oxalate, which is a photosensitive complex, can extend the utility of the absorption band range from below 350 nm (UV light) to 450 nm (visible light) [4]. On the other hand, the use of solid iron oxides is gaining importance due to their advantages related to their stability under irradiation, possibility to recovering and reuse, lower cost and non-toxicity [5].

In this study, the use of a natural iron mineral catalyst is evaluated for the degradation of crystal violet in simulated wastewater. Parameters such as

catalyst load, concentration of pollutant, initial concentrations of H_2O_2 and the presence of oxalic acid, were analyzed.

Material and Methods

The mineral was washed with distilled water and calcined at 400°C for four hours. Hydrogen peroxide (H_2O_2 30%, w/w, Merck), dihydrate oxalic acid $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (99%, PanReac Applichem) and crystal violet (Carlo Erba, 99.5%) were used without further purification. All the solutions were prepared using bi-distilled water.

The crystallographic phases were determined by X-ray powder diffraction (XRD 7000 MAXima Shimadzu Scientific Instruments) from 10° to 80° 2 θ and scan step size of 0.02°. The specific surface area BET of the calcinated mineral was estimated by N_2 adsorption at 77 K (ASAP 2020 Micromeritics®). Moisture and organic matter content in the mineral was studied through a thermogravimetric analysis (SDT-Q600 TA Instruments).

The catalytic activity was analyzed by Fenton reaction in aqueous solution. 100 mL of aqueous solution of CV (10 ppm or 50 ppm) was mixed with the catalyst (1 g/L or 5 g/L) for 1 h in dark conditions. After that time, a solution of H_2O_2 (0.05, 0.15 and 0.30 M) was added every 30 minutes for 6 h. The concentration of CV was checked at 590 nm using a UV-Vis spectrophotometer Thermo Scientific Evolution 600. Also, a white LED light lamp was used and a concentration of 4mM of oxalic acid was added in some experiments.

The removal rate of CV was calculated using Eq. (1) where Abs_t is the absorbance after the reaction and Abs_0 is the initial CV absorbance.

$$C_t/C_0 = Abs_t/Abs_0 \quad \text{Eq (1)}$$

Results and Discussion

XRD characterization of the mineral (Figure not shown) shows peaks associated with hematite (α -

Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄) and goethite (α -FeOOH). The specific surface area was determined to be 27 m²/g. The thermogram (Figure not shown), indicated a total loss of mass of 11%, which corresponds to carbon dioxide from carbonate groups and hydroxyl groups lost in form of water molecules.

The effect of H₂O₂ concentration on the degradation of CV (Figure 1a) was investigated from 0.05 to 0.30 M at a constant catalyst concentration of 5 g/L. The best degradation percentages were achieved with a concentration of 0.30 M of oxidizing agent, both in dark (not shown) and light conditions, reaching values of 73 % and 78%, respectively. This could be assigned to the fact that H₂O₂ is a source of •OH, thus, higher H₂O₂ concentration may lead to the generation of more •OH [4]. However, there was no significant difference between reactions performed at 0.15 and 0.30 M.

The impact of the catalyst load was studied with 1g/L and 5 g/L of mineral (Figure not shown). In the first 180 minutes, 5 g/L resulted in better degradation results, reaching 62% and 49% with 5 and 1 g/L, respectively. Hence, increasing the catalyst dose could improve the catalytic process by increasing the number of active sites on the surface of the catalyst [6].

Also, catalytic activity was evaluated through dye concentration using 10 ppm and 50 ppm of CV along with 5g/L of catalyst (Figure 1b). As expected, the degradation reached better results with 10 ppm than 50ppm under dark (not shown) and light conditions. The mineral, when found in low concentrations of dye, has a higher proportion of available active sites per number of molecules of CV, therefore the Reactive Oxygen Species (ROS) produced, are enough to achieve high percentages of degradation.

