

Degradación de Colorante Amarillo 12 de Aguas Residuales Industriales utilizando Hierro Cero Valente, Peróxido de Hidrógeno y Radiación Ultravioleta

Edison GilPavas^(1,2), José Medina⁽¹⁾, Izabela Dobrosz-Gómez^(1,2b) y Miguel Á. Gómez^(1,2a)

(1) GIPAB: Grupo de Investigación en Procesos Ambientales. Depto. de Ingeniería de Procesos. Universidad EAFIT, Cr 49 #7 sur 50, Medellín-Colombia. (e-mail: egil@eafit.edu.co; jmedin11@eafit.edu.co)

(2) PRISMA: Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados. ^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. ^b Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Univ. Nacional de Colombia, Sede Manizales, Campus La Nubia, A.A 127, Manizales, Caldas, Colombia (e-mail: idobrosz-gomez@unal.edu.co; magomez@unal.edu.co)

Recibido Oct. 26, 2015; Aceptado Ene. 5, 2016; Versión final Feb. 11, 2016, Publicado Jun. 2016

Resumen

En la presente investigación se utilizó el proceso Fenton heterogéneo, con hierro cero valente (ZVI) en estado metálico, en un reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil. El objetivo fue optimizar los siguientes parámetros de operación: concentración inicial de colorante, concentración de H₂O₂, pH, cantidad de ZVI, y radiación UV, para maximizar la eliminación de colorante y materia orgánica. Inicialmente, se usó un diseño de experimentos factorial fraccionado, con la finalidad de encontrar los factores más influyentes. Posteriormente, para su optimización, se empleó la Metodología de Superficie de Respuesta acoplado a un diseño experimental Box-Behnken. Las condiciones óptimas obtenidas fueron: concentración inicial del colorante: 881 mg/L, pH: 5, concentración de ZVI: 5,31 g/L, y concentración de H₂O₂: 0,86 mL/L. A estas condiciones se realizó un estudio cinético que demostró que es posible degradar el 100% colorante y el 80,83% de la demanda química de oxígeno en 150 minutos de reacción.

Palabras clave: hierro cero-valente; Fenton; aguas residuales; optimización; diseño Box-Behnken

Degradation of Yellow 12 Dye in Industrial Wastewater using Zero-Valent Iron, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation

Abstract

The Fenton heterogeneous process in a fluidized bed reactor using Zero Valent Iron (ZVI), in the metallic state, for the treatment of textile wastewater has been used and analyzed. The aim of this work was to optimize the following operating parameters: initial dye concentration, H₂O₂ concentration, pH, amount of ZVI, and UV radiation, for the removal of dye and organic matter. At first, a fractional factorial experimental design allows defining the most influential factors. After that, they were optimized using the Response Surface Methodology coupled to the Box-Behnken experimental design. The optimal conditions were found to be as follows: initial dye concentration, 881 mg/L; pH 5; ZVI concentration, 5,31 g/L; H₂O₂ concentration, 0,86 mL/L. At these conditions, the degradation kinetics was performed, reaching 100% and 80,83% of dye and chemical oxygen demand respectively, in 150 minutes of reaction.

Keywords: zero-valent iron; Fenton; wastewater; optimization; Box-Behnken design

INTRODUCCIÓN

El estudio de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas residuales, capaces de degradar contaminantes tóxicos y recalcitrantes que no pueden ser tratados mediante los procesos convencionales, es un área de gran auge en investigación. En este campo, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) se han destacado por su capacidad para tratar aguas altamente contaminadas, incluyendo las aguas residuales de la industria textil (Duarte *et al.*, 2013; GilPavas *et al.*, 2014a), lixiviados de rellenos sanitarios (Vedrenne *et al.*, 2012), pesticidas (Rivas *et al.*, 2015), aguas contaminadas con compuestos fenólicos (Papoutsakis *et al.*, 2015), y otros contaminantes (Carra *et al.*, 2014; Saldaña-Robles *et al.*, 2014).

Entre los PAO's se destacan los procesos Fenton, en los que se combina el hierro con H₂O₂ para formar especies altamente oxidantes y que reaccionan con la materia orgánica para degradarla a CO₂, agua, y compuestos orgánicos de cadena corta que presentan mayor biodegradabilidad que los contaminantes iniciales (Lapertot *et al.*, 2006). En el proceso Fenton, generalmente se emplea una sal de hierro que debe ser dosificada y no es recuperada. Además, debe realizarse a valores de pH cercanos a 3, lo cual involucra costos continuos de inversión en reactivos. Una alternativa para evitar esta situación es emplear el hierro cero valente (ZVI de su acrónimo en inglés) en estado metálico (Segura *et al.*, 2015). Diversos trabajos han reportado la eficiencia del ZVI en la mineralización de compuestos halogenados orgánicos, clorofenoles, compuestos nitroaromáticos, pesticidas, y suelos contaminados con explosivos (Cheng *et al.*, 2015; Ghauch *et al.*, 2001; Johnson, Scherer and Tratnyek, 1996). El hierro en estado metálico (Fe⁰) junto al disuelto en agua (Fe²⁺) tienen un potencial estándar de reducción de -0,440 V, lo que lo hace un buen agente reductor para una amplia gama de sustancias tales como, iones hidrógeno, carbonato, sulfato, nitrato y oxígeno (Pereira y Freire, 2006; Cheng y Wu, 2000).

Aunque la naturaleza de las especies reactivas oxidantes (ROS) aún no es clara, su producción se ha asociado a tres etapas: Oxidación del ZVI, formación H₂O₂ y de Fe⁺², seguida de la producción de ROS por las reacciones tipo Fenton. El H₂O₂ se produce en la superficie del ZVI por la reducción de dos electrones del O₂ (Eq. 1), que pueden ser reducidos hasta agua por otro par de electrones del ZVI (Ec. 2) o ser convertidos en ROS como el radical hidroxilo (·OH) por reacción con el Fe⁺² (Segura *et al.*, 2015).



