



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE
FLUJO ASCENDENTE PARA LA OZONACIÓN
CATALIZADA CON ARCILLAS PILAREADAS CON Fe”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

SUSTENTA:

I. Q. MIRIAM ANABEL BERNAL CALZADA

DIRIGIDA POR:

DR. CARLOS E. BARRERA DÍAZ

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

DRA. GABRIELA ROA MORALES



Toluca, Estado de México; noviembre 2013



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 437/2013

Toluca, México, 03 de octubre de 2013

P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
MIRIAM ANABEL BERNAL CALZADA
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dra. Rubí Romero Romero
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRIMER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SEGUNDO VOCAL

Dra. Reyna Natividad Rangel
TERCER VOCAL

Dra. Lina Agustina Bernal Martínez
SUPLENTE

M. en C.A. Teresa Torres Blancas
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

FINANCIAMIENTO

El proyecto se desarrolló en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, formando parte del proyecto Red temática de colaboración PROMEP “Procesos de Oxidación Avanzada” con clave 103.5/09/1284.

ÍNDICE

Resumen	6
Abstract	6
Capítulo I	7
Generalidades y Antecedentes	8
Capítulo II	14
Tratamiento de aguas residuales	15
Capítulo III	26
Justificación; hipótesis	27
Objetivos General y Específicos	28
Capítulo IV	29
Metodología científica	30
Capítulo V	38
Artículo de investigación	38
Anexos	58
Referencias bibliográficas	61

Índice de figuras y tablas

Figura 1.1 Estructura molecular del colorante índigo carmín	10
Figura 1.2 Colorantes comercializados per capita/día (mg) Basado en los datos de la FDA de colorantes y lacas y la población del año 2009 de los Estados Unidos	11
Figura 2.1 Esquema de la síntesis de las arcillas pilareadas	24
Figura 4.1. Esquema del tratamiento de ozonación en una columna de burbujeo de flujo ascendente	30
Figura 4.2 Montaje de la columna de burbujeo de flujo ascendente	37
Figura 4.3 Generador de ozono	37
Tabla 4.1 Descripción de los equipos usados en la experimentación	31

Resumen

Se estudió la reacción de ozonación catalizada con arcillas pilareadas con Fe, Fe-PILCS para la degradación y/o remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Se utilizó el colorante índigo carmín como modelo contaminante.

Las arcillas empleadas en la reacción de ozonación fueron sintetizadas por medio del método de soluciones hidrolizadas de FeCl_3 y bentonita. Se analizó la estructura y composición de las arcillas empleando XDR, y XPS para la verificación del estado de oxidación de Fe presente en las mismas, resultando ser de +2. Mediante absorción atómica se determinó el porcentaje en peso del Fe, siendo este de 30.

La reacción se llevó a cabo en una columna de burbujeo de flujo ascendente.

De las variables estudiadas los mejores resultados se obtuvieron con un tamaño de partícula de 63 μm , flujo de gas ozono/aire a la entrada del reactor de 0.045 L/min, con una producción de ozono de 0.005 g/L y una concentración de catalizador de 1000 ppm. El colorante índigo carmín se degradó por completo y se encontró que la velocidad de reacción se duplica cuando se usan Fe-PILCS respecto al uso de únicamente ozono. La remoción de DQO también fue significativa cuando se empleó el catalizador que usando sólo ozono.

Abstract

The ozonation catalyzed by iron pillared clays, Fe-PILCS was studied, to be used in the degradation or removal of organic pollutants in wastewaters. The degradation of dye indigo carmine (IC) was elected as test reaction. Fe-Pillared clays were synthesized by employing hydrolyzed FeCl_3 solutions and bentonite. The pillared structure was verified by XRD and by XPS the oxidation state of iron in the synthesized material was established to be +2. By atomic absorption the weight percentage of iron was determined to be 30. The reaction was conducted in a laboratory scale up-flow bubble column reactor. From the studied variables the best results were obtained with a particle size of less than 60 microns, pH=3, ozone flow of 45 ml/min and catalyst concentration of 100 mg/L. IC was completely degraded but degradation rate was found to be doubled when using Fe-PILCS than with ozone alone. DQO removal was also significantly higher with catalyzed than with non-catalyzed ozonation.

CAPÍTULO I

1.1 Introducción

La contaminación de agua causada por los desechos de las diversas industrias ocasionan diversos problemas de salud y ambientales. Las aguas contaminadas contienen contaminantes orgánicos, inorgánicos, metales pesados, bacterias, etc. Un grupo importante de contaminantes orgánicos son los colorantes, sin embargo, eliminar el color de las aguas residuales resulta una tarea compleja (Hao, *et. al.* 1999)

La descarga de aguas residuales coloreadas al ambiente es considerada como una fuente de contaminación estética y eutrofización (Konstaninou., *et. al.* 2004). En la industria se han aplicado varias técnicas para la decoloración de los efluentes (Freeman 1989), tales como oxidación con ozono, oxidación con reactivo de Fenton, oxidación con radiación UV, filtración con membranas, adsorción con carbón activado; resinas de intercambio iónico, coagulación/floculación o coagulación/flotación, y métodos electroquímicos.

El ozono es uno de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que puede ser usado para el tratamiento de efluentes de varias industrias (Baban, *et. al.* 2003, Kornmüller 2003); ya que este gas es un extremadamente oxidante ($E^{\circ} = 2.07V$) y reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos (Freeman 1989).

En años recientes, la ozonación catalítica ha atraído el interés de la comunidad científica dedicada al estudio de los procesos de ozonación en el tratamiento de aguas. Como se reporta recientemente en la literatura especializada, uso de catalizadores homogéneos/heterogéneos para activar la reacción del ozono en el agua, es una nueva forma de aprovechar el poder oxidante del ozono (Beltran *et. al.* 2003).

1.2. Importancia del agua

La disponibilidad de agua libre de contaminantes se ha convertido en una constante preocupación del ser humano. Esto no sólo porque una gran parte de la población del mundo que no goza del vital líquido sino también por los efectos negativos observados en el ecosistema acuático. La contaminación del agua ocurre fundamentalmente debido a las descargas industriales, agrícolas y domésticas, las cuales deberían ser tratadas en las plantas de tratamiento de aguas residuales para poder obtener una mejor calidad del agua; sin embargo, en nuestro país sólo el 10% del agua pasa por algún proceso de tratamiento antes de ser descargada en las afluentes de los ríos o cuerpos de agua (Koprivanac N. *et. al.* 2006).

La descarga de aguas residuales per cápita por día, generalmente aumenta con el incremento de la población, como resultado de los cambios en el estilo de vida y con una mayor participación de las actividades económicas secundarias y terciarias. El volumen también varía de acuerdo a zona geográfica y su nivel de 'desarrollo'. La tasa de consumo de agua potable varía desde 150 L/persona por día en áreas rurales hasta 400 L/persona por día en ciudades como Paris, Washington y Berna.

La carga de sólidos suspendidos aportados por las aguas residuales, per cápita por día, se estima generalmente de la siguiente forma: sistema separado (agua pluvial/agua doméstica) 60 – 80 g, incluyendo 70% de sólidos volátiles, sistema combinado: 70 – 90 g incluyendo 65% de sólidos volátiles. El flujo de aguas residuales aumenta más rápido que la carga, por lo que las aguas residuales tienden a estar menos concentradas. Si el sistema de alcantarillado está mal construido, la infiltración de agua puede entrar y agravar esta tendencia ([Degrémont 1960](#)).

El agua residual industrial y municipal contaminada con numerosas sustancias químicas fluye o se filtra en los ríos, lagos y mares. En consecuencia, aproximadamente 300 millones de toneladas de compuestos sintéticos utilizados en la industria y productos de consumo se van a las corrientes naturales de agua anualmente. Aunque la mayoría de estos compuestos están presentes en concentraciones bajas, muchos de ellos pueden tener consecuencias

toxicológicas graves, particularmente cuando se encuentran como componentes de mezclas complejas. ([Lv, Hu et al. 2012](#))

1.3. Los Colorantes

Por regulación, se define como aditivo de color, a los colorantes, pigmentos u otras sustancias que imparten color a alimentos, fármacos, cosméticos o al cuerpo humano. Los aditivos de color son componentes importantes de muchos productos, haciéndolos atractivos, apetitosos e informativos.

Químicamente, los colorantes son compuestos orgánicos complejos que provenían originalmente del alquitrán de hulla, pero actualmente provienen del petróleo. Las compañías los utilizan porque son baratos, más estables y más brillantes que los colorantes naturales.

Todos los colorantes que se emplean para el consumo humano deben estar listados en la FDA (Food and Drug Administration) dentro de alguna de dos categorías: aquellos que están sujetos al proceso de certificación de la FDA y aquellos que están exentos del proceso de certificación. Los colorantes sujetos a la certificación son, lacas, colorantes sintéticos, o pigmentos. Aquellos que se emplean en alimentos se clasifican en: azo, xantenos, trifenilmetanos, e indigoides. Los colorantes que están exentos de certificación incluyen aquellos que provienen de plantas o de fuentes minerales. Por ejemplo, el extracto de cochinilla (y su laca, carmín) que procede de un insecto ([Barrows, Lipman et al. 2009](#)).

La indigotina o “índigo carmín” es el único representante de la familia de colorantes conocida como “indigoides” que se puede utilizar legalmente para colorear alimentos. En Estados Unidos, donde también está autorizado, tiene el código FD&C Blue # 2.