Conclusions

The degradation of CV was successfully achieved through Fenton reaction using a mineral as a natural source of iron under light and dark conditions. The addition of oxalic acid to the photocatalytic system promote the degradation process, achieving a dye demotion of 96% in 6 h. Finally, it is important to emphasize the benefits of this mineral owing its good catalytic activity, economic advantage and abundance. It represents a powerful tool for wastewater with colorants treatment.

Acknowledgments

The authors are grateful to Universidad Nacional de Colombia for financial support through the project "Degradación de colorantes presentes en aguas residuales usando minerales naturales basados en óxidos de hierro como catalizadores", QUIPU No. 201010030045.

References

- [1] S. Ameen, M.S. Akhtar, M. Nazim, H.S. Shin, *Materials Letters*, 96 (2013) 228–232.
- [2] A. Sousa Oliveira, E. Mendes Saggiaro, T. Pavesi, J. Costa Moreira, L.F. Vieira Ferreira, *Catalysis Today*, 209 (2012) 201.
- [3] W. Hamd, J. Dutta, in *Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents*, B. Bonelli, F. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi (1st ed.), Amsterdam, Elsevier 2020, 303.
- [4] C. Xiao, S. Li, F. Yi, B. Zhang, D. Chen, Y. Zhang, H. Chen, Y. Huang, *RSC Advances*, 10 (2020) 18704.
- [5] P. Villegas-Guzman, S. Giannakis, S. Rtimi, D. Grandjean, M. Bensimon, L.F. de Alencastro, R. Torres-Palma, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 538.
- [6] M.F. Sanakousar, V. C.C. V.M. Jiménez-Pérez, B.K. Jayanna, Mounesh, A.H. Shridhar, K. Prakash, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2 (2021) 100004.
- [7] C. Zhao, L.E. Arroyo-Mora, A.P. DeCaprio, V.K. Sharma, D.D. Dionysiou, K.E. O'Shea, *Water Research*, 67 (2014) 144.

The effect of oxalate presence on the degradation of 50 ppm of CV was investigated with 4mM at a catalyst dosage of 5 g/L in the presence of 0,30M H₂O₂ with white LED light (Figure 1b). It was possible to observe a great improvement with the oxalic acid presence compared to other results (96% in 6 h). The enhance in the degradation related to oxalic acid is due to the formation of the complex [FeIII(C₂O₄)₃]³⁻ which is more photoactive than its analogue in a classic Fenton (Fe(OH)²⁺), thus leading to a higher and faster degradation [7].

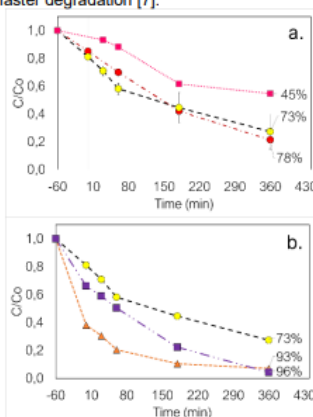


Figure 1. (a) Effect of H₂O₂ concentration [CV] = 50 ppm, [H₂O₂] = 0,05 M; [H₂O₂] = 0,15 M; [H₂O₂] = 0,30 M, (b) Effect of dye concentration [H₂O₂] = 0,30 M; [CV] = 50 ppm; [CV] = 10 ppm, [CV] = 50 ppm and [AcOx] = 4 mM. All reactions were performed using a [Cat] = 5 g/L under LED white light