En la ecuación (3) representa el proceso Fenton, donde los radicales ·OH formados son uno de los más potentes agentes de oxidación conocidos, que pueden promover la mineralización de los colorantes azoicos vía oxidación a carbono inorgánico y compuestos nitrogenados. Tal mineralización oxidativa no puede ocurrir cuando se tiene solo la interacción reductiva entre el Fe⁰ y los contaminantes orgánicos (Pereira & Freire, 2006; GilPavas *et al.*, 2012).

El método Fenton es un PAO clásico que degrada eficientemente compuestos orgánicos recalcitrantes, es fácil de usar, es benigno con el ambiente y es visto como un proceso de tratamiento de la contaminación con futuro. Sin embargo, el proceso Fenton (homogéneo) convencional tiene algunas desventajas, requiere bajos valores de pH, dificultades de reciclaje de los catalizadores utilizados, e implica costos de funcionamiento. Estas limitaciones restringen las aplicaciones del método Fenton. El proceso Fenton heterogéneo ha sido desarrollado para su uso como un método alternativo y el ZVI ha demostrado ser eficaz como catalizador Fenton (Segura *et al.*, 2015). Por otro lado, los procesos compactos e intensificados, basados en reactores de lecho fluidizado (FBR), pueden ser una alternativa eficaz para la eliminación de contaminantes en el agua utilizando ZVI como catalizador. En un FBR, se alcanza una alta área superficial de contacto, se disminuyen las limitaciones de transferencia de masa, y se pueden obtener altas velocidades de degradación volumétricas. De hecho, el movimiento aleatorio del catalizador genera una mayor absorción de la radiación UV dispersa, la caída de presión es menor, y la distribución del flujo a través de la sección radial del reactor es uniforme. Adicionalmente, no se utiliza agitación mecánica, lo que permite que las partículas no sufran abrasión. Por otra parte, el FBR posee varias ventajas: (i) simplicidad en la construcción y operación, (ii) bajo costo de operación, y (iii) una alta flexibilidad para tiempos de residencia de fase líquida y sólida (Ciambelli *et al.*, 2009).

Actualmente, en la mayoría de los estudios relacionados con el ZVI, se han trabajado soluciones contaminadas preparadas en el laboratorio (Zhou *et al.*, 2014, Grcic *et al.*, 2012), lo cual no considera el efecto de las matrices complejas de las aguas residuales industriales reales. Por ejemplo, Grcic *et al.* (2012) evaluaron el proceso foto-Fenton con ZVI para degradar el colorante Reactive Black (RB1), con una concentración inicial de 140 mg/L, obteniendo una degradación de colorante y carbono orgánico total del 99,42% y 64% respectivamente. Por otro lado, Segura *et al.* (2015) evaluaron aguas residuales "reales" de

la industria farmacéutica mediante tratamiento foto-Fenton heterogéneo, usando ZVI, lograron una mineralización del 100% de los contaminantes. Sin embargo, los autores diluyeron la muestra original a un valor de COT inicial de 100 ppm. Por otro lado, no se han empleado metodologías de diseño de experimentos para evaluar los efectos combinados de las diferentes condiciones de operación. La mayoría de los estudios recientes relacionados con el efecto de estas variables de proceso sobre la eficiencia del tratamiento y la cinética de reacción se han realizado utilizando un enfoque de un factor a la vez, donde un parámetro se varía manteniendo los demás constantes. Sin embargo, los parámetros del proceso pueden implicar efectos sinérgicos, como resultado de interacciones complejas entre las variables del proceso. Por lo tanto, la aplicación de técnicas de optimización convencionales no es adecuada para la optimización de este tipo de procesos debido a que requieren de mucho tiempo y no permiten, necesariamente, una optimización. Para superar estos inconvenientes, la optimización experimental debe basarse en herramientas de diseño estadísticos, como la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), colección de técnicas empíricas y matemáticas utilizadas para evaluar las interacciones entre múltiples parámetros y optimizar los procesos. Este procedimiento reduce el número de ensayos experimentales y el costo general (Schenone *et al.*, 2015). El diseño estadístico más común utilizado bajo MSR es el diseño Box-Behnken (DBB). Este método ha probado ser eficiente, flexible y proporciona datos suficientes sobre los efectos de las variables, con un número mínimo de experimentos (GilPavas *et al.*, 2014a, GilPavas *et al.*, 2014b).

En el presente trabajo se evaluó el desempeño de un reactor de lecho fluidizado, usando ZVI de la industria metalmeccánica, para la degradación y mineralización del colorante Amarillo 12 (Yellow 12, Y12, número CAS: 6358-85-6) de aguas residuales reales de una industria textil. Se realizó la optimización de las condiciones de operación mediante la MSR considerando variables como: pH, cantidad de ZVI, concentración inicial del colorante, concentración de H₂O₂, y radiación UV.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

El agua residual empleada en el estudio se recolectó del efluente resultante del proceso productivo de una industria del sector textil, caracterizada por una coloración amarilla debido a la presencia del colorante azoico Y12. Para su conservación, la muestra fue refrigerada a 4 °C previo al desarrollo de los experimentos. El agua residual presentaba una elevada carga orgánica y una relación DBO₅/DQO de 0,15, lo que indica que no es biodegradable. En la Tabla 1 se presenta su caracterización fisicoquímica con los parámetros más representativos.

Tabla 1: Características del agua residual

Parámetro	Valor
Concentración de colorante (mg/L)	881
DQO (mg/L)	1085
COT (mg/L)	300
DBO ₅ (mg/L)	163,8
DBO ₅ /DQO	0,15
pH	6,8
Conductividad (μS/cm)	430
Densidad (g/cm ³)	1,014
Coloración	Amarillo

Como fuente de hierro (ZVI) para la reacción Fenton, se utilizó un residuo de la industria metalmeccánica; con una composición de 80,58% de hierro en estado metálico, 16,08% de carbono, 2% de oxígeno, y 1,36% de silicio; además, un diámetro de partícula promedio de 150 μm. Los otros reactivos empleados fueron H₂O₂ al 30% y H₂SO₄ al 99,9%, ambos obtenidos de Merck. Las soluciones se prepararon usando agua desionizada (resistividad = 18.0 MΩ.cm) obtenida de un sistema Milli-Q system.

