

Degradation of Methylene Blue with Iron Recovered from Acid Mine Drainage by applying the homogenous Fenton Like process

Dante M. García Jiménez, MEng¹, Elizabeth C. Oré Núñez, MEng¹
¹Universidad Continental, eore@continental.edu.pe, dgarcia@continental.edu.pe

Abstract–In this investigation the degradation of a methylene blue sample was evaluated using the principle of the homogeneous Fenton Like process where iron as a catalyst was recovered from a synthetic sample of acid mine drainage by selective precipitation. Globally, acid mine drainage is considered an important residue of extractive mining and its uncontrolled dumping has negative effects on the ecosystem. Recovering a waste and using it as input to treat another is a relevant opportunity. Selective precipitation of iron was performed using a saturated solution of calcium hydroxide. The precipitated iron (III) hydroxide was solubilized with sulfuric acid to obtain iron (III) sulfate and then was used as a catalyst in the tests of degradation of methylene blue having as variables the amount of iron (III) sulfate, hydrogen peroxide, pH and time. All tests determined a degradation percentage above 95%, which demonstrated the recovery of iron from the acid mine drainage. The analysis of the results shows us in an initial model that the pH in the experiment was not a significant variable. The adjusted linear model excluding pH showed that hydrogen peroxide is the main variable that has a significant effect on the degradation of methylene blue followed by iron sulfate recovered from acid mine drainage.

Keywords: Fenton, Fenton-like, Acid mine drainage

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.270>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Degradación del Azul de Metileno con Hierro Recuperado del Drenaje Ácido de Mina aplicando el proceso Fenton Like Homogéneo

Dante M. García Jiménez, MEng¹, Elizabeth C. Oré Núñez, MEng¹

¹Universidad Continental, eore@continental.edu.pe, dgarcia@continental.edu.pe

Resumen– En esta investigación se evaluó la degradación de una muestra de azul de metileno empleando el principio del proceso Fenton Like homogéneo, donde el hierro fue recuperado de una muestra sintética de drenaje ácido de mina mediante una precipitación selectiva. A nivel mundial el drenaje ácido de mina es considerado como un residuo importante de la minería extractiva y su vertimiento sin control tiene efectos negativos sobre el ecosistema. Recuperar un residuo y emplearlo como insumo para tratar otro residuo, es una oportunidad relevante. Se realizó la precipitación selectiva del hierro empleando una solución saturada de hidróxido de calcio. El hidróxido de hierro (III) precipitado se solubilizó con ácido sulfúrico para obtener sulfato de hierro (III) y luego fue empleado como catalizador en las pruebas de degradación del azul de metileno teniendo como variables a la cantidad de sulfato de hierro (III), peróxido de hidrógeno, pH y tiempo del proceso. Todas las pruebas determinaron un porcentaje de degradación por encima de 95% lo que demostró la recuperación del hierro del drenaje ácido de mina. El análisis de los resultados muestra en un modelo inicial que el pH en el experimento no fue una variable significativa. El modelo lineal ajustado excluyendo al pH demostró que el peróxido de hidrógeno es la variable principal que tiene efecto significativo sobre la degradación del azul de metileno seguido del sulfato de hierro recuperado del drenaje ácido de mina.

Keywords-- Fenton, Fenton-like, drenaje ácido de mina.

I. INTRODUCCIÓN

La actividad minera es una actividad que tiene mayor perspectiva en el Perú. Según el Marco Macroeconómico Multianual 2019-2020, 48% de los proyectos mineros están en la fase de factibilidad e ingeniería de detalle. No obstante, la actividad minera también ha generado conflictos sociales debido a los impactos ambientales negativos producto de sus residuos como el drenaje ácido de mina (DAM) [1,2]. En esta actividad, luego del proceso de extracción de los minerales, materiales sulfurados quedan expuestos al ambiente. Su interacción con la humedad y el oxígeno del aire generan un drenaje minero con un pH muy ácido menor a 2, con presencia de ácido sulfúrico y con contenido metálico, principalmente de hierro (Fe), disueltos en forma de sulfatos [3]. DAM que no tiene algún tipo de tratamiento es causa de impactos ambientales negativos sobre el ecosistema, por lo que ha dado lugar a múltiples investigaciones para su tratamiento empleando métodos pasivos y métodos activos, o procurando su reutilización [4,5,6].