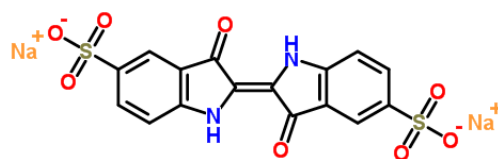


Figura 1.1. Estructura molecular del colorante índigo carmín

Como se puede observar en la figura 1.2 Los datos de la FDA (Food and Drug Administration) muestran un dramático quintuplicado incremento en el consumo de colorantes desde 1955. <http://cspinet.org/new/pdf/food-dyes-rainbow-of-risks.pdf>

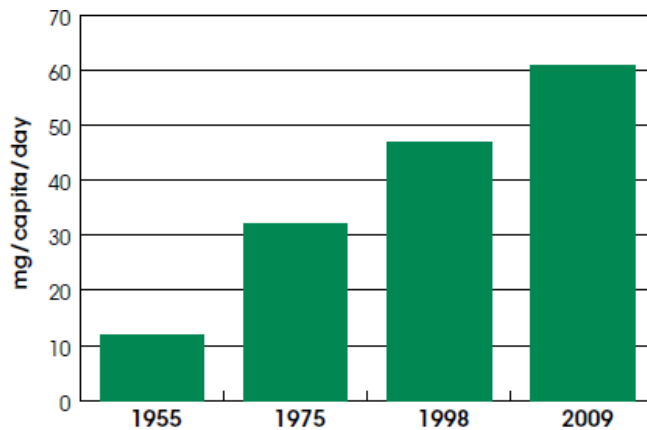


Figura 1.2 Colorantes comercializados per capita/día (mg)

Basado en los datos de la FDA de colorantes y lacas y la población del año 2009 de los Estados Unidos.

Actualmente se consumen entre 40,000 y 50,000 toneladas de colorantes alimenticios mundialmente. El índigo carmín representa el 3.7% de la producción total anual de colorantes alimenticios.

Los desechos de la producción de ciertos colorantes, pigmentos, y colores alimenticios, farmacéuticos y cosméticos (FD&C) se han comenzado a listar como desechos peligrosos en la Environmental Protection Agency (EPA) K181. Debido a que están clasificados como residuos peligrosos, deben ser manejados estrictamente bajo el subtítulo C del Acta de Recursos de Conservación y Recuperación (RCRA).

Tal lista impacta potencialmente a los residuos de la producción de colorantes tipo azo, triarilmetano y antraquinona. Estos colorantes y pigmentos se usan comúnmente para la coloración de textiles, papel, plásticos, piel, tintas, pinturas/esmaltes, alimentos, medicamentos, y cosméticos. En Estados Unidos se calcula que las compañías productoras de colorantes generan alrededor de 36,000 toneladas de residuos anuales ([EPA 2005](#)).

Los colorantes indigoides no se encuentran en la naturaleza, sino que son producidos únicamente mediante síntesis química. Debido a su estructura química, estos colorantes son recalcitrantes a los procesos convencionales de tratamientos de aguas residuales, (Pereira and Duran 2001; Abadulla *et al.*, 2000).

Los colorantes sintéticos, son a menudo tóxicos, o se transforman en productos tóxicos cuando son liberados al ambiente. Por lo que es deseable su completa mineralización (Kandelbauera *et al.*, 2004)

Desafortunadamente, debido de la complejidad de los compuestos que originan el color, la decoloración de estos residuos, es una tarea que exige mucho esfuerzo.

1.4. Contaminación del agua con colorantes

En general la estabilidad de los colorantes naturales es menor que la de los colorantes sintéticos. La degradación del color se ve afectado por la luz, el pH, la temperatura y la reacción oxidante con otros ingredientes. Por ejemplo, las antocianinas se decoloran rápidamente en un pH neutral y, además, adquieren un matiz más rojo y menos azul o morado con pH bajos. A pH básicos el índigo carmín, cambia de tono azul a verde y a amarillo. En comparación, el achiote se precipita en un pH menor de cuatro, así que se requiere el uso de una forma modificada de éste. Similarmente, el proceso de calentamiento puede dorar las antocianinas y provocar otras degradaciones de colores. Los cambios en los iones pueden crear problemas. Los cationes libres del calcio pueden interactuar con el achiote, cambiándolo de color naranja a rosado. El hierro y el magnesio reducen el color de los carotenoides.

Bajo ciertas condiciones, algunos colorantes son tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos, por lo que es necesario removerlos de las aguas residuales ([Attia, Rashwan et al. 2006](#)).

Las aguas residuales provenientes de la industria química y alimentaria contribuyen más que otras industrias tales como las destilerías, procesadoras de piel, y centrales termoeléctricas, a la contaminación del agua. También la industria de los colorantes genera aguas residuales

que alteran la calidad del agua, específicamente el color de ésta. Debido a que el color del agua es modificado, se genera una alteración en la penetración de la luz, y perturbando la vida acuática de plantas y animales([Supaka, Juntongjin et al. 2004](#)), ([Toor, Verma et al. 2006](#)),

El color es un contaminante visible; por lo que aún cantidades pequeñas ($\geq 0.005 \text{ mgL}^{-1}$) de colorantes en el agua son inaceptables ([Santhy and Selvapathy 2006](#)).

En México, la Comisión Nacional del Agua (Conagua) no cuenta con una norma específica que regule el la descarga de agua con presencia de colorantes, por lo que las empresas que utilizan estos compuestos en sus procesos de fabricación, arrojan desechos de colorantes a los cuerpos de agua.

CAPÍTULO II

2.1. Tratamiento de aguas residuales

El propósito del tratamiento de los efluentes antes de ser descargados es proteger los cuerpos de agua naturales receptores. Las regulaciones han ido modificando progresivamente los niveles tolerables de descarga, para aproximarlos a los de la calidad del agua en los ríos, establecidos por las autoridades encargadas del tratamiento de agua. Los objetivos de calidad toman en cuenta los usos principales del agua de los ríos (pesca, natación, agua potable) ([Degrémont 1960](#)).

En particular, el agua residual industrial que muestra elevados contenidos de contaminantes como nutrientes, desechos orgánicos biodegradables, sustancias químicas orgánicas, microorganismos patógenos, sedimentos y materiales suspendidos, los cuales son responsables de la alta Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y sólidos suspendidos (SS), representa una problemática muy seria ya que pone en riesgo a los ecosistemas y la salud humana (Koby *et al.* 2006, Barrera *et al.* 2009, Linares *et al.* 2009).

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar ([Degrémont 1960](#)).

Los tratamientos convencionales, generalmente consisten en la remoción de los sólidos suspendidos de mayores dimensiones, aceites y grasas (tratamiento primario), seguidos de un tratamiento biológico (tratamiento secundario) para remover la materia orgánica coloidal disuelta, los lodos activados convencionales son los usados comúnmente. El tratamiento biológico disminuye significativamente el contenido de materia orgánica, pero el efluente resultante es aún muy colorido. Dependiendo del destino del efluente tratado, este proceso puede ser completado con un tratamiento terciario, para remover el color, detergentes y/o

salinidad. Este tratamiento de refinamiento, puede permitir la reutilización del agua tratada (Cooper, Dyers et al. 1995).

El mayor reto futuro en el tratamiento de aguas residuales y agua potable es el de mejorar los procesos unitarios existentes y diseñar nuevos procesos que remuevan una gran cantidad de micro contaminantes muy diferentes de un amplio rango de aguas contaminadas con diversos residuos (RP, BI et al. 2006)

2.1.1. Procesos de Oxidación avanzada (POA)

Existen principalmente, de manera global, dos estrategias para la preservación del medio ambiente. La primera consiste en el desarrollo de “tecnología limpia” que reduzca de manera considerable la producción de compuestos no deseados, por lo tanto esta es una medida preventiva más que correctiva. La segunda estrategia consiste en el desarrollo de tecnología más eficiente para la eliminación de los contaminantes producidos (medida correctiva). Aunque algunos avances se han hecho en el rubro del desarrollo de “tecnología limpia”, es una realidad también que la mayor parte de la industria existente aún presenta la necesidad de tratar sus efluentes y más aún, de mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento empleados. (Freire et. al. 2000)

En este rubro, un buen número de procesos de oxidación avanzada (POA) se han aplicado con éxito para degradar los contaminantes presentes en las aguas. Con ello los POA se han convertido en tecnologías prometedoras para el tratamiento de contaminantes orgánicos en las aguas. Estos métodos se basan en la generación de un poderoso agente oxidante: el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual es capaz de oxidar compuestos orgánicos y poder llegar hasta su mineralización. (Raj y Quen, 2005)

La oxidación se define como la transferencia de uno o más electrones de un donador electrónico (reductor) a un aceptor de electrones (oxidante), el cual tiene una mayor afinidad por los electrones. Estas transferencias de electrones resultan en una transformación del oxidante y el reductor, en algunos casos produciendo especies químicas con un número

impar de electrones de valencia. Estas especies, conocidas como radicales, tienen a ser altamente inestables y, por lo tanto, altamente reactivas porque uno de sus electrones se encuentra desapareado. Las reacciones de oxidación que producen radicales tienden a ser seguidas por reacciones oxidantes adicionales entre los radicales oxidantes y otros reactivos (tanto orgánicos como inorgánicos) hasta que se formen productos de oxidación termodinámicamente estables.

La habilidad de un oxidante de iniciar reacciones químicas es medida en términos de su potencial de oxidación. Los oxidantes más potentes son fluoruro, radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), ozono y cloruro, con potenciales de oxidación de 2.85, 2.70, 2.07 y 1.9 electron volts, respectivamente ([Dorfman and Adams 1973](#)). Los productos finales de la oxidación completa (por ejemplo, mineralización) de compuestos orgánicos son dióxido de carbono, CO_2 y agua, H_2O .

Los POAs involucran dos etapas de oxidación, como se mencionó anteriormente: 1) la formación de fuertes agentes oxidantes (por ejemplo, radicales hidroxilo) y 2) la reacción de estos oxidantes con los contaminantes orgánicos presentes en el agua.

En aplicaciones de tratamiento de aguas, los POAs generalmente se refieren a la subconjunto de procesos que involucran O_3 , H_2O_2 , y/o luz UV, TiO_2 catálisis, cavitación, irradiación con rayos de electrones, y reacciones tipo Fenton; todos estos procesos pueden producir radicales hidroxilo, los cuales pueden reaccionar y descomponer una amplia gama de contaminantes orgánicos. Aunque muchos de los procesos mencionados pueden tener otros mecanismos para la descomposición de contaminantes orgánicos, en general, la efectividad de los POAs es proporcional a su habilidad de generar radicales hidroxilo.

Aunque un gran número de procesos citados, pueden tener otros mecanismos para destruir los contaminantes orgánicos, en general, la efectividad de un POA es proporcional a su habilidad para generar radicales hidroxilo.

Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzados

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

2.1.1.1. Ozonación

Dentro de estos procesos sobresalen algunos como ozonación, siendo de este el objeto de estudio del presente proyecto de investigación a continuación se abordan con más detalle.

La ozonación es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de agua y de aguas residuales ([Agustina, Ang et al. 2005](#)). El uso de ozono para la degradación de contaminantes en el tratamiento de agua ha sido estudiado ampliamente en los últimos treinta años.

La capacidad de desinfección del ozono se ha puesto a prueba en varios trabajos, estudiando la desactivación de diferentes microorganismos.

Tradicionalmente, el uso del ozono como desinfectante y oxidante en el tratamiento de aguas, ha sido asociado con un bajo nivel de eliminación de los sub-productos ([Haughey and Beveridge 1966](#)).

Este es un punto crítico en el uso del ozono, el cual disminuye considerablemente la formación posterior de compuestos bromados ([Yang, Hu et al. 2009](#))

Para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos recalcitrantes tales como organo-halogenados, pesticidas orgánicos, surfactantes, y materiales coloreados, los ingenieros necesitan desarrollar Procesos de Oxidación de Avanzada.

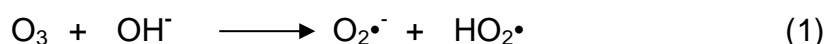
Respecto a la ozonación, éste es un POA cuyas etapas principales son la generación de ozono, el contacto del agua con el ozono y la destrucción del ozono no usado. La efectividad en el uso de ozono es directamente proporcional a la Concentración del ozono (C) y al tiempo de contacto (t).

La ozonación de materia orgánica conduce a la formación de aldehídos y ácidos carboxílicos, los cuales reaccionan con ozono a velocidades de reacción lentas. Esta es una limitación importante de la ozonación para mineralizar los compuestos orgánicos. Además, las reacciones de oxidación con ozono son relativamente lentas y selectivas ([Kasprzyk-Hordern, Ziółek et al. 2003](#)).

El ozono puede actuar mediante dos vías: molecular y producción de radicales hidroxilo. Las etapas del mecanismo de la descomposición directa e indirecta del ozono en solución acuosa son (Razumovski y Zaikov, 1984; Mahmoud y Renato, 2007):

Iniciación

El inicio de la reacción entre el ión hidroxilo y el ozono lleva a la formación del radical anión peróxido $O_2^{\bullet-}$ y del radical hidropéroxilo HO_2^{\bullet} .

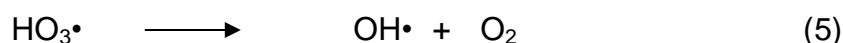
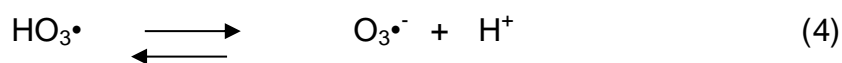
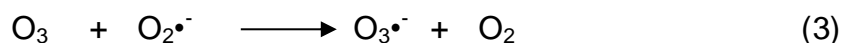


El radical hidroxilo presenta un balance ácido-base.

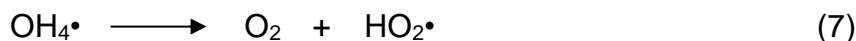
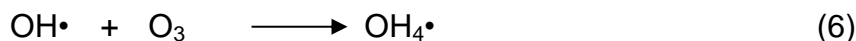


Propagación

El radical anión del ozono ($O_3^{\bullet-}$) formado de la reacción entre el ozono y el radical aniónico del peróxido ($O_2^{\bullet-}$) se descompone muy rápidamente, para formar el radical hidroxilo.

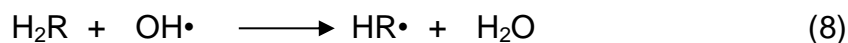


El OH^{\bullet} puede reaccionar con ozono de la manera siguiente:

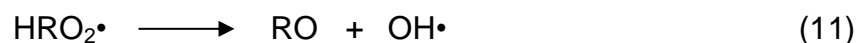
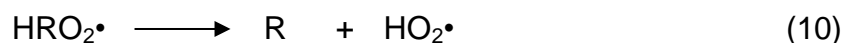
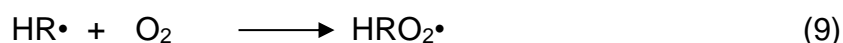


Con el decaimiento de OH_4^{\bullet} para el O_2 y HO_2^{\bullet} la reacción en cadena puede comenzar de nuevo. Sustancias que convierten el OH^{\bullet} a radicales peróxidos $O_2^{\bullet-}$ y/o HO_2^{\bullet} promueven la reacción en cadena y, debido a esto son llamados promotores (Mahmoud y Freire, 2006).

Las moléculas orgánicas, R, también pueden actuar como promotores,

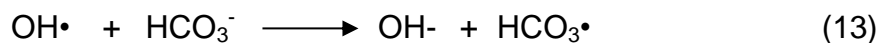
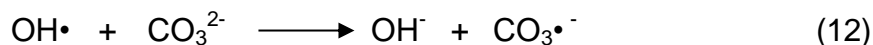


Si el oxígeno está presente, el radical orgánico peroxi $\text{ROO}\cdot$ puede ser formado. Estos pueden reaccionar en seguida, eliminando $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$ el cual entra en la reacción en cadena.

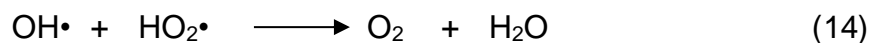


Terminación

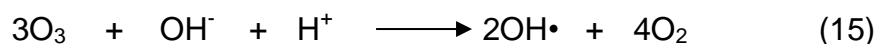
Algunas sustancias orgánicas e inorgánicas reaccionan con el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$ y forman radicales secundarios que no producen $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$, actuando como inhibidores de la reacción en cadena.



Otra posibilidad de la reacción de terminación es la reacción entre dos radicales:



La combinación de estas reacciones muestra que tres moléculas del ozono producen dos radicales hidroxilos $\text{OH}\cdot$ (Mahmoud y Freire, 2006).



A través de los numerosos trabajos publicados que se ocupan de la ozonación, las ventajas de este proceso para el tratamiento de agua residual han sido evidenciadas:

- Es efectivo en un amplio rango de temperatura y pH.
- Reacciona rápidamente con bacterias, virus y protozoos.
- Es un potente oxidante que requiere periodos cortos de contacto.
- Reduce la demanda química de oxígeno, turbiedad, color.
- No requiere de la adición de reactivos químicos en el tratamiento

Las etapas principales del proceso, como el maximizar el contacto del ozono con el efluente a tratar, han motivado la implementación de diversas estrategias de mejora, siendo una de ellas el diseño del reactor. En este sentido se han utilizado principalmente reactores de tanque agitado, que tienen la desventaja al presentar problemas en el escalamiento. Así pues, un reactor que hasta en la última década se ha implementado para llevar a cabo este proceso son las columnas de burbujeo. (Mahmoud, *et. al.* 2007, Natividad 2004) Aún en este rubro existen varias posibilidades de mejora ya que las columnas de burbujeo pueden tener diversas configuraciones y por ende presentar cada una de ellas una hidrodinámica diferente que afecte de manera determinante la eficiencia del proceso (transferencia de masa del ozono a la solución). Es esta una variable a estudiar en este proyecto y más adelante se describe a detalle el sistema a utilizar.

2.1.1.2 Ozonación catalizada

Recientemente la ozonación catalizada ha atraído gran atención como un proceso efectivo para la remoción de compuestos orgánicos del agua. Fue desarrollado para superar las limitaciones del proceso de ozonación, tales como la formación de subproductos y reacciones selectivas del ozono (Kasprzyk-Hordern, Ziólek et al. 2003) (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern 2010)

Como característica general, se ha encontrado que la ozonación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua, no es suficientemente efectiva permitiendo inevitablemente que se formen ácidos de cadena corta, los cuales tienen efectos peligrosos en el ambiente, por lo que se requiere que estos sean mineralizados (Ulmgren 1997). Las montmorillonitas de intercambio iónico tales como NaMt, Fe(II)Mt, Co(II)Mt, Ni(II)Mt, y

Cu(II)Mt mostraron actividad catalítica en la ozonación de ácido oxálico presente en agua, a temperatura ambiente en el rango de pH entre 3.4 y 6.0 (Azzouz *et. al.* 2010).

Tanto metales como óxidos metálicos soportados y no soportados, son los catalizadores más comunes probados para la ozonación de compuestos orgánicos, en el en agua ([Qi, Xu et al. 2012](#)) ([Rodríguez, Fernández et al. 2012](#))

La literatura relativa a la ozonación catalítica concierne a la activación del ozono con los metales en solución o al comportamiento homogéneo de los catalizadores sólidos. ([Huang, Lan et al. 2012](#), [Lv, Hu et al. 2012](#), [Qi, Xu et al. 2012](#))

Se ha reportado que un gran número de metales (Ni, Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Cr) bajo diversas formas (sales de metales reducidos, óxidos sólidos, metales depositados en soportes) aumentan la eficiencia del ozono en la remoción (o conversión) de diferentes compuestos orgánicos en solución acuosa. (Legube, *et. al.* 1999).

Por otro lado, la oxidación fotocatalítica y la ozonación, parecen ser las tecnologías para el tratamiento más populares comparadas con otros procesos de oxidación avanzada (POAs), como lo muestra una gran cantidad de información disponible en la literatura. ([Mahmoodi 2011](#), [Rodríguez, Fernández et al. 2012](#))

En consecuencia, se espera en la combinación de dos o más POAs, aumente la generación de radicales libres, los cuales eventualmente, conducirán a velocidades de reacción más altas.