Referencias

- Ángel, M., José, H., Velasco, A., Rojas, F., Hugo, V., Alicia, M., Víctor, S., Mesoporos, E. D. E., & Arcillas, Y. C. D. E. (2003). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental DEL ESTADO DE PUEBLA , MÉXICO* Departamento de Investigación en Zeolitas , Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla . Edif . 76 , Complejo de Ciencias , C . U . , San Manuel , Puebla 72570 P. 19, 183–190.
- Arias, A., Bernal, L., González, H., López, J., Primelles, R. F. L., Arenas, D. M. M., Moreno, G., Rodríguez, Á. M., & Melo, C. U. (2019). Recursos minerales de Colombia. In *Servicio Geológico Colombiano* (Vol. 2).
- Augusto, T. D. M., Chagas, P., Sangiorge, D. L., Mac Leod, T. C. D. O., Oliveira, L. C. A., & Castro, C. S. De. (2018). Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6545–6553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.052>
- Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Asghar, A. (2019). A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Benavides, V., & Vasquez Sarria, N. (2015). *Diseño del plan de gestión ambiental para la industria textil Aritex de Colombia S.A.*
- Biñ, A. K., & Sobera-Madej, S. (2012). Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 34(2), 136–139. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.650130>
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- Botero Camacho, L. A. (2020). La Paradoja de la Disponibilidad de Agua de Mala Calidad en el Sector Rural Colombiano. *Revista de Ingeniera. Universidad de*

- Los Andes*, 49, 38–51. <https://doi.org/10.16924/revinge.49.6>
- Carvalho, S. S. F., & Carvalho, N. M. F. (2017). Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*. *Journal of Environmental Management*, 187, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.032>
- Chaibakhsh, N., Ahmadi, N., & Zanjanchi, M. A. (2014). Use of *Plantago major* L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater. *Industrial Crops and Products*, 61, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.056>
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- de Freitas, V. A. A., Breder, S. M., Silvas, F. P. C., Radino Rouse, P., & de Oliveira, L. C. A. (2019). Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. *Chemosphere*, 219, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.052>
- Dil, E. A., Ghaedi, M., Ghaedi, A., Asfaram, A., Jamshidi, M., & Purkait, M. K. (2016). Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: Kinetics and equilibrium study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.023>
- Donado, R. (2013). *Plan de gestión para lodos generados en las PTAR-D de los municipios de Cumaral y San Martín de los Llanos en departamento del Meta*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (Eds.). (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (1st ed.). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527610044>

- Fida, H., Zhang, G., Guo, S., & Naeem, A. (2017). Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, *490*, 859–868. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.085>
- Fónagy, O., Szabó-Bárdos, E., & Horváth, O. (2021). 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *407*.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113057>
- Fraume Restrepo, N. J. (2006). *Diccionario Ambiental*. ECOE Ediciones.
- García Herrera, J. C. (2014). Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono. *Repositorio Ujaveriana*, *65*.
<https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/11853/GarciaHerreraJulianCamilo2014.pdf?sequence=1>
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Applied Clay Science*, *47*(3–4), 182–192.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>
- Global Environment Outlook – GEO-6: Summary for Policymakers. (2019). *Global Environment Outlook – GEO-6: Summary for Policymakers*.
<https://doi.org/10.1017/9781108639217>
- Gosetti, F., Gianotti, V., Angioi, S., Polati, S., Marengo, E., & Gennaro, M. C. (2004). Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF: Liquid chromatography-electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway. *Journal of Chromatography A*, *1054*(1–2), 379–387.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.106>
- Guimaraes, I. R., Giroto, A., Oliveira, L. C. A., Guerreiro, M. C., Lima, D. Q., & Fabris, J. D. (2009). Synthesis and thermal treatment of Cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, *91*(3–4), 581–586.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.030>
- Guo, S., Yuan, N., Zhang, G., & Yu, J. C. (2017). Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 238, 62–68.
- <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.033>
- Hadjltaief, H. B., Sdiri, A., Gálvez, M. E., Zidi, H., Costa, P. Da, & Zina, M. Ben. (2018). Natural hematite and siderite as heterogeneous catalysts for an effective degradation of 4-chlorophenol via photo-fenton process. *ChemEngineering*, 2(3), 1–14.
- <https://doi.org/10.3390/chemengineering2030029>
- Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, 258(January).
- <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>
- Hussain, T., & Wahab, A. (2018). A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, 198, 806–819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.051>
- Hwang, S., Huling, S. G., & Ko, S. (2010). Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers. *Chemosphere*, 78(5), 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.005>
- IDEAM. (2019). *Estudio Nacional del Agua 2018*. http://www.andi.com.co/Uploads/ENA_2018-comprimido.pdf
- IPCC. (2015). Cambio climático 2014: Mitigación del cambio climático. Resumen para responsables de políticas y Resumen técnico. Contribución del Grupo de Trabajo III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático. In *Ipcc*.
- Jaén, J., & de Araque, L. (2014). Carbono En El Clima Tropical Marino De Sherman (Provincia De Colón, Panama). *Tecnociencia*, 8(February).
- Kanagaraj, T., Thiripuranthagan, S., Paskalis, S. M. K., & Abe, H. (2017). Visible