Sistema de reacción

En la Fig. 1 se muestra el diagrama de reacción. Este consiste de un tanque (T-101) para la alimentación y recirculación del agua residual, una bomba peristáltica (P-101), y un reactor (R-101) de 30 cm de longitud y 2,4 cm de diámetro. El volumen total de muestra cargada al reactor fue 230 mL. El flujo necesario para alcanzar la fluidización del catalizador fue de 2,5 L/min. En los experimentos que se evaluó el efecto de la radiación UV se emplearon 4 lámparas UV de 8 W (longitud de onda de 254 nm). La cantidad de ZVI cargada al reactor depende de las condiciones del diseño de experimentos. Al final de la reacción, se tomó la muestra del tanque de recirculación y se procede a la medición de cada uno de los parámetros.

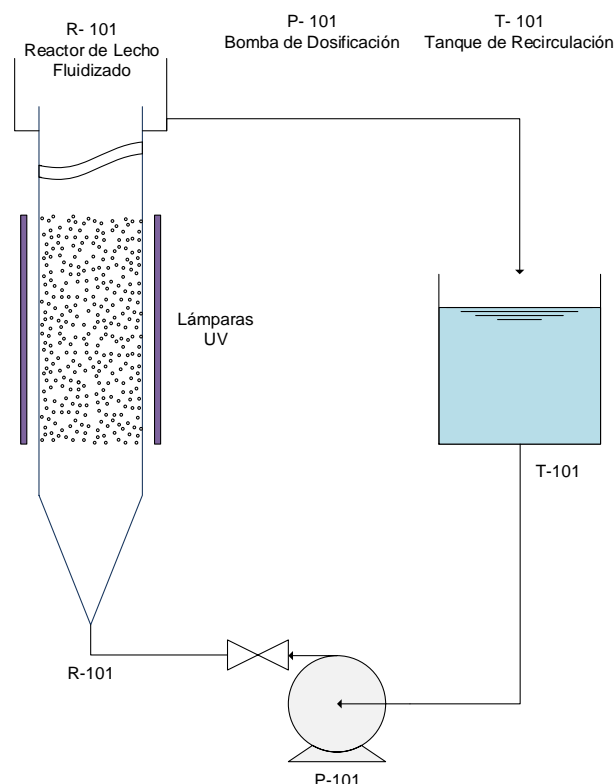


Fig. 1: Sistema de reacción Fenton a escala de laboratorio

Métodos analíticos

Para el seguimiento de la degradación del colorante y la materia orgánica, se utilizó la técnica de espectrofotometría (Espectrofotómetro, Spectronics Genesys 2PC). Las concentraciones se determinaron a partir de sus características de absorbancia en el UV-Vis (200-700 nm) con una celda de 1 cm de paso óptico; y se midieron basados en la curva de calibración construida a la longitud de onda de máxima absorbancia (430 nm). El procedimiento empleado para medir la DQO fue el método estándar de reflujo cerrado, (método 5220D, Kit test 0-26, DQO 160, Macherey-Nagel). La medición del COT fue realizada usando el método estándar de oxidación húmeda con medición colorimétrica (método 5310D, Kit test 0-94, COT 60, Macherey-Nagel). Para la medición de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅), se empleó el método estándar respirométrico 5210D (Eaton *et al.*, 2005). Para estos procedimientos, se empleó un termoreactor Spectroquant TR 420 Merck y el equipo Nanocolor 500D Macherey-Nagel. El pH y la conductividad de cada una de las muestras fueron determinadas mediante el equipo multiparamétrico (pHmetro y conductímetro) Thermo Scientific Orion 5 stars.

Diseño estadístico de experimentos

Inicialmente se planteó un diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{5-1} , con el objetivo de identificar las variables con mayor influencia en el proceso. Las variables consideradas fueron: pH, concentración inicial del colorante (Ci), cantidad de catalizador en el lecho (ZVI), concentración H₂O₂, y la presencia o ausencia de una lámpara de radiación UV. En la Tabla 2 se presentan los factores con los respectivos niveles. Se realizaron un total de 16 ensayos con réplica. Al finalizar los ensayos, para establecer los factores más significativos, los resultados fueron analizados utilizando el software estadístico Statgraphics. Así, se realizó el análisis de la varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto, y el diagrama de superficie de respuesta. La calidad del ajuste del modelo y la capacidad de predicción se expresó mediante el coeficiente de determinación (R²).

Tabla 2: Variables (Factores) y niveles para diseño de experimentos preliminar

Factor	Nivel 1	Nivel 2
pH	3	9
Concentración inicial de contaminante (Ci), mg/L	443	881
Cantidad de catalizador (ZVI), g/L	0,5	10
Concentración de H ₂ O ₂ , mL/L	0	1,5
Radiación UV (0: con radiación, 1: sin radiación)	0	1

Después de analizar los resultados del diseño factorial fraccionado, se seleccionaron tres variables con las que se aplicó la MSR para evaluar y determinar las condiciones óptimas de operación que maximizan la degradación del colorante y materia orgánica presente en el agua residual. La MSR empleada considera todos los factores principales y sus interacciones. Se empleó el DBB, método especial para analizar procesos con varios factores cuya principal ventaja es que son rotables y reducen el número de pruebas experimentales para realizar la optimización (GilPavas *et al.*, 2014a). La programación de los experimentos y análisis estadístico de los datos se realizó con la ayuda del software estadístico Statgraphics Centurión XVI. El DBB consta de 15 experimentos y fueron efectuados de manera aleatoria y con réplica con el fin de evitar algún sesgo sistemático. En la Tabla 3 se presentan los factores y sus respectivos niveles.

Tabla 3: Variables (Factores) para el diseño estadístico Box-Behnken (DBB)

Variables (Factores)	Factores codificados		
	-1	0	1
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
A. Concentración ZVI, (g/L)	0,5	5,25	10
B. pH	3	5	7
C. Concentración H ₂ O ₂ ,(mL/L)	0	0,75	1,5

Este modelo evalúa cada una de los variables a tres niveles y los resultados obtenidos se ajustan a un polinomio de regresión de segundo orden, ecuación (4), donde β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} son los coeficientes de regresión para el intercepto, el término lineal, cuadrático y de las interacciones respectivamente y X_i y X_j son las variables independientes (Montgomery, 2005).