El uso de la combinación entre fotocatalisis y ozonación es una ruta atractiva ya que mejora el rendimiento de ambos procesos, por medio de la generación de radicales hidroxilo, un agente altamente reactivo que puede oxidar completamente la materia orgánica presente en un sistema acuoso ([Agustina, Ang et al. 2005](#))

2.2 Arcillas pilareadas con Fe

Las arcillas pilareadas son aluminosilicatos que se preparan mediante intercambio iónico de los cationes Na^+ y Ca^{2+} , presentes en el espacio interlamilar de la arcilla natural, por polioxocaciones inorgánicas metálicas. Tras calcinación, estos polioxocaciones forman los

correspondientes óxidos metálicos que actúan como pilares de las láminas de la arcilla. Estas arcillas presentan, debido al pilareamiento, una mayor área superficial, un mayor tamaño de poro y mayor estabilidad térmica, así como la acidez suficiente como para tener un alto potencial catalítico (Baes and Mesmer 1976).

Los polioxicaciones metálicos aparentemente se agregan para formar cationes oligoméricos en solución. El tamaño de estos oligómeros. En principio, cualquier óxido metálico o sal que forme especies polinucleares en hidrólisis, puede ser insertada como pilar. (Baes and Mesmer 1976).

Al poseer un elevado número de centros con gran fortaleza ácida, son adecuadas como catalizadores en procesos en los que sea necesario conjugar acidez y accesibilidad a los centros activos. La distribución de dichos centros puede modificarse, de forma similar a las zeolitas, mediante intercambio iónico o tratamiento con vapor de agua.

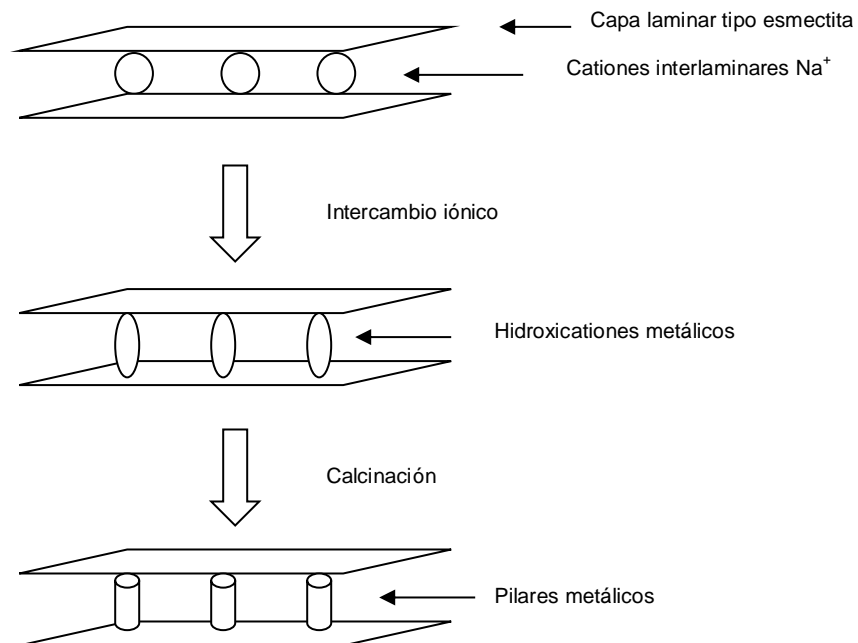


Figura 2.1 Esquema de la síntesis de las arcillas pilareadas

Desde el descubrimiento en 1986 de las propiedades catalíticas de las zeolitas intercambiadas con cobre en la descomposición de óxidos de nitrógeno, empleando

hidrocarburos como reductores en presencia de oxígeno, el elevado número de trabajos publicados ha mostrado el alto interés de este tema de investigación y la necesidad de profundizar en el mismo. Por otro lado, uno de los principales objetivos relacionados con la síntesis de nuevos materiales, es obtener productos de interés a partir de otros abundantes de menor valor añadido. Una de las posibles alternativas se basa en el empleo de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC). La preparación de las arcillas pilareadas se basa en las conocidas propiedades de intercambio iónico y de hinchamiento que poseen las arcillas laminares del tipo esmectita (montmorillonita, saponita, beidellita...) ([Cañizares, Valverde et al. 1999](#)). Estas propiedades permiten el intercambio de los cationes presentes en la arcilla natural por polioxocaciones de alto peso molecular, producto de la hidrólisis de ciertos metales (Al, Zr, Cr, Fe, Ti...). Como consecuencia, se produce un aumento del tamaño de poro del material resultante y del área superficial, siendo la acidez del material obtenido suficiente para catalizar reacciones de hidrocraqueo, hidrodeshidrosulfuración e hidroisomerización.

Arcillas pilareadas con titanio se han utilizado como catalizador base en la reacción SCR de NOx, utilizando hidrocarburos como agente reductor ([Belver 2010](#)).

Se estudió el comportamiento de arcillas impregnadas con sales de hierro para la oxidación de naranja II en solución acuosa ([Herney-Ramirez, Vicente et al. 2010](#)).

CAPÍTULO III

3. Justificación

La disponibilidad de agua libre de contaminantes se ha convertido en una constante preocupación del ser humano. Esto no sólo por una gran parte de la población del mundo que no goza del vital líquido sino también por los efectos negativos observados en el ecosistema acuático.

Aunque algunos avances se han hecho en el rubro del desarrollo de “tecnología limpia”, es una realidad también que la mayor parte de la industria existente aún presenta la necesidad de tratar sus efluentes y más aún, de mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento empleados. En este rubro, los procesos de oxidación avanzada y en específico la ozonación, ha demostrado ser una tecnología muy prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos orgánicos no fácilmente removibles.

En cuanto a la ozonación aún existen retos por enfrentar y uno de ellos es la intensificación de la transferencia de masa gas-líquido. Así pues, en este proyecto se pretende abordar tal problema mediante el empleo de una columna de burbujeo de flujo ascendente.

Se propone como compuesto modelo de contaminante en solución acuosa a un colorante índigo carmín para establecer la eficiencia de degradación. Este compuesto se eligió debido a que presenta una estructura común en los compuestos orgánicos persistentes.

3.1 Hipótesis

El proceso de ozonación catalizado con arcillas pilareadas con Fe empleando una columna de burbujeo operando en flujo ascendente permitirá la remoción en un 95% del colorante índigo carmín.

3.2. Objetivos general y específicos

3.2.1 General

Estudiar la cinética de oxidación del colorante índigo carmín mediante ozonación catalizada con arcillas pilareadas con Fe, en una columna de burbujeo de flujo ascendente,

3.2.2. Específicos

- Evaluar el desempeño de la degradación del colorante índigo carmín en una columna de burbujeo de flujo ascendente mediante la ozonación catalizada con arcillas pilareadas con hierro.
- Establecer las mejores condiciones de degradación (dentro del rango de operación permisible) para la oxidación del colorante índigo carmín (pH, dosis de ozono, flujo de entrada y concentración del catalizador) dentro de una columna de burbujeo de flujo ascendente
- Determinar la cinética de ozonación del colorante índigo carmín a las mejores condiciones de degradación en el reactor.

CAPÍTULO IV

4. Experimentación

4.1. Proceso de ozonación

La ozonación de soluciones del colorante índigo carmín se realizó en un reactor de vidrio (columna de burbujeo de flujo ascendente).

La columna de burbujeo de flujo ascendente tiene un diámetro interno de 10 cm y una altura de 0.3 m (figura 1), de tal manera que se pudo operar el reactor en semibatch, con un volumen de 0.5 L con un flujo de ozono entre 0 – 60 ml/min.

El ozono se generó a partir de aire utilizando un generador tipo corona de descarga marca Pacific Ozone Technology regulando el flujo de aire a 5 - 12 SCFH y un porcentaje de generación de ozono en la salida del 85 %, señal enviada al generador de ozono de 3.7 V y presión del reactor 8-12 psig. Se llevó a cabo la calibración del generador de ozono para determinar la cantidad exacta de ozono por el método espectrofotométrico de azul índigo en fase acuosa.

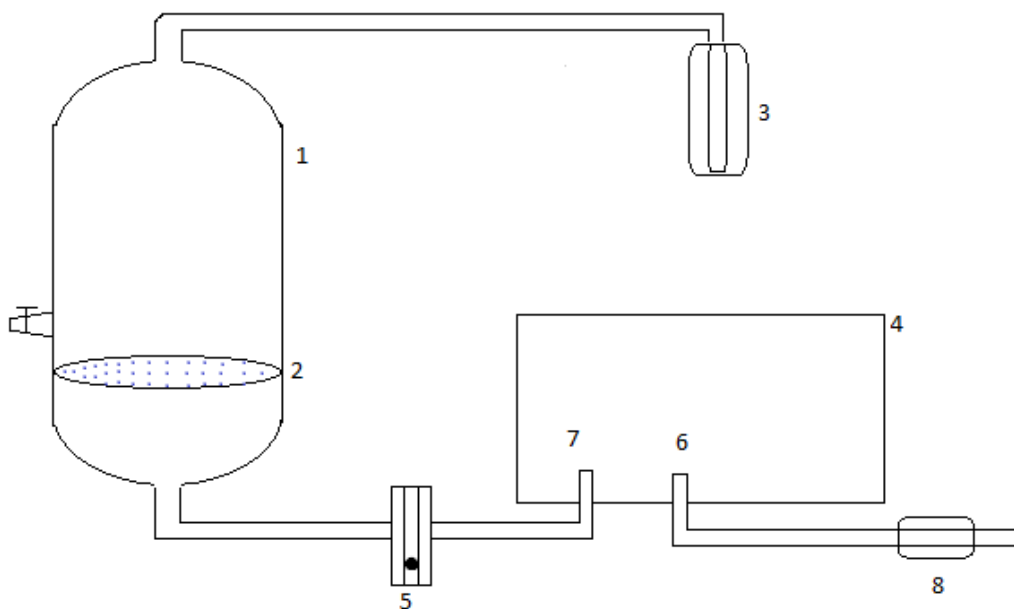


Figura 4.1. Esquema del tratamiento de ozonación en una columna de burbujeo de flujo ascendente. 1) Reactor de vidrio (columna de vidrio) 2) Difusor poroso de vidrio, 3) Trampa de KI, 4) Generador de ozono 5) Medidor de flujo del gas aire/ozono, 6) Entrada de aire, 7) Salida de gas aire/ozono, 8) Deshumificador de aire

4.2. Diseño experimental

Se estudió el efecto de pH inicial (3.0 - 6), flujo de ozono (20 – 60 ml/min), concentración del catalizador (50, 100 y 1000 mgL⁻¹) sobre las variables demanda química de oxígeno (DQO) y concentración del colorante índigo carmín en el tiempo. La concentración del colorante índigo carmín inicial fue 1000 mgL⁻¹. La presión de ozono y temperatura del sistema no se variarán. El efecto del pH y el flujo de ozono se estudiarán de acuerdo con un diseño de experimentos tipo factorial (2²). Donde los valores mínimo y máximo serán los del rango arriba mencionado.