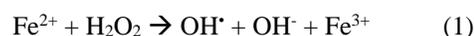
Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.270>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

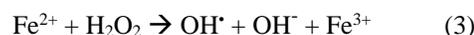
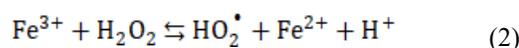
Por otro lado, el hierro es un componente muy importante empleado en el proceso de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales con carga orgánica, donde éste es el catalizador que genera radicales hidroxilo que tiene una alta capacidad de oxidación [7]. Se han desarrollado investigaciones empleando este mecanismo en el tratamiento de agua coloreada representativa de la industria textil entre ellos el azul de metileno [8,9].

El proceso conocido como Fenton, usa hierro (II) como catalizador y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como oxidante [10]. El mecanismo implica la oxidación de iones ferrosos a iones férricos para descomponer el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en radicales hidroxilo representado por la ecuación (1):



El rendimiento y simplicidad del proceso a condiciones ambientales permite ser usado para descomponer compuestos orgánicos de aguas residuales de origen textil [11]. No obstante a su efectividad, la principal desventaja está referida a su costo de operación, su rango de pH de trabajo menor a 3, la cantidad significativa de lodo generado y la dificultad de recuperación de Fe que en algún momento durante el proceso incrementa la concentración de esta sustancia en el efluente tratado que puede superar la concentración límite de descarga [12].

Una variante al empleo de hierro (II) en el proceso Fenton es el uso de hierro (III) [13]. Este proceso se conoce como proceso Fenton-like donde los iones férricos se reducen a iones ferrosos por reacción con peróxido de hidrógeno con la generación de radicales hidroperoxilo que tiene la capacidad de degradar compuestos orgánicos. Simultáneamente, los iones ferrosos reaccionan con peróxido de hidrógeno generando radicales hidroxilo y oxidando el ion ferroso a ion férrico. Durante este proceso la presencia de moléculas orgánicas son degradadas por acción de los radicales hidroxilos. El mecanismo se puede apreciar en las siguientes reacciones [14]. En la reacción (4) MB representa el azul de metileno:



En la presente investigación se propone recuperar el hierro de una muestra sintética de drenaje ácido de mina para su reutilización en el proceso Fenton Like. La recuperación se desarrollará mediante una precipitación selectiva que permite el aprovechamiento de valores metálicos [15,16]. El hierro recuperado es evaluado en la degradación de una muestra de azul de metileno como representación de agua residual de la industria textil.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se preparó una muestra sintética de drenaje ácido de mina empleando reactivos químicamente puros como sulfatos. Las concentraciones que se presentan en la Tabla 1 se basaron en concentraciones reportadas de drenajes ácidos de mina del Túnel Kingsmill publicado por Minera Perú Copper S.A. en octubre de 2007 y de Santa Barbara de Carhuacayan sobre el Estudio de Impacto Ambiental Semidetallado del Proyecto de Exploración Carhuacayan de la Compañía Minera Vichaycocha S.A.C. del 2014.

TABLA 1
CONCENTRACIÓN INICIAL DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Nombre	Fórmula	Concentración (ppm)
Hierro (III)	Fe ³⁺	150.00
Cobre (II)	Cu ²⁺	5.72
Zinc (II)	Zn ²⁺	28.78
Manganeso (II)	Mn ²⁺	50.00

La recuperación del hierro inicial de la muestra sintética en su forma de sulfato se desarrolló por precipitación añadiendo de forma gradual una solución saturada de hidróxido de calcio controlando un pH 3.5 con un pH-metro Lab 850 de Schott Instruments.