light photocatalytic activities of template free porous graphitic carbon nitride—BiOBr composite catalysts towards the mineralization of reactive dyes.

Applied Surface Science, 426, 1030–1045.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.255>

Kashyap, S. J., Sankannavar, R., & Madhu, G. M. (2022). Iron oxide (Fe₂O₃) synthesized via solution-combustion technique with varying fuel-to-oxidizer ratio: FT-IR, XRD, optical and dielectric characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 286(April), 126118.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126118>

Kassem, K. O., Hussein, M. A. T., Motawea, M. M., Gomaa, H., Alrowaili, Z. A., & Ezzeldien, M. (2021). Design of mesoporous ZnO @ silica fume-derived SiO₂ nanocomposite as photocatalyst for efficient crystal violet removal: Effective route to recycle industrial waste. *Journal of Cleaner Production*, 326(February), 129416. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129416>

Khataee, A., Gholami, P., & Vahid, B. (2017). Catalytic performance of hematite nanostructures prepared by N₂ glow discharge plasma in heterogeneous Fenton-like process for acid red 17 degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.035>

Kim, K. H., & Ihm, S. K. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 16–34.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011>

Kong, L., Zhu, Y., Liu, M., Chang, X., Xiong, Y., & Chen, D. (2016). Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOII. *Environmental Pollution*, 216, 568–574.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.012>

Liu, Y., Zhang, G., Chong, S., Zhang, N., Chang, H., Huang, T., & Fang, S. (2017). NiFe(C₂O₄)_x as a heterogeneous Fenton catalyst for removal of methyl orange. *Journal of Environmental Management*, 192, 150–155.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.064>

Mazilu, I., Ciotonea, C., Chiriac, A., Dragoi, B., Catrinescu, C., Ungureanu, A.,

- Petit, S., Royer, S., & Dumitriu, E. (2017). Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 326–337. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.024>
- Meneses Madroño, P. S. (2022). *Remoción de colorantes presentes en aguas reales provenientes de un laboratorio de microbiología mediante el proceso CWAO con un catalizador Mn, Cu, y/o Fe soportado en carbón activado a partir de caucho de llanta*. Universidad Nacional de Colombia.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2004a). *Plan de manejo de aguas residuales municipales lineamientos para tasa retributiva y plan de saneamiento y manejo de vertimientos*. 1–19.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2004b). Plan nacional de manejo de aguas residuales en Colombia. *Vasa*, 1–36.
<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 615 de 2015 Vertimientos*. 62.
- Monge, S., Torres, A., Ribeiro, R., Silva, A., & Bengoa, C. (2018). *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*. <http://triton-cyted.com/wp-content/uploads/2019/04/Manual-sobre-oxidaciones-avanzadas.pdf>
- Morató, J., Carneiro, A. P., Subirana, A., Vidal, G., Jarpa, M., Plaza de los Reyes, C., Belmonte, M., Mariangel, L., & Peñuela, G. (2016). *Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas* (Red ALFA TECSPAR (Ed.); Vol. 4, Issue 1).
- Nguyen, L. H., Nguyen, X. H., Van Thai, N., Le, H. N., Thi, T. T. B., Thi, K. T. B., Nguyen, H. M., Le, M. T., Van, H. T., & Nguyet, D. T. A. (2022). Promoted degradation of ofloxacin by ozone integrated with Fenton-like process using iron-containing waste mineral enriched by magnetic composite as heterogeneous catalyst. *Journal of Water Process Engineering*, 49(June), 103000. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103000>