4.3. Equipo, reactivos y técnicas de cuantificación

4.3.1. Equipos

Tabla 4.1 Descripción de los equipos usados en la experimentación

Equipo	Descripción
Generador de ozono	Marca Pacific Ozone Technology, modelo Lab. 21. Presión máxima de reactor 12 psig (0.8 bar), máxima concentración de ozono 8% en peso, producción máxima de ozono 18 g/h
Espectrofotómetro UV-Vis	Perkin_Elmer Model Lambda 25 UV/vis,
Reactor de digestión para Demanda Química de Oxígeno	Marca Orion COD165 Thermoreactor, para digestión de hasta 25 viales, a 100°C, 120°C, 150°C, 160°C or 165°C en 30, 60, 120 minutos o continuo
Balanza analítica	Marca Ohaus

Potenciómetro	
Reactor de vidrio con difusor poroso de vidrio	Con un diámetro interno de 10 cm y una altura de 0.3 m, entrada de gas en la parte inferior.

4.3.2. Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron grado reactivo

- Indigo carmine (Sigma-Aldrich)
- Isatin 98 (Sigma-Aldrich)
- Yoduro de potasio (Sigma-Aldrich)
- Tubos de DQO
- Ag_2SO_4 (Sigma-Aldrich)
- Bentonita purificada grado reactivo (Fisher Scientific)
- H_2SO_4 (Sigma-Aldrich)
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Sigma-Aldrich)
- HgSO_4 (Sigma-Aldrich)
- NaOH (Sigma-Aldrich)

4.3.3. Técnicas de Cuantificación

A continuación se resumen las técnicas para cuantificar las variables de interés en las diferentes etapas arriba descritas.

Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Dicha técnica mide la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada con una mezcla de H_2SO_4 y H_2CrO_4 a ebullición. Esta determinación se realizará de acuerdo con la norma NMX-AA-030-SCFI-2001. Estas mediciones se realizarán como un indicador inicial de la mineralización del colorante índigo carmín.

Cuantificación del colorante índigo carmín.

Para determinar la concentración de índigo carmín en la solución tratada, se construyó una curva de calibración (gráfica de Beer-Lambert) de la concentración como función de la absorbancia. La absorción a 611 se determinó con una serie de soluciones de concentración conocida utilizando un espectrofotómetro Perkin_Elmer Model Lambda 25 UV/vis, posteriormente se obtendrá la ecuación lineal.

Cuantificación de ozono fase líquida

Se llevó a cabo por medio del método espectrofotométrico de azul índigo. En solución ácida, el ozono decolora rápidamente el índigo. La disminución de la absorbancia es proporcional al aumento de concentración y la constante de proporcionalidad a 600 nm es de $0.42 \pm 0.01/\text{cm}/\text{mg}/\text{L}$ ($\Delta\epsilon = 20000 \mu\text{cm}$ comparada con la absorción UV del ozono puro de $\epsilon = 2.90 \mu\text{cm}$ a 258 nm).

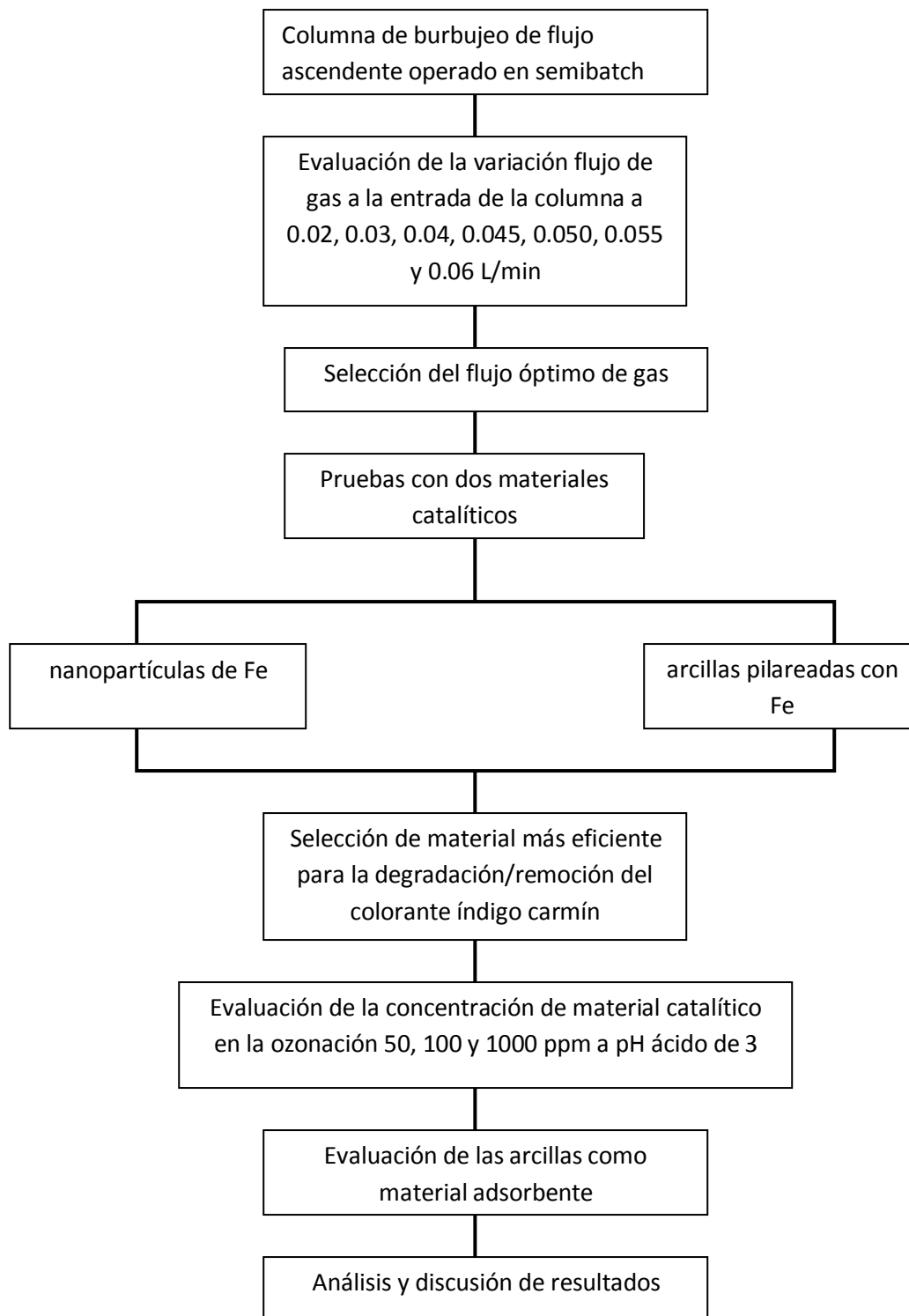
4.4. Preparación de la solución modelo

La solución a tratar, se preparó con colorante índigo carmín grado reactivo 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico, a 1000 mgL^{-1} con agua deionizada (conductividad de $18.2 \mu\Omega$).

4.5. Descripción de la experimentación

Para llevar a cabo el estudio de las variables que influyen en la degradación del colorante índigo carmín mediante la ozonación catalizada, se diseñó la siguiente metodología experimental