El hidróxido férrico precipitado fue separado por decantación y después disuelto empleando ácido sulfúrico químicamente puro para obtener una solución concentrada de sulfato de hierro (III).



El hierro recuperado como una solución de sulfato de hierro (III) fue empleado en la degradación de una muestra de azul de metileno de una concentración inicial de 10 ppm.

Se empleó el principio del proceso Fenton Like homogéneo para evaluar la degradación del azul de metileno.

Se planteó un diseño experimental de matriz ortogonal L8(24) donde las variables independientes fueron la cantidad de peróxido de hidrógeno, el pH y el tiempo de operación como se aprecia en la Tabla 2. Los experimentos se realizaron en un reactor discontinuo instalado en línea con el pH-metro.

TABLA 2
CONCENTRACIÓN INICIAL DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Variable	Nombre	Valor de nivel	unidad
X ₁	Sulfato de hierro (III)	5 – 10	mL/L
X ₂	Peróxido de hidrógeno	6 – 12	mL/L
X ₃	pH	3 – 5	unidades
X ₄	Tiempo	10 – 20	minutos

La variable respuesta de los experimentos (Y experimental) fue expresada como porcentaje de degradación de azul de metileno, calculados sobre la base de la concentración inicial y concentración final de cada experimento. La concentración final de azul de metileno se obtuvo en función a la absorbancia medida con un Espectrofotómetro UV Visible Shimadzu UV 1203 a 663 nm.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 3 muestra los resultados del diseño experimental donde se puede apreciar que el porcentaje de degradación del azul de metileno en cada prueba está por encima de 95% demostrando el efecto que tuvo el hierro recuperado en el proceso Fenton like.

TABLA 3
RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

	Sulfato de hierro (III) ml/L	Peróxido de hidrogeno ml/L	pH	Tiempo min	Azul de metileno ppm	Degradación %
1	5	6	3	10	0.0449	95.51
2	5	6	5	20	0.0396	96.04
3	5	12	3	20	0.0111	98.89
4	5	12	5	10	0.0262	97.38
5	10	6	3	20	0.0210	97.90
6	10	6	5	10	0.0181	98.19
7	10	12	3	10	0.0163	98.37
8	10	12	5	20	0.0052	99.48

Los niveles de cada variable han determinado el efecto sobre la variable respuesta. Luego de realizar el análisis gráfico de efectos que tienen las variables independientes sobre la variable respuesta se puede apreciar que el pH tiene menor efecto sobre la degradación del azul de metileno como se muestra en la Fig 1 donde se visualiza que la línea que corresponde al pH tiene menor pendiente que las otras.