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^3 \beta_i x_i + \sum_1^3 \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_1^3 \sum_1^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Las variables de respuesta para cada uno de los experimentos fueron el porcentaje de degradación de DQO (%DDQO) y el porcentaje de degradación de color (%DC), calculados de acuerdo a la ecuación (5), donde C_0 representa la concentración inicial de estos parámetros y C la concentración al final del experimento.

$$\%D = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (5)$$

RESULTADOS

Durante el proceso Fenton se forman radicales $\cdot\text{OH}$, encargados de romper los grupos cromóforos del colorante, y luego, mediante oxidaciones sucesivas, se degrada la materia orgánica (DQO). Por lo tanto, es de esperar en este caso que las degradaciones de color sean superiores a las de la DQO (GilPavas *et al.*, 2014b). El propósito del diseño estadístico preliminar fue encontrar aquellas variables que potencian la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y que influyen significativamente en el proceso. Los resultados obtenidos, presentados en la Tabla 4, muestran que el %DDQO varía entre valores del 7 al 85% y el %DC del 11 al 100%, dependiendo de las condiciones experimentales.

Mediante el diagrama de Pareto se determina qué factores tienen mayor influencia sobre la variable respuesta. Este diagrama representa gráficamente los efectos estandarizados para cada factor, desde el valor más alto hasta el más bajo (Fig. 2). En el diagrama de Pareto los factores estadísticamente significativos son aquellos que sobrepasan la línea vertical, la cual representa el t valor de la distribución t -student con un intervalo de confianza del 95% para los 15 grados de libertad.

Se ha demostrado que el pH es uno de los factores decisivos que influyen en la eficiencia los procesos Fenton, debido a su papel en el control de la actividad catalítica, la especie de hierro dominante, la actividad del oxidante y el sustrato, y la estabilidad del H₂O₂. De acuerdo a los resultados obtenidos, el factor de mayor efecto sobre la variable respuesta fue el pH, el signo menos (-) en el diagrama de Pareto indican que estos factores son inversamente proporcionales a la variable de respuesta. Por ejemplo, a menores valores de pH, mayor es el %DDQO y %DC. Y el signo (+) indican que estos factores son directamente proporcionales a la variable de respuesta. En el caso del diseño de experimentos, el nivel inferior de pH para el que se obtuvieron las mayores degradaciones fue 5. Este resultado es concordante con lo reportado en diversas investigaciones, donde valores de pH cercanos a 5 son eficientes para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y esto se atribuye a la estabilidad de los iones de Fe⁺² que se forman a partir del ZVI.

Tabla 4: Resultados diseño factorial fraccionado, con réplica (ensayos 17-32)

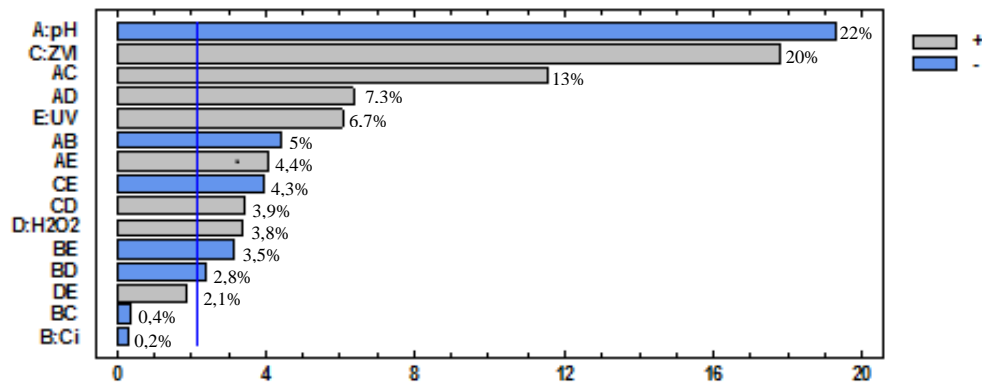
Ensayo	Bloque	pH	Ci (mg/L)	ZVI (g/L)	H ₂ O ₂ (mL/L)	UV (nm)	%DDQO	%DC
1	1	9	443	10	1,5	0	75,82	98,36
2	1	3	443	0,5	0	254	80,06	99,15
3	1	3	443	10	0	0	80,65	99,69
4	1	3	881	0,5	0	0	81,61	99,89
5	1	9	443	0	0	254	55,36	97,26
6	1	9	443	10	1,5	254	61,68	96,92
7	1	9	881	0,5	0	254	24,18	21,79
8	1	9	881	10	1,5	254	75,30	99,59
9	1	3	881	0,5	1,5	254	71,49	99,99
10	1	3	443	10	1,5	254	85,12	98,98
11	1	9	881	0,5	1,5	0	11,68	13,51
12	1	3	881	10	1,5	0	82,73	99,66
13	1	3	443	0,5	1,5	0	52,38	99,29
14	1	9	881	10	0	0	57,03	79,65
15	1	3	881	10	0	254	80,92	99,84
16	1	9	443	0,5	0	0	9,52	15,24
17	2	9	443	10	1,5	0	75,82	99,66
18	2	3	443	0,5	0	254	71,73	98,96
19	2	3	443	10	0	0	70,98	100,00
20	2	3	881	0,5	0	0	78,92	99,50
21	2	9	443	0,5	1,5	254	40,48	60,05
22	2	9	443	10	0	254	70,61	87,22
23	2	9	881	0,5	0	254	23,53	20,32
24	2	9	881	10	1,5	254	78,11	99,60
25	2	3	881	0,5	1,5	254	70,68	99,63
26	2	3	443	10	1,5	254	78,79	99,89
27	2	9	881	0,5	1,5	0	14,62	19,47
28	2	3	881	10	1,5	0	85,74	99,63
29	2	3	443	0,5	1,5	0	59,45	99,69
30	2	9	881	10	0	0	54,02	76,90
31	2	3	881	10	0	254	77,91	99,40
32	2	9	443	0,5	0	0	7,14	11,06

En general, los sistemas de oxidación Fenton deben mantenerse bajo condiciones ácidas, a pH 3-5. Sin embargo, para el tratamiento en particular, el pH aumentó a medida que el tiempo de reacción transcurría resultando en la producción de oxidantes, como el FeO²⁺ (ecuación (6)), más débiles y selectivos que el ·OH a pH > 5. Por lo tanto, no es aconsejable operar por encima de este valor (Cheng *et al.*, 2015; Xu and Wang, 2011).