A continuación se dan más detalles de la operación del reactor



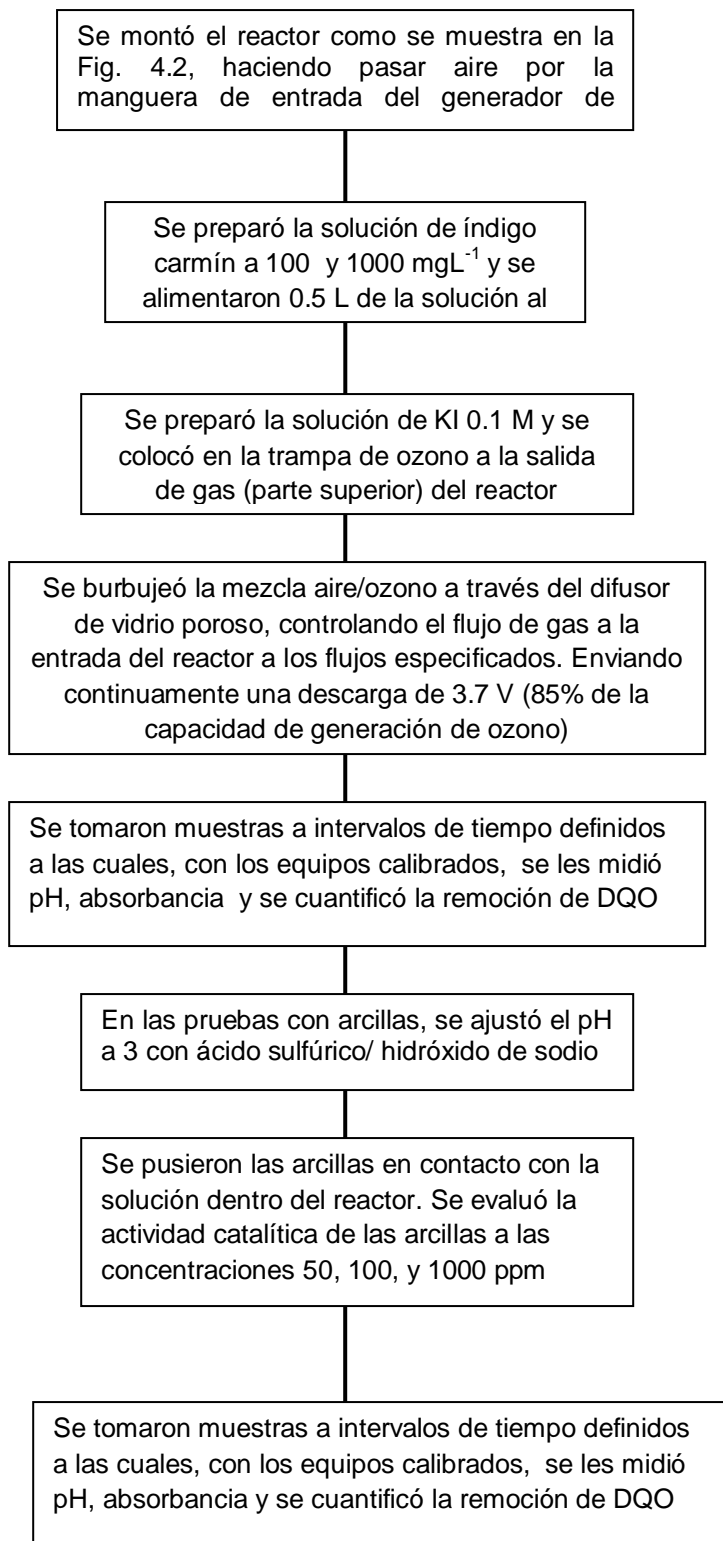




Figura 4.2 Montaje de la columna de burbujeo de flujo ascendente



Figura 4.3 Generador de ozono

CAPÍTULO V

Acuse de recibo

918025: Acknowledging Receipt

De: International Journal of Photoenergy reem.ashraf@hindawi.com

Para: miriam.anabel@gmail.com

Fecha: 12/07/13 8:04 p.m.

Dear Dr. Miriam Bernal,

I am writing to let you know that your Research Article titled "Ozonation catalyzed by Fe-pillared clays," by Miriam Bernal, Rubi Romero, Gabriela Roa-Morales, Carlos Barrera Díaz, Teresa Torres-Blancas and Reyna Natividad has been submitted to International Journal of Photoenergy by Reyna Natividad and it has been assigned the manuscript number 918025.

You will be receiving a copy of all the correspondences regarding this manuscript. However, only the submitting author will be able to upload any revisions to the Manuscript Tracking System.

In order to view the status of your manuscript, we have created an account for you in the journal's Manuscript Tracking System at <http://mts.hindawi.com/>, which you may access after resetting your password using the link below:

<http://mts.hindawi.com/reset.password/8edd1de1-492d-4242-b091-6298f3d16936/>

Please feel free to contact me with any inquiries you may have.

Best regards,

Reem Ashraf
Editorial Office
Hindawi Publishing Corporation
<http://www.hindawi.com>

Ozonation catalyzed by Fe-pillared clays

Miriam Bernal, Rubí Romero, Gabriela Roa, Carlos Barrera, Teresa Torres-Blancas and Reyna Natividad*

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM Carretera Toluca

Atlacomulco km 14.5, 50200, Toluca, México

*Corresponding autor: reynanr@gmail.com

Abstract

The ozonation catalyzed by iron pillared clays was studied. The degradation of dye indigo carmine (IC) was elected as test reaction. Fe-Pillared clays were synthesized by employing hydrolyzed FeCl_3 solutions and bentonite. The pillared structure was verified by XRD and by XPS the oxidation state of iron in the synthesized material was established to be +2. By atomic absorption the weight percentage of iron was determined to be 30. The reaction was conducted in a laboratory scale up-flow bubble column reactor. From the studied variables the best results were obtained with a particle size of less than 60 microns, pH=3, ozone flow of 45 ml/min and catalyst concentration of 100 mg/L. IC was completely degraded and degradation rate was found to be double when using Fe-PILCS than with ozone alone. DQO reduction was also significantly higher with catalyzed than with non-catalyzed ozonation.

Introduction

A vast amount of water is employed by the textile industry. Because of the dyeing process, the produced wastewater contains strong color and this is reflected as well in a high chemical oxygen demand (COD). It has been estimated that 1–15% of the dye is lost during dyeing and finishing processes and is released into wastewater [1-2]. Even small quantities (0.005 mg L^{-1}) of dyes in water are unacceptable since the discharge of effluents containing reactive dyes into the environment can

interfere with transmission of sunlight into flowing liquid [3]. This causes perturbations in aquatic life and the food web [4]. Thus, an effective and economical technique for removing dyes from textile wastewaters is needed [5]. In this sense, several conventional methods for treating dye effluents have been studied, such as photodegradation [6], adsorption [7], filtration [8], coagulation [9] and biological treatments [10]. However, due to the stability of the molecules of dyes some of these methods are not completely effective and/or viable. In recent years, water treatment based on the chemical oxidation of organic compounds by advanced oxidation processes (AOPs) like ozonation has drawn attention. Ozonation, which is effective, versatile, and environmentally sound, has been tested as a good method for color removal [11]. Ozone is a strong oxidant ($E^\circ = 2.07$ V) and reacts rapidly with most of organic compounds [12]. It oxidizes organic pollutants via two pathways: direct oxidation with ozone molecules and/or the generation of free-radical intermediates, such as the $\bullet\text{OH}$ radical, which is a powerful, effective, and non-selective oxidizing agent [13-14]. However, the degree and rate of oxidation by ozonation is limited by the chemical structure, i.e amines, linear chain alcohols and ketones are harder to be oxidized by ozone than some aromatic compounds [15]. This has motivated the search for more efficient ozonation processes. In this context, metal-catalyzed ozonations have particularly drawn attention but water contamination by metals turned out to be a major problem [16, 17]. The aim of this work is to evaluate the efficiency of ozonation of carmine indigo catalyzed by an Fe-pillared clay. The clay is expected to retain the iron within its structure so that the solution is not contaminated with the metal.

Clays are natural abundant minerals that can be obtained from some mines in high purity [18]. However, is important to modify them to obtain homogeneous materials that can be used with reliable results. Furthermore, although clay possesses large surface area, this is not accessible due to the strong electrostatic interaction between sheets and charge balancing cations. Thus, to gain access to the interlaminal area large cations (“pillars”) should be placed between sheets; as a result an increase in the

surface area is obtained. Pillared clays are microporous materials that are obtained by exchanging the interlayered cations of layered clays with bulky inorganic polyoxocations, followed by calcinations [19-22]. After pillaring, the presence of this new porous structure and the incorporation of new active sites present several possible applications of these materials [23]. As described by Catrinescu, et al., there are few examples in where iron containing synthetic clays have been tested as solid catalyst to promote the Fenton reaction [24]. Some reports indicate that pillared clays can be used as Fenton catalyst, these reports refer the catalytic activity imparted by the pillars, which become the actual catalytic sites [25-27]. However, in all the previous research the addition of Hydrogen peroxide has been the common reactive added to promote the Fenton reaction. To the authors knowledge there are no reports of the efficiency of ozonation of dyes catalyzed with Fe-pillared clays.

Materials and methods

2.1 Reagents

Sulfuric acid, sodium hydroxide and indigo carmine dye analytical grade were purchased from Sigma-Aldrich Chemicals. The acid and the base were used without further purification to adjust the solutions pH to 3. Purified-grade bentonite was supplied by Fisher Scientific. Fe-PILCs

Ozone was generated *in-situ* from dry air by an ozone generator (Pacific Ozone Technology), with an average ozone production of $0.005 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

2.2 Synthesis of Fe-PILCs

The Fe pillared clay (Fe-PILC), used as catalyst, was prepared by a purified-grade bentonite supplied by Fisher Scientific. Fe-PILCs were prepared using $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH solutions (Valverde 2005). The first was added to the NaOH solution to obtain the required OH/Fe molar ratio. In order to avoid precipitation of iron species, the pH was kept constant at 1.78-1.80. The mixture was aged for 4 h under stirring at room temperature. The pillared solution was then slowly added to a suspension of bentonite

in deionized water. The mixture was kept under vigorous stirring for 12 h at room temperature. Finally, the solid was washed by vacuum filtration with deionized water until it was chloride free (conductivity < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Finally, the solid was air dried (70 $^{\circ}\text{C}$) and calcined for 2 h at 400 $^{\circ}\text{C}$.

2.3 Catalyst characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Bruker Advance 8 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation at 35 kV and 30mA. Data were collected over 2θ range of 3-12 $^{\circ}$ with a step of 0.04 $^{\circ}/\text{min}$. X-ray diffraction pattern suggest that the original bentonite was successfully pillared, presenting one peak corresponding to the (0 0 1) reflection in Fe-PILC calcined at 400 $^{\circ}\text{C}$ appeared at smaller 2θ angles ($2\theta \approx 4^{\circ}$). Valverde et al. (2005) explained that this result clearly indicates an enlargement of the basal spacing of the clay as consequence of the pillaring process.

The total iron content incorporated into the catalyst was determined by using a SpectrAA 240FS Atomic Absorption Spectrophotometer. Before analysis, the samples were dissolved in hydrofluoric acid and diluted to the interval of measurement.

Specific surface area and pore-size distribution was determined by N_2 adsorption at 77 K in a static volumetric apparatus (Micromeritics ASAP 2010 sorptometer). Pillared clays were outgassed prior use at 180 $^{\circ}\text{C}$ for 16 h under vacuum of 6.6×10^{-9} bar. Specific total surface area was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation, whereas specific total pore volume was evaluated from nitrogen uptake at N_2 relative pressure of $P/P_0 = 0.99$.

The chemical state of the Fe was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Jeol JPS 9200) with a standard Mg $\text{K}\alpha$ excitation source (1253.6 eV). Binding energies were calibrated with respect to the carbon signal (C1s) at 285 eV.

2.4 Ozonation Experiments

The ozonation experiments were conducted in an up-flow glass bubble column reactor. The gas mixture ozone/air was continuously fed with a flow rate varying from 0.02 to 0.06 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ through a

gas diffuser with a 2mm pore size at the bottom of the reactor. The excess of ozone in the outlet gas was decomposed was trapped in a KI solution. Samples were taken at specific time intervals to be analyzed. Fe -pillared clays were crushed and sieved to a particle size of 63 μm . All the experiments were carried out at room temperature ($19^\circ\text{C} \pm 2$). pH was adjusted at 3.0 with analytical grade sulfuric acid and sodium hydroxide.