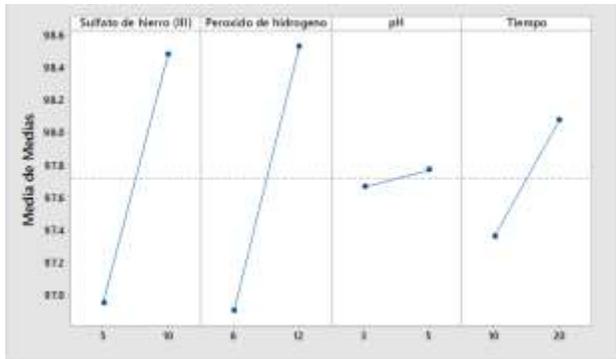


Fig. 1 Gráfica de Efectos Principales para Medias – Modelo inicial

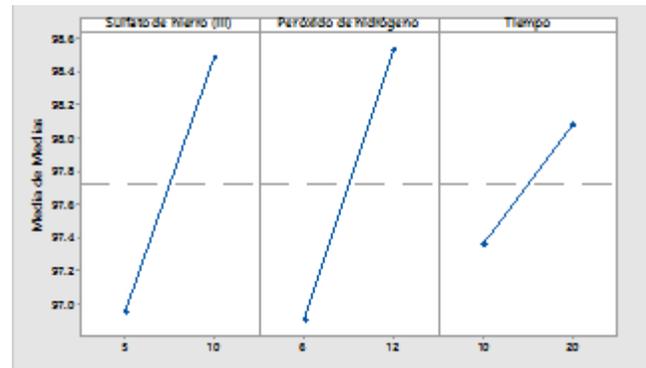


Fig. 2 Gráfica de Efectos Principales para Medias – Modelo reducido

Como se aprecia en la Tabla 4 del análisis de varianza, los valores p obtenidos de cada variable supera el valor de significancia de 5%. A pesar de que eso indicaría que su interacción ejerce un efecto poco significativo, los valores p del sulfato de hierro y del peróxido de hidrógeno están casi en el límite del valor de significancia y podría tener interferencia de una de las variables que en este caso parece ser el pH que es el que tiene un mayor valor de p. Asimismo la Tabla 5 presenta una varianza alta y R-cuad ajustado que nos indicaría que el modelo no tiene un ajuste aceptable.

El análisis del varianza para el modelo reducido que se presenta en la Tabla 6, nos muestra que las variables sulfato de hierro (III) y peróxido de hidrógeno ahora son significativos y están debajo del valor p. La Tabla 7 que resume el modelo reducido nos presenta una varianza y un R-cuad que podemos considerar aceptable.

TABLA 4
ANÁLISIS DE VARIANZA - MODELO INICIAL

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	F	p
Sulfato de hierro (III)	1	4.6818	4.68180	7.06	0.077
Peróxido de hidrógeno	1	5.2488	5.24880	7.92	0.067
pH	1	0.0220	0.02205	0.03	0.867
Tiempo	1	1.0225	1.02245	1.54	0.303
Error	3	1.9893	0.66310		
Total	7	12.9644			

TABLA 5
RESUMEN DEL MODELO INICIAL

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.814310	84.66%	64.20%

Considerando el análisis anterior se realizó una reducción del modelo para incrementar la precisión del ajuste lineal. Se excluyó al pH como variable que tenía menor efecto y significancia y se realizó un análisis de efectos principales para medias (Fig 2) para las variables sulfato de hierro (III), peróxido de hidrógeno y tiempo. Con esto se evidenció que las variables analizadas siguen teniendo efecto significativo sobre la variable respuesta debido a la pendiente que presenta la línea de cada variable.

TABLA 6
ANÁLISIS DE VARIANZA – MODELO REDUCIDO

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	F	p
Sulfato de hierro (III)	1	4.6818	4.6818	15.33	0.030
Peróxido de hidrógeno	1	5.2488	5.2488	17.19	0.025
Tiempo	1	1.0225	1.0225	3.35	0.165
Sulfato de hierro (III)*Peróxido de hidrógeno	1	1.0952	1.0952	3.59	0.155
Error	3	0.9161	0.3054		
Total	7	12.9644			

TABLA 7
RESUMEN DEL MODELO REDUCIDO

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.552615	92.93%	83.51%

En la tabla 8 podemos identificar la clasificación del efecto que tiene cada variable sobre la variable respuesta. El peróxido de hidrógeno es la primera variable que ejerce un efecto significativo sobre la degradación del azul de metileno seguido de la cantidad de sulfato de hierro (III) lo que indicaría que el proceso depende mucho de la primera variable.

TABLA 8
RESPUESTA PARA MEDIAS

Nivel	Sulfato de hierro (III)	Peróxido de hidrógeno	Tiempo
1	96.95	96.91	97.36
2	98.49	98.53	98.08
Delta	1.53	1.62	0.72
Clasificar	2	1	3

Se desarrolló la predicción para el porcentaje de remoción del azul de metileno (Y) y con ello obtuvimos la ecuación de regresión en unidades no codificadas presentadas en la Eq (7).

$$Y=88.59 + 0.750X_1 + 0.640X_2 + 0.00715X_4 - 0.0493X_1X_2 \quad (7)$$

El modelo permite obtener valores calculados con muy buen ajuste a los valores experimentales como se muestra en la Tabla 9.