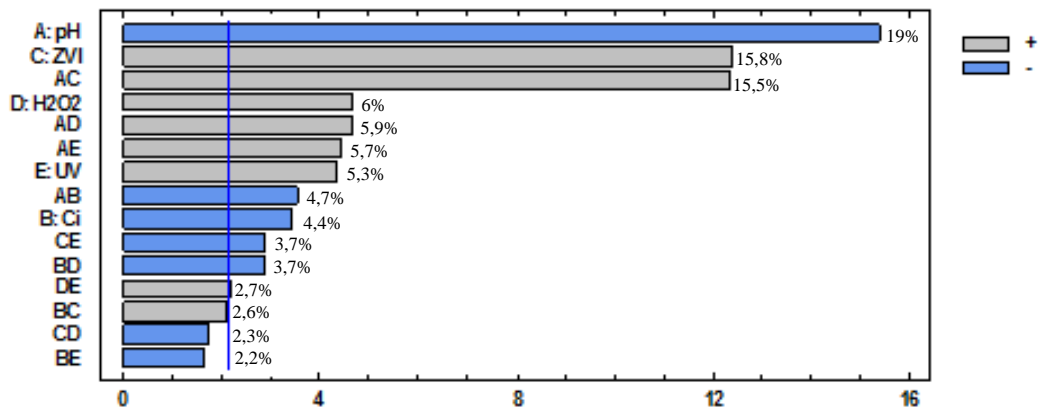


La segunda variable más significativa tanto para el %DDQO como para el %DC fue la cantidad de ZVI. En este caso el signo (+) del diagrama de Pareto indica que para los mayores niveles de ZVI se obtienen las mayores degradaciones. En efecto, un incremento en la concentración de ZVI contribuye a la formación de radicales ·OH que degradan la materia orgánica (GilPavas *et al.*, 2012). En cuanto a las variables concentración de H₂O₂, radiación UV y Ci, estas resultaron ser las de menor efecto sobre la variable respuesta. No obstante, se seleccionó el H₂O₂ debido a que el %DDQO y %DC, en el diagrama de Pareto, muestra que existe una interacción significativa entre la concentración de H₂O₂-pH, que influye positivamente sobre la eficiencia del proceso.

Definidas las variables sobre las cuales se realiza la optimización, se plantea el DBB. Los factores que resultaron menos significativos, Ci y radiación UV, se dejaron fijos a valores de Ci: 881 mg/L, que es la concentración natural del agua residual y sin radiación UV, por los costos que esto implicaría. Los resultados del DBB se presenta en la Tabla 5, donde Y_{exp1} y Y_{exp2} son los valores medidos experimentalmente para la muestra con su respectiva replica (%DDQO,%DC) y Y_{pred} es el valor que se ajusta mediante los modelos de regresión descritos en las ecuaciones (7) y (8).



(a) Efectos estandarizaos para %DQO



(b) Efectos estandarizaos para %DC

Fig. 2: Diagrama de Pareto diseño de experimentos factorial fraccionado

Tabla 5: Resultados experimentales y predichos, DBB

Variables y niveles			%DDQO			%DC		
ZVI (g/L)	pH	H ₂ O ₂ (mL/L)	Y _{exp1}	Y _{exp2}	Y _{pred}	Y _{exp1}	Y _{exp2}	Y _{pred}
5,25	5	0,75	79,75	77,76	76,04	99,04	99,89	98,95
5,25	5	0,75	76,76	71,45	76,04	99,55	98,98	98,95
10	3	0,75	74,11	73,36	76,92	99,84	100,00	100,00
5,25	7	0	48,22	49,88	47,38	66,25	62,93	67,20
5,25	3	1,5	72,78	74,44	73,38	99,74	100,00	96,09
5,25	3	0	74,11	69,79	64,73	100,00	99,55	100,00
10	5	0	43,57	59,50	45,45	95,40	99,60	89,96
10	5	1,5	69,79	73,44	65,82	99,82	100,00	96,97
0,5	5	0	36,6	34,98	39,69	58,75	59,01	60,65
0,5	7	0,75	64,15	63,82	58,91	68,50	71,27	63,75
0,5	5	1,5	62,49	65,15	60,73	66,80	75,87	77,71
5,25	7	1,5	65,15	69,79	72,85	95,76	99,76	95,77
5,25	5	0,75	74,77	81,41	76,04	99,87	99,76	98,95
10	7	0,75	78,42	78,42	76,05	99,65	99,66	100,00
0,5	3	0,75	72,45	78,42	75,92	99,69	99,82	95,41

De los resultados se observa que diferentes condiciones de operación logran alcanzar degradaciones de colorante superiores al 99%, mientras que la máxima degradación de la DQO fue del 81,41%.

$$\begin{aligned} \%DDQO = & 89,2113 + 2,49181 * ZVI - 13,7563 * pH + 38,5001 * H_2O_2 - 0,308744 * ZVI^2 + 0,424605 \\ & * ZVI * pH - 0,557895 * ZVI * H_2O_2 + 0,719115 * pH^2 + 2,80167 * pH * H_2O_2 \\ & - 25,4707 * H_2O_2^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \%DC = & 124,406 + 2,87016 * ZVI - 14,1467 * pH + 10,065 * H_2O_2 - 0,350554 * ZVI^2 + 0,779079 * ZVI \\ & * pH - 0,704912 * ZVI * H_2O_2 + 0,170781 * pH^2 + 5,5125 * pH * H_2O_2 - 17,27 * H_2O_2^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Los resultados del DBB se analizaron mediante el análisis de la varianza ANOVA, que descompone la contribución de cada variable (factor) y sus interacciones sobre las variables respuesta (%DDQO y %DC). El *p*-valor verifica la significancia estadística de cada factor. Con un intervalo de confianza del 95%, un *p*-valor inferior a 0,05 implica que el factor o su interacción tiene un efecto estadísticamente significativo sobre las variables respuesta (Montgomery, 2010; GilPavas *et al.*, 2014a). De los coeficientes presentados en la Tabla 6 se observa que los tres factores ZVI, pH, y H₂O₂ presentan *p*-valores inferiores a 0,05 para las dos variables de respuesta; por lo tanto, influyen significativamente sobre la eficiencia del proceso. El parámetro R²_{adj} presentó valores de 81,3% y 88,6% para el %DDQO y %DC, respectivamente. Esto implica que la variabilidad obtenida en las variables respuesta puede ser correctamente explicada mediante los modelos de regresión de las ecuaciones (7) y (8) y que ellas pueden ser empleadas para realizar predicciones del proceso y optimizar los parámetros de operación. Además, algunas de las interacciones entre los factores son estadísticamente significativas y afectan el proceso de degradación del color y materia orgánica.