- Nie, X., Li, G., Li, S., Luo, Y., Luo, W., Wan, Q., & An, T. (2022). Highly efficient adsorption and catalytic degradation of ciprofloxacin by a novel heterogeneous Fenton catalyst of hexapod-like pyrite nanosheets mineral clusters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 300(June 2021), 120734. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120734>
- Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- Noyola, A., Morgan, J., & Guereca, L. (2013). Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas. In UNAM (Ed.), *Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales*. <http://es.slideshare.net/EdwinMamaniVilcapaza/seleccion-de-tecnologias-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-municipales>
- Ozdemir, S., Cirik, K., Akman, D., Sahinkaya, E., & Cinar, O. (2013). Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technology*, 146, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.066>
- P, K. (2016). Degradation of Toxic Dyes- A Review. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, 4(5), 81–89. <https://doi.org/10.18782/2320-7051.2400>
- Payá, J. mateo. (2020). *Tratamiento de emisiones de COVs en la industria química farmacéutica mediante oxidación térmica regenerativa* [Universidad de Murcia]. <http://nadir.uc3m.es/alejandro/phd/thesisFinal.pdf%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Universidad+de+murcia#0>
- PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. (2018). The geography of future water challenges. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 47(3 Pt 1), 699–702. <https://doi.org/10.2466/pr0.1980.47.3.699>
- Pérez Bedoya, J. S. (2017). *Valorización De Un Mineral De Hierro Colombiano Como Catalizador Para La Síntesis Fischer-Tropsch*. Universidad de Antioquia.

- Quadrado, R. F. N., & Fajardo, A. R. (2017). Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydrate Polymers*, 177(June), 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.083>
- Quattrocchi, O. A., Abelaira de Andrizzi, S. I., & Laba, R. F. (1992). *Introducción a la HPLC. Aplicación y Práctica* (1st ed.). Gráficas Farro S.A.
- Rai, P., Gautam, R. K., Banerjee, S., Rawat, V., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2281–2291. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.017>
- Ramos, M. D. N., Santana, C. S., Velloso, C. C. V., da Silva, A. H. M., Magalhães, F., & Aguiar, A. (2021). A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 155, 366–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.029>
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *Citme*, 6,8. 13, 30, 34.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids* (2nd ed., Vol. 1). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3>
- Ryder, G. (2017). Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado. In *Paris : UNESCO, 2017* (Vol. 3, p. 202). http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf
- Sahoo, C., Gupta, A. K., & Pal, A. (2005). Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes and Pigments*, 66(3), 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.003>
- Saini, B., & Dey, A. (2022). Synthesis and characterization of copolymer

- adsorbent for crystal violet dye removal from water. *Materials Today: Proceedings*, 61, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.060>
- Sánchez, A. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*. 223. <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>
- Sanz Tejedor, A. (n.d.). *Química Orgánica Industrial*. Retrieved December 3, 2020, from <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- Saravan, R. S., Muthukumar, M., Mubashera, S. M., Abinaya, M., Prasath, P. V., Parthiban, R., Mohammad, F., Oh, W. C., & Sagadevan, S. (2020). Evaluation of the photocatalytic efficiency of cobalt oxide nanoparticles towards the degradation of crystal violet and methylene violet dyes. *Optik*, 207(December 2019), 164428. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164428>
- Segura Triana, L. E. (2007). Estudio de Antecedentes sobre la contaminación del recurso hídrico en Colombia. In *Escuela Superior de Administración Pública (ESAP)*.
- Singh, K. P., Gupta, S., Singh, A. K., & Sinha, S. (2011). Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1462–1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.032>
- Tackling global water pollution | UNEP - UN Environment Programme*. (n.d.). Retrieved September 16, 2020, from <https://www.unenvironment.org/explore-topics/water/what-we-do/tackling-global-water-pollution>
- Tamburini, D., Shimada, C. M., & McCarthy, B. (2021). The molecular characterization of early synthetic dyes in E. Knecht et al's textile sample book "A Manual of Dyeing" (1893) by high performance liquid chromatography - Diode array detector - Mass spectrometry (HPLC-DAD-MS). *Dyes and Pigments*, 190(March), 109286. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109286>
- Tan, X. fei, Liu, Y. guo, Gu, Y. ling, Liu, S. bo, Zeng, G. ming, Cai, X., Hu, X. jiang, Wang, H., Liu, S. mian, & Jiang, L. hua. (2016). Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.)

- Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. *Journal of Environmental Management*, 184, 85–93.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.070>
- Testolin, R. C., Mater, L., Sanches-Simões, E., Dal Conti-Lampert, A., Corrêa, A. X. R., Groth, M. L., Oliveira-Carneiro, M., & Radetski, C. M. (2020). Comparison of the mineralization and biodegradation efficiency of the Fenton reaction and Ozone in the treatment of crude petroleum-contaminated water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104265.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104265>
- Thiam, A., Salazar, R., Brillas, E., & Sirés, I. (2020). In-situ dosage of Fe²⁺ catalyst using natural pyrite for thiamphenicol mineralization by photoelectro-Fenton process. *Journal of Environmental Management*, 270(May).
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110835>
- Thomas, N., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2021). Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 404(PB), 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- UNESCO. (2019). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. No dejar a nadie atrás. In *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura* (p. 215).
<http://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2019/>
- Vega Mora, L. (2015). *PROGRAMA INTEGRAL DE GESTIÓN AMBIENTAL SECTORIAL-PGAS SUBSECTOR TEXTIL*.
- Villegas- Guzman, P., Giannakis, S., Rtimi, S., Grandjean, D., Bensimon, M., de Alencastro, L. F., Torres-Palma, R., & Pulgarin, C. (2017). A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 219, pp. 538–549).
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.066>
- Wahi, N., Joseph, C., Tawie, R., & Ikau, R. (2016). Critical Review on Construction Waste Control Practices: Legislative and Waste Management

- Perspective. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 224(August 2015), 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2016.05.460>
- Wang, A., Wang, Y., Walter, E. D., Kukkadapu, R. K., Guo, Y., Lu, G., Weber, R. S., Wang, Y., Peden, C. H. F., & Gao, F. (2018). Catalytic N₂O decomposition and reduction by NH₃ over Fe/Beta and Fe/SSZ-13 catalysts. *Journal of Catalysis*, 358, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.011>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Weissermel, K., & Arpe, H.-J. (1997). *Industrial Organic Chemistry* (Third). VCH A Wiley company.
- Xu, Y., Chen, X. Y., Li, Y., Ge, F., & Zhu, R. L. (2016). Quantitative structure-property relationship (QSPR) study for the degradation of dye wastewater by Mo-Zn-Al-O catalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.029>
- Yao, G., Wei, Y., Gui, K., & Ling, X. (2022). Catalytic performance and reaction mechanisms of NO removal with NH₃ at low and medium temperatures on Mn-W-Sb modified siderite catalysts. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 115(x), 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.029>
- Yin, J., Cai, J., Yin, C., Gao, L., & Zhou, J. (2016). Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO₂-CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 958–964. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.001>
- Yu, J., Zou, J., Xu, P., & He, Q. (2020). Three-dimensional photoelectrocatalytic degradation of the opaque dye acid fuchsin by Pr and Co co-doped TiO₂ particle electrodes. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 251). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119744>
- Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110–121.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
- Zhang, Y., Zhang, Z., Yan, Q., & Wang, Q. (2016). Synthesis, characterization, and catalytic activity of alkali metal molybdate/ α -MoO₃ hybrids as highly efficient catalytic wet air oxidation catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 511, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.035>
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., & He, H. (2019). Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 255(January). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
- Zollinger, H. (2004). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(40), 5291–5292. <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>