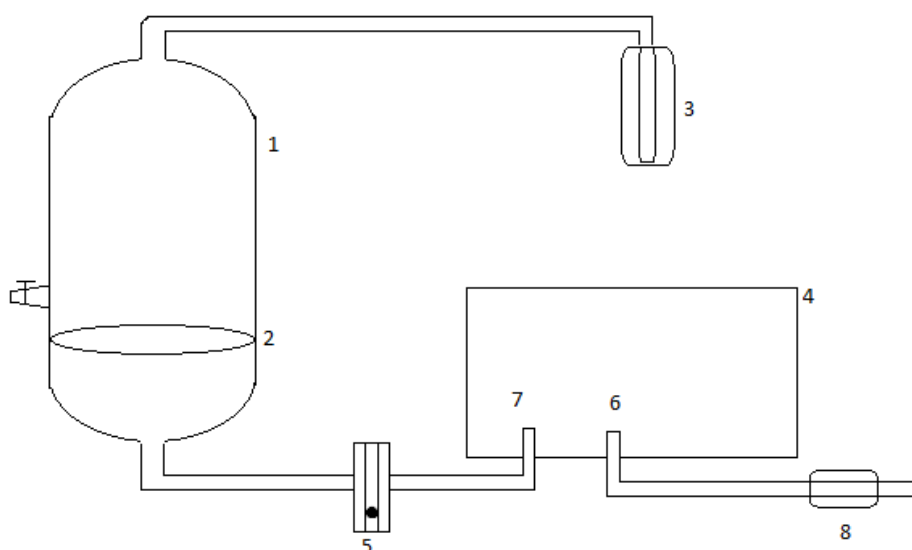


Figure 1. Schematic apparatus for the ozonation reaction. 1) Up-flow glass bubble column reactor, 2) Porous glass (gas diffuser), 3) KI solution trap, 4) Ozone generator, 5) Flow meter, 6) Dry air inlet, 7) Ozone output, 8) Air dryer

2.5 Chemical analysis

Concentration of indigo carmine was determined by UV-vis spectrophotometry technique, using an Perkin_Elmer Model Lambda 25 UV/vis spectrophotometer with a wavelength range of 190-1100 nm. Samples absorbance was scanned from 200 to 900 nm, and a maximum absorbance at 611 nm was observed. The scan rate was $960 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. The samples were scanned in a quartz cell with 1 cm optical path.

In order to establish the mineralization degree of indigo carmine, Chemical Oxygen Demand of samples was determined by means of the American Public Health Association (APHA) standard procedures [28].

Results and discussion

3.1 Fe-PILCs characterization

The XRD pattern of Fe-PILC after calcinations at 400 °C is shown in Figure 2. This pillared material exhibits a peak at $2\theta \approx 4^\circ$ which is commonly assigned to the basal (0 0 1) reflection ($d(0\ 0\ 1)$). The basal spacing represents the distance between two clay layers, including the thickness of one of the layers. The lower 2θ values ($2\theta \approx 4^\circ$) are a clear indicative of the enlargement of the basal spacing of the clay as consequence of the pillaring process, as explained in a previous work (Valverde, 2005). In this pillared clay a broader peak in the range $2\theta \approx 7-9^\circ$ was observed. This can be ascribed to two overlapped peaks the (0 0 2) reflection of the pillared clay and the (0 0 1) reflection corresponding to the intercalation of a proportion of monomeric species of small size, thus leading to smaller openings of the clay layers (Cheng and Yang, 1995).

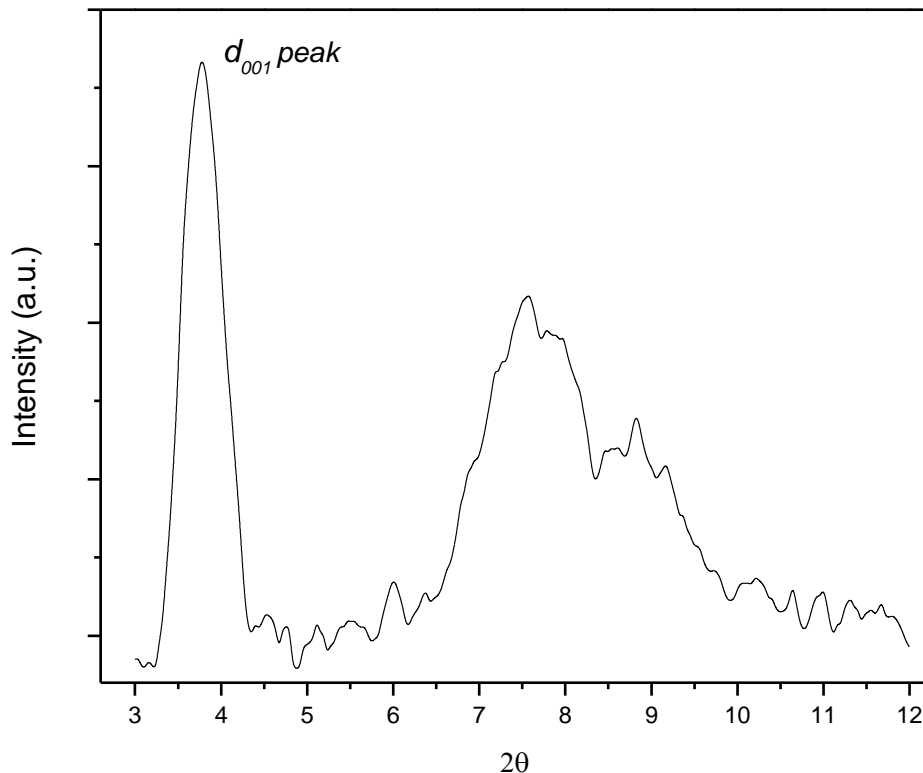


Figure 2. X-ray diffraction pattern of Fe-PILC.

Table 1 shows the main textural characteristics, the Fe content of the samples prepared and the basal spacing corresponding to both the parent clay and the Fe-PILC calcined at 400 °C. As can be seen, the pillared process increases the basal spacing of the clay. The surface area analysis would indicate that the pillaring process produces a significant increase in the surface area of parent clay, due mainly to the micropores formation (Pesquera, 1991).

Table 1. Main characteristics of parent clay and Fe-PILC catalyst

Sample	$d(001)$ (Å)	Surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Fe (wt. %)
Bentonite	---, 9.6 ^b	35	0.0028	2.7
Fe-PILC	24.22 ^a , 11.6 ^b	283	0.125	16

^a1st peak ($2\theta \approx 4^\circ$)

^b2nd peak ($2\theta \approx 7-9^\circ$)

XPS analysis was performed in order to corroborate the presence of iron and identify its chemical state. The XPS spectrum corresponding to the Fe 2p^{3/2} narrow scan region of the Fe-PILC was observed (data not shown). According to the National Institute of Standards and Technology (NIST), this peak (≈ 710 eV) corresponds to FeO (Fe²⁺). This result is coherent with TPR studies that indicated Fe-pillared clays present only one reduction peak that corresponds to the Fe³⁺ \rightarrow Fe²⁺ reduction process (Valverde, 2005).

3.2 Ozonation experiments

3.2.1 Effect of ozone flowrate

In an up-flow bubble column the gas flowrate is expected to affect, among other aspects, the rising bubble velocity and therefore the contact time of the gas with the solution. This is finally reflected in the gas mass transferred to solution. Thus, gas flowrate is an important variable in the study of any three-phase system. In this case, to do so, this variable was studied only under the presence of ozone in the range of .020-.060 L/min. Figure 3 shows the obtained averaged results of two repetitions per flowrate. It can be observed that at all experiments 100 % degradation of indigo carmine (IC) was achieved. The velocity at which this occurs, however, depends on ozone flowrate. It can be observed that depletion of indigo carmine concentration along time increases when increasing of flowrate. Nevertheless, when flowrate is 0.06 L·min⁻¹ the rate of indigo carmine degradation becomes slower. This means that a maximum of ozone in solution is achieved before this flowrate and this is observed to happen when a 0.045 L·min⁻¹ is employed. Therefore, the rest of experiments were conducted at this flowrate.

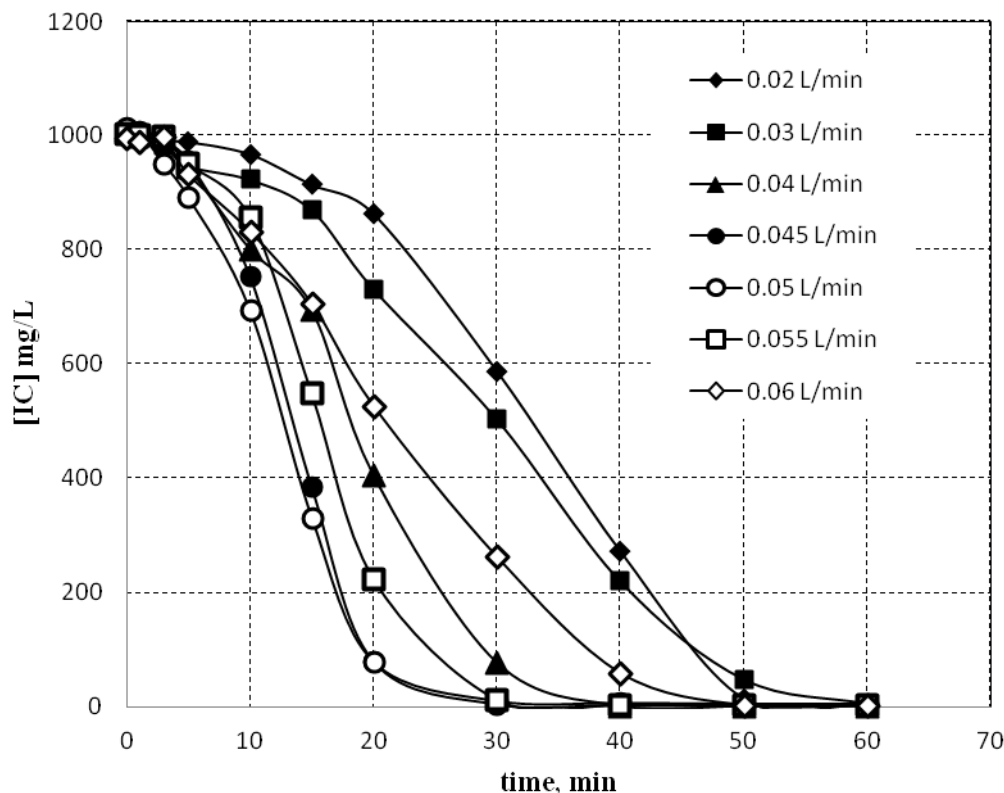


Figure 3. Influence of gas flowrate on the indigo carmine concentration.