Tabla 6: Análisis de la varianza (ANOVA), DBB

<i>p</i> -valor		
Variables e interacciones	%DDQO	%DC
A:ZVI	0,0035	0,0000
B:pH	0,0039	0,0002
C:H ₂ O ₂	0	0,0005
AA	0,0025	0,0007
AB	0,0499	0,1833
AC	0,3151	0,7222
BB	0,1676	0,0002
BC	0,0419	0,0001
CC	0	0,5412
Ajuste del modelo		
R ² (%)	91,8	92,5
R ² _{adj} (%)	85,3	88,6

El gráfico de interacciones es una herramienta útil para encontrar los niveles de las variables que maximizan el proceso de degradación. En este caso se analizaron las interacciones de los factores sobre el %DDQO, que es la variable de respuesta más importante. En la Figura 3(a) se observa que a pH 3 siempre se obtienen mayores degradaciones que a pH 7. El pH posee gran influencia en el proceso, un aumento de pH, alrededor de 5 hasta la región alcalina, hace que se presente la precipitación del Fe⁺² en forma de hidróxido ferroso (Fe(OH)₂). El Fe(OH)₂ se deposita en la superficie del ZVI, ocupando los sitios activos, afectando directamente la velocidad de degradación (Chen *et al.*, 2001; Chang, Shu and Yu, 2006).

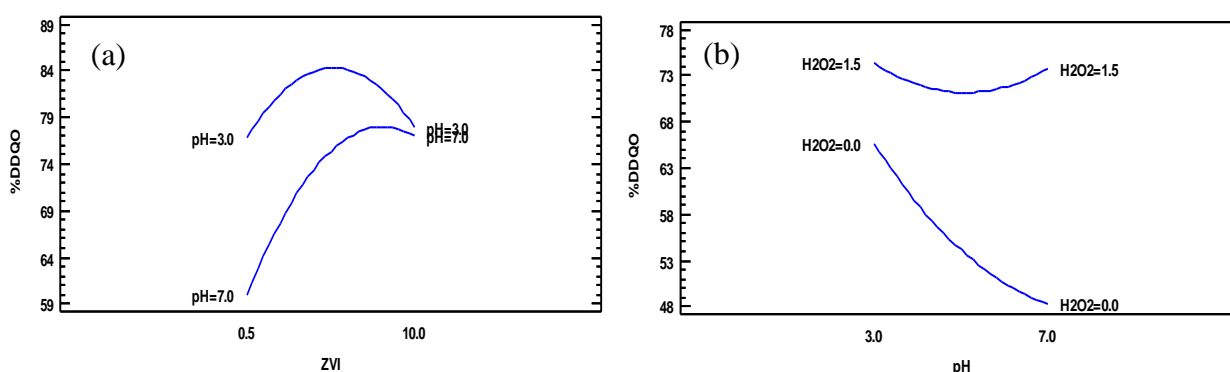


Fig. 3: Diagrama de interacciones para %DDQO entre (a) pH y ZVI (g/L), (b) H₂O₂ y pH

En la Figura 3(a) también se observa que existe máxima degradación de materia orgánica alrededor de 5 g/L de ZVI. La concentración de ZVI es importante debido a que la transformación química del colorante se presenta en la superficie del metal (Fe^0) (Ghauch *et al.*, 2001). Una mayor cantidad de catalizador provee mayor área superficial y un mayor número de sitios activos para la descomposición H_2O_2 , produciendo oxidantes más reactivos, como el $\cdot\text{OH}$, acelerando la velocidad de reacción, resultando en más iones de hierro colisionando con moléculas azo, ocasionando la degradación del colorante. Sin embargo, un exceso de ZVI (por encima de 5 g/L) disminuye la eficiencia del proceso. Esto se atribuye a la aglomeración de partículas ZVI y al "atrapamiento" de radicales $\cdot\text{OH}$ a través de reacciones indeseables (Chang, Shu and Yu, 2006; Xu and Wang, 2011). Como se observa en la Figura 3(b), a bajas concentraciones de H_2O_2 , la velocidad de oxidación del contaminante es más lenta. Esto debido a que la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ en solución es insuficiente. Al incrementar la concentración de H_2O_2 , la velocidad de degradación del contaminante mejora considerablemente, debido a la formación de más radicales $\cdot\text{OH}$. No obstante, a concentraciones más altas, la eficiencia del proceso disminuye debido a que un exceso de H_2O_2 ocasiona la recombinación de los radicales $\cdot\text{OH}$ y a la inhibición de la corrosión del ZVI por H_2O_2 . Similares resultados han reportado en sus investigaciones Daud y Hameed, 2010, y Xu y Wang, 2011. Por tanto, es necesario hacer un análisis de superficie de respuesta para determinar la cantidad de ZVI que maximiza la degradación de la DQO.

Los diagramas de superficie de respuesta son útiles para observar los efectos simultáneos de dos factores sobre una variable respuesta. En la Figura 4 se muestra el diagrama de respuesta construido a concentración de H_2O_2 constante de 0,86 mL/L. Gráficamente se observa que existe un máximo de degradación que se alcanza cuando la concentración de ZVI es cercana a 5, concentraciones superiores o inferiores generan una disminución en la eficiencia del proceso. En cuanto al pH se observa que valores elevados, generan una reducción en el %DDQO, especialmente cuando se trabaja a bajas concentraciones de ZVI. Mediante el análisis estadístico, se determinaron las condiciones óptimas que maximizan el %DDQO, ecuación (7), concentración de H_2O_2 de 0,86 mL/L, pH 5 y cantidad de ZVI de 5,25 g/L.