TABLA 9
VALORES CALCULADOS MEDIANTE EL MODELO REDUCIDO

Sulfato de hierro (III) ml/L	Peróxido de hidrogeno ml/L	pH	Tiempo min	Y exp	Y cal
5	6	3	10	95.51	95.4175
5	6	5	20	96.04	96.1325
5	12	3	20	98.89	98.4925
5	12	5	10	97.38	97.7775
10	6	3	20	97.90	98.4025
10	6	5	10	98.19	97.6875
10	12	3	10	98.37	98.5675
10	12	5	20	99.48	99.2825

CONCLUSIONES

La precipitación selectiva permitió la recuperación del hierro presente en una muestra sintética de drenaje ácido de mina para su aplicación en la degradación del azul de metileno cuyos resultados estuvieron por encima del 95%. Las pruebas experimentales arrojaron que el pH no fue una variable significativa en la degradación del azul de metileno, a diferencia del peróxido de hidrógeno, ya que ésta variable sí fue significativa. Para obtener el modelo final que ajusta de manera aceptable a las variables se realizó una reducción del modelo inicial que permita valores de significancia en la cantidad de sulfato de hierro y cantidad de peróxido de hidrogeno. Los resultados experimentales permiten demostrar la recuperación del hierro contenido en el drenaje ácido de mina. Esta ruta consitituye una alternativa de reuso y aplicación para este tipo de residuos.

RECOMENDACIONES

Considerando que las pruebas se realizaron en fase líquida (Fenton like homogéneo) se sugiere el desarrollo del proceso Fenton Like heterogéneo donde el catalizador esté en fase sólida y soportada sobre algún material para evaluar un proceso continuo.

REFERENCIAS

- [1] MEF, «Marco Macroeconomico Multianual 2019-2022,» Diario Oficial El Peruano, Lima, 2018.
- [2] Environmental Law Alliance Worldwide, «Vista general de la actividad minera y sus impactos,» *Guía para evaluar EIAs de proyectos mineros*, 2018.
- [3] J. Z. P. & M. L. Skousen, «Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies,» *The Extractive Industries and Society*, 2018.
- [4] S. Naidoo, «The Global Context of AMD. In: Acid Mine Drainage in South Africa,» *SpringerBriefs in Environmental Science*, 2017.
- [5] S. Miller, «Treating Metals in Acid Mine Drainage Using Slow-Release Hydrogen Peroxide,» *College of Arts and Sciences of Ohio University*, 2015.
- [6] I. Park, C. Baltazar, S. Jeon, X. Li, K. Seno, M. Ito y N. Hiroyoshi, «A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings,» *Chemosphere*, pp. 1-85, 2018.
- [7] M. Sun, «In-situ fabrication of supported iron oxides from synthetic acid minedrainage,» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015.
- [8] E. Oladipo, «Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Fenton Reagent,» *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 2015.
- [9] Q. Wang, S. Tian y P. Ning, «Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 643-649, 2014.
- [10] A. Bokare, «Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H2O2 in Advanced Oxidation Processes,» *Journal of Hazardous Materials*, 2014.
- [11] F. Lopes, «Acid mine drainage as source of iron for the treatment of sewage by coagulation and Fenton's reaction,» *Mine Water – Managing the Challenges*, 2011.
- [12] E. Macingova, «Recovery of Iron from Acid Mine Drainage in the Form of Oxides,» *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 2014.
- [13] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang y P. Wang, «A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016.
- [14] S. Wang, «A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater,» *Dyes and Pigments*, pp. 714-720, 2008.
- [15] E. Oré, D. García, S. Ore, «Drainage for the obtaining of iron sulfate (III) applicable to water treatment,» de *17 LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology*, Jamaica, 2019.
- [16] E. Seo, Y. Cheong, G. Yim, K. Min y J. Geroni, «Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH,» *Catena*, 2016.