3.2.2 Effect of mass of catalyst

In order to study the effect of this variable four experiments with their corresponding repetitions were conducted within the catalyst concentration range of 0-0.1% w/w and with an initial concentration of IC at all cases of 1000 ppm. From figures 4 and 5, the positive effect of the Fe-pillared clay is evident. The presence of the catalyst enhances the ozonation process, and the mass of catalyst has a strong influence over the dye degradation. This increases when mass of Fe-pillared clays increases and this is also an indicative of the liquid-solid mass transfer resistance being negligible. It is observed in figure 4 that by only adding 0.01% w/w of catalyst the IC degradation rate is doubled. Moreover, figure 5 shows that the use of catalyst not only makes IC degradation faster but also its mineralization.

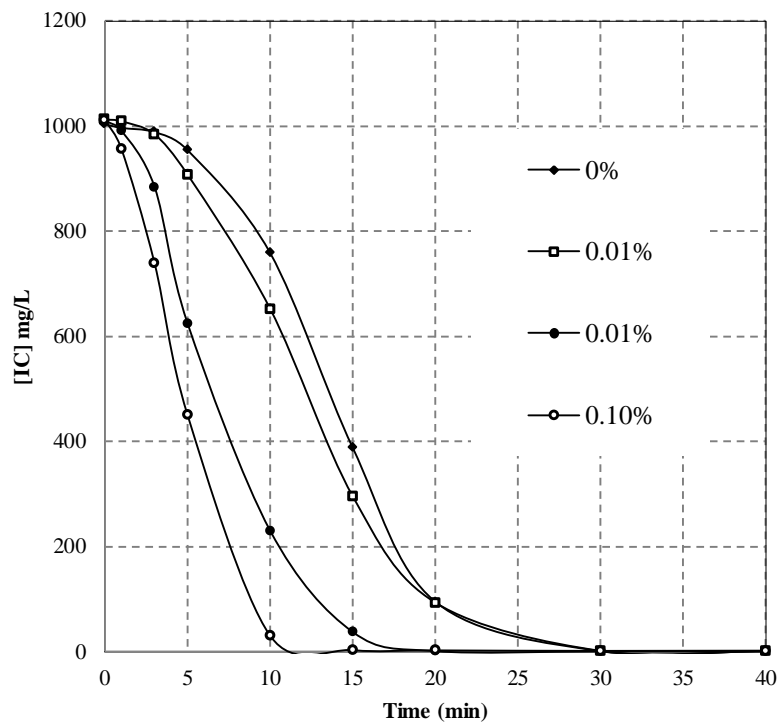


Figure 4. Effect of catalyst concentration (% w/w) on Indigo Carmine concentration.

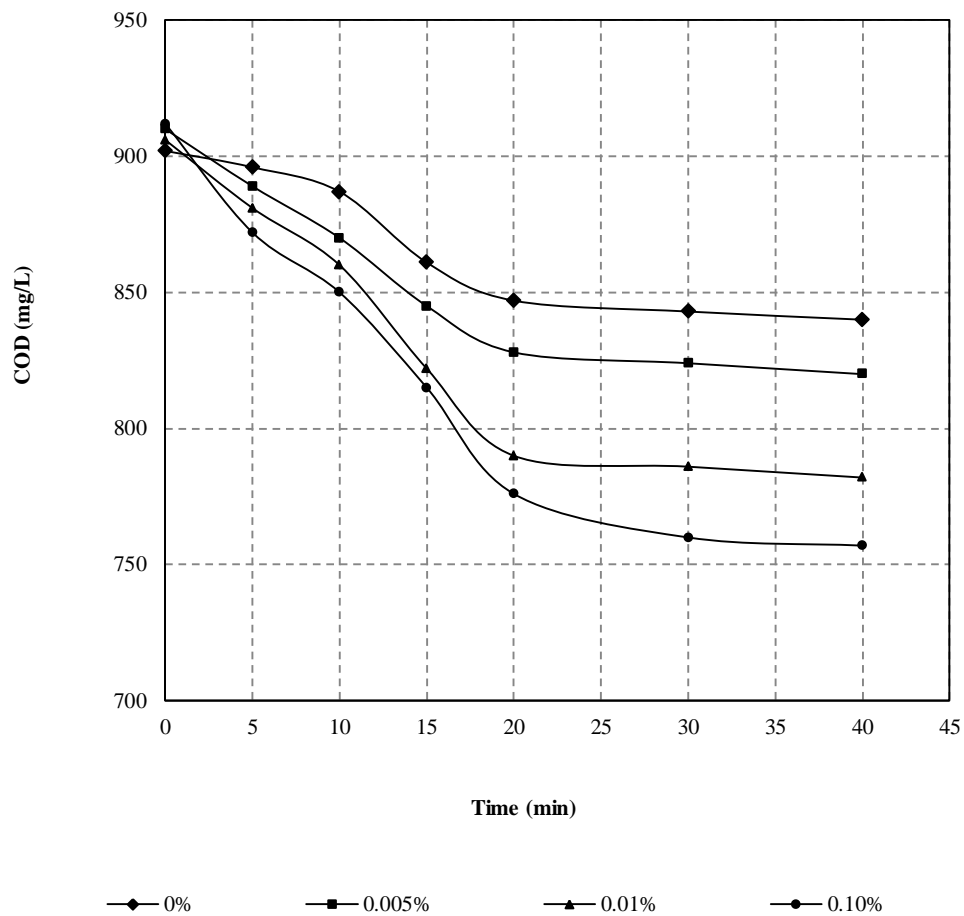
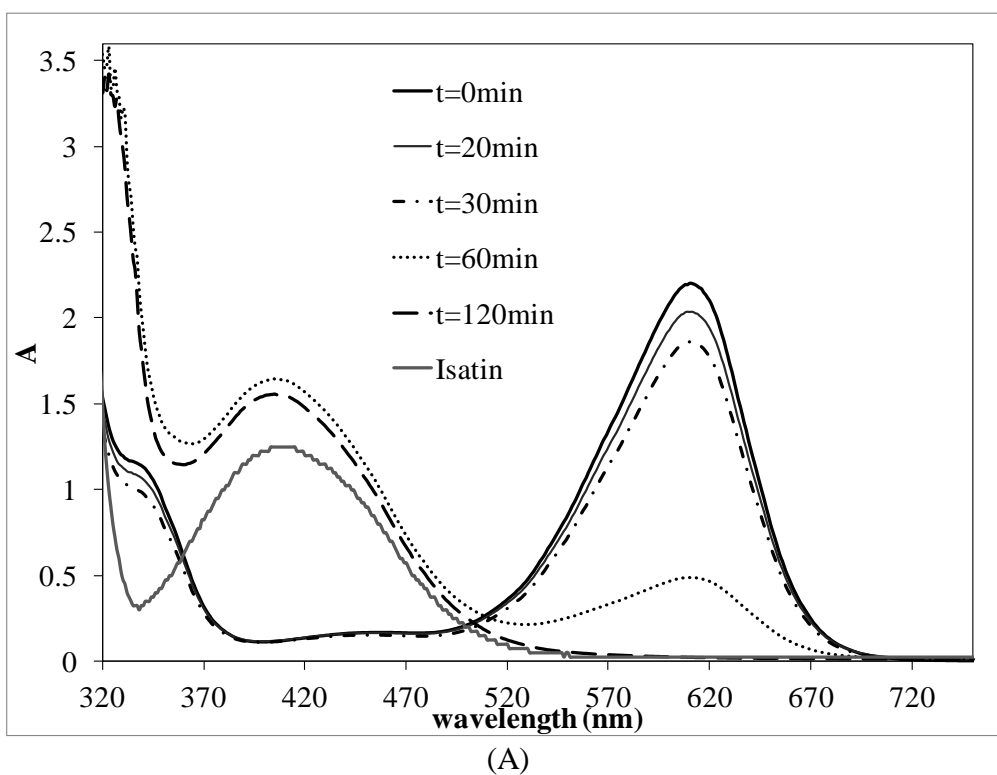


Figure 5. Effect of catalyst concentration on Chemical Oxygen Demand (COD)

It is worth noticing that the role of Fe-PILC as catalyst rather than as sorbent was confirmed by means of an adsorption experiment. It was found that only 2.9% of IC is removed by this phenomenon during the time of reaction (60 min). All the experiments were carried out at pH 3 to avoid the precipitation of Fe [29].

Figure 5 indicates that mineralization degree depends on catalyst concentration. To elucidate the species that became resistant to each treat the UV-Vis spectra of the reacting solution as function of time were analyzed and these are depicted in figure 6. It can be observed in this figure that the

corresponding spectrum to the CI presents two absorption bands with maximums at 600 and 340 nm. The former band is characteristic of Indigo and the latter is ascribed to auxochromes (N, SO₃) joint to the benzene ring. When ozone is applied to the CI solution, it can be observed in figure 6A that the maximum absorbance at 600 nm decreases and this indicates the characteristic blue color is diminishing also. This may be due to the lost of sulphonate group since this works as auxochrome and therefore increases color intensity. After 40 minutes of reaction a new absorption band appears at 403 nm and this can be ascribed to a degradation product of CI. This product was identified as Isatine by comparison with the absorption spectra of the corresponding standard. After 120 minutes of ozonation treatment only isatine is identified in the solution and no further degradation with ozone only was detected.