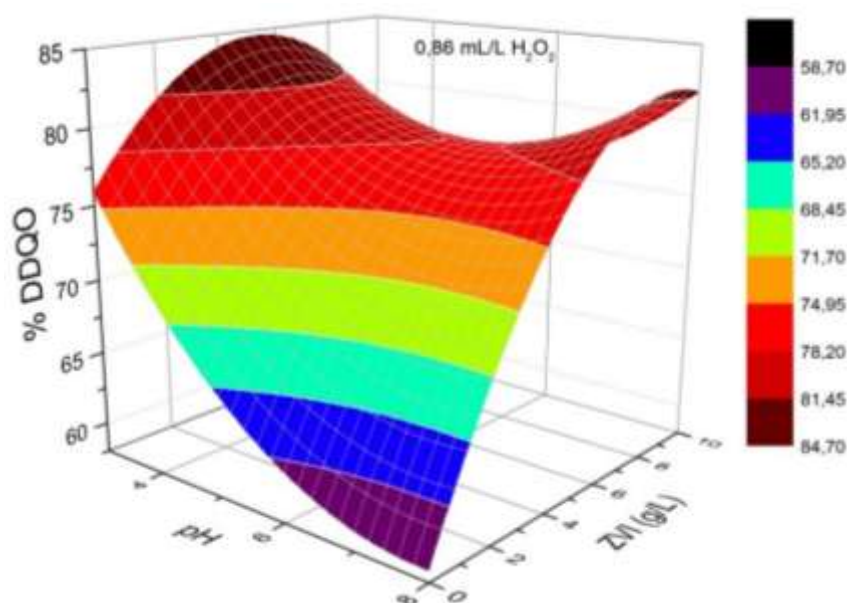


Fig. 4: Diagrama de superficie de repuesta para %DDQO

A las condiciones óptimas de operación, se realizó un estudio cinético para monitorear la evolución de la DQO durante la reacción. Además, se evaluó el efecto de la presencia o ausencia de la radiación UV. En la Figura 5 se observa que la eficiencia del proceso se estabiliza, después de 80 minutos de reacción, alrededor del 80% DDQO con y sin radiación UV. Además, el uso de la radiación UV no representa un beneficio significativo para la reacción siendo preferible operar el proceso sin la radiación con el fin de disminuir costos de energía. Se observa que el proceso se estabiliza rápidamente y el mayor cambio en la degradación se presenta en los primeros 30 minutos de reacción, por lo que es posible efectuar el proceso menores tiempos de operación y trabajar con reactores de menor tamaño para llevar a cabo el proceso.

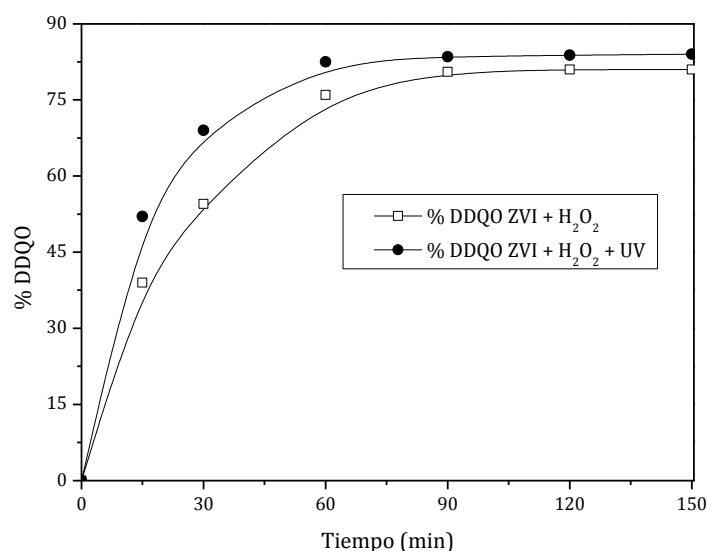


Fig. 5: Cinética de degradación de la DQO

Los resultados demuestran la alta capacidad del proceso como sistema de tratamiento de aguas residuales de la industria textil (degradación de colorantes y materia orgánica) alcanzando altas eficiencias, 100 %DC y 82%DDQO, en tiempos de operación relativamente cortos, 80 min. Es importante resaltar que las aguas residuales evaluadas en esta investigación son “reales” y presentan concentraciones de contaminantes superiores a las estudiadas en otras investigaciones (Grcic *et al.*, 2012; Segura *et al.*, 2015); además, tienen diversos tipos de contaminantes orgánicos y sales que interfieren el proceso de degradación. Por lo tanto, los resultados de la presente investigación son representativos para evaluar el escalado industrial del proceso.

CONCLUSIONES

El proceso Fenton Heterogéneo empleando ZVI para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil se puede aplicar de manera eficiente para la degradación de colorantes y materia orgánica. En particular las siguientes conclusiones se pueden extraer a partir de los resultados de la investigación: (i) Con la Metodología de Superficie de Respuesta acoplado al diseño experimental Box-Behnken se estableció el efecto de cada uno de los factores sobre la variable respuesta utilizando herramientas estadísticas como análisis de varianza, diagramas de interacciones y superficies de respuestas. Con los modelos matemáticos polinómicos de segundo orden, se obtuvieron altos valores de los coeficientes de determinación ($R^2 > 92\%$ y $92,5$; $R^2_{Adj} > 85$ y $88,6$), lo que demuestra la buena calidad de ajuste del modelo desarrollado. (ii) Con base en la metodología de optimización, se concluye que los parámetros más significativos en el proceso Fenton fueron: el pH, la cantidad de ZVI y la concentración de H₂O₂. La concentración inicial de contaminante y la radiación UV resultaron menos significativas y se fijaron en Ci: 881 mg/L, condición natural del agua residual y en ausencia de radiación UV debido a los costos que involucra. (iii) Se pudo establecer que valores de pH por encima de 5, van en detrimento de la eficiencia del proceso, debido a la producción de oxidantes, como el FeO²⁺ más débiles y selectivos que el [•]OH y a la precipitación de los iones de hierro. En cuanto al ZVI, un aumento en su concentración favorece la eficiencia de degradación hasta un valor óptimo, después del cual el proceso se inhibe. El %DDQO se beneficia al incrementar la concentración de H₂O₂, sin embargo, existe un valor después del cuál, el proceso de degradación se ve obstaculizado por exceso de H₂O₂ y competencia por radicales [•]OH. (iv) Las condiciones óptimas de operación fueron: ZVI: 5,25 g/L, pH: 5, H₂O₂: 0,86 mL/L, Ci: 881 mg/L. (v) El reactor de lecho fluidizado demuestra ser eficiente y rápido para el tratamiento, alcanzando alta degradación de colorante y materia orgánica (DQO) de 99,28% y 80 % respectivamente, luego de 80 minutos de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Dirección de Investigación de la Universidad EAFIT, Medellín-Colombia y al Departamento Administrativo de Ciencias, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, programa Jóvenes Investigadores para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

Carra I., Malato S. y otros tres autores, Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions, doi:10.1016/j.cej.2013.09.029, Chemical Engineering Journal, 235, 132–140 (2014)

- Ciambelli, P., Sannino, D. y otros tres autores, Improved Performances of a Fluidized Bed Photoreactor by a Microscale Illumination System, <http://dx.doi.org/10.1155/2009/709365>, International Journal of Photoenergy, 1-7 (2009)
- Chang, M.-C., Shu, H.-Y., Yu, H.-H, An integrated technique using zero-valent iron and UV/H₂O₂ sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. Acid Black 24 wastewater, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.088, J. of Hazardous materials, B138(3), 574-581 (2006)
- Cheng, R., Cheng, C. y otros cuatro autores, Removing pentachlorophenol from water using a nanoscale zero-valent iron/H₂O₂ system, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.087, Chemosphere, 141, 138–143 (2015)
- Cheng, S., Wu, S, The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals, doi:10.1016/S0045-6535(99)00530-5, Chemosphere, 41(8), 1263-1270 (2000)
- Daud, N.K. Hameed, B.H., Decolorization of acid red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.130, J. Hazard. Mater., 176, 938–944 (2010)
- Duarte F., Morais V., y otros dos autores, Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst, doi:10.1016/j.cej.2013.07.061, Chemical Engineering Journal, 232, 34–41 (2013)
- Eaton A., Clesceri L., Rice E. y Greenberg A. (Ed.), “*Standard methods for the examination of water and wastewater.*” Edición 21, American Public Health Association (APHA). Washington, USA (2005)
- Ghauch, A., Gallet, C. y otros tres autores, Reductive degradation of carbaryl in water by Zero-valent iron, doi:10.1016/S0045-6535(00)00073-4, Chemosphere, 42(4), 419-424, (2001)
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.A., Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the Response Surface Methodology as the optimization tool, doi: 10.2166/wst.2012.078, Water Science & Technology, 65(10), 1795 (2012)
- GilPavas E., Medina J. y otros dos autores, Statistical optimization of industrial textile wastewater treatment by electrochemical methods, doi:10.1007/s10800-014-0767-y, J. of Applied Electrochemistry, 44,11, (2014a)
- GilPavas, E. Dobrosz-Gómez, I. Gómez-García, M, Degradación y Mineralización de Tartrazina mediante Electro-oxidación: Optimización de las Condiciones de Operación, doi: 10.4067/S0718-07642014000400018, Inf. tecnol., 25(4), 163-174 (2014b)
- Grcic I., Papic S. y otros dos autores, Zero-valent iron (ZVI) Fenton oxidation of reactive dye wastewater under UV-C and solar irradiation, doi:10.1016/j.cej.2012.04.093, Chem. Engineering J., 195–196. 77–90, (2012)
- Johnson, T., Scherer, M., Tratnyek, P. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, doi: 10.1021/es9600901, Environ. Science Technology, 30(8), 2634-2640, (1996)
- Lapertot Milena, Pulgarín Cesar y otros seis autores. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, doi:10.1016/j.watres.2006.01.002, Water Research, 40(5), 1086 –1094 (2006)
- Montgomery Douglas C., Design and Analysis of Experiments. 5ª Edition, 427-492, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA (2005)
- Pereira, W. S., & Freire, R. S., Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder, <http://jbcs.sbq.org.br/>, ISSN: 01035053, J. Braz. Chem. Soc. 17(5), 832-838 (2006)
- Papoutsakis S., Miralles-Cuevas S. y otros cuatro autores, Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach, doi:10.1016/j.cattod.2015.02.005, Catalysis Today, 252, 61–69 (2015)
- Rivas G., Carra I. y otros cuatro autores, Modelling of the operation of raceway pond reactors for micro-pollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption, doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.015, Applied Catalysis B: Environmental, 178, 210–217 (2015)

Saldaña-Robles, A., Guerra-Sánchez, R. y otros dos autores, Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions, doi:10.1016/j.jiec.2013.06.015, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(3), 848–857 (2014)

Schenone, A.V., Conte, L.O. y otros dos autores, Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM), doi:10.1016/j.jenvman.2015.03.028, Journal of Environmental Management, 155, 177-183 (2015)

Segura Y., Martínez F. y otros dos autores, Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites, doi:10.1016/j.cej.2015.01.102, Chemical Engineering Journal 269, 298–305 (2015)

Shen Jinyou, Ou Changjin. y otros siete autores. Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials, 260, 993–1000 (2013)

Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R. y otros tres autores, Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.060, Journal of Hazardous Materials, 205– 206, 208– 215 (2012)

Zhou Haiyan, Sun Qian y otros cinco autores, Removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air Fenton-like system, doi:10.1016/j.seppur.2014.05.037, Separation and Purification Technology, 132, 346–353 (2014)

Xu, L.J., Wang, J.L., A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate ZVI for removal of 4–chloro-3-methyl phenol, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.116, J. Hazard. Mater. 186, 256–264 (2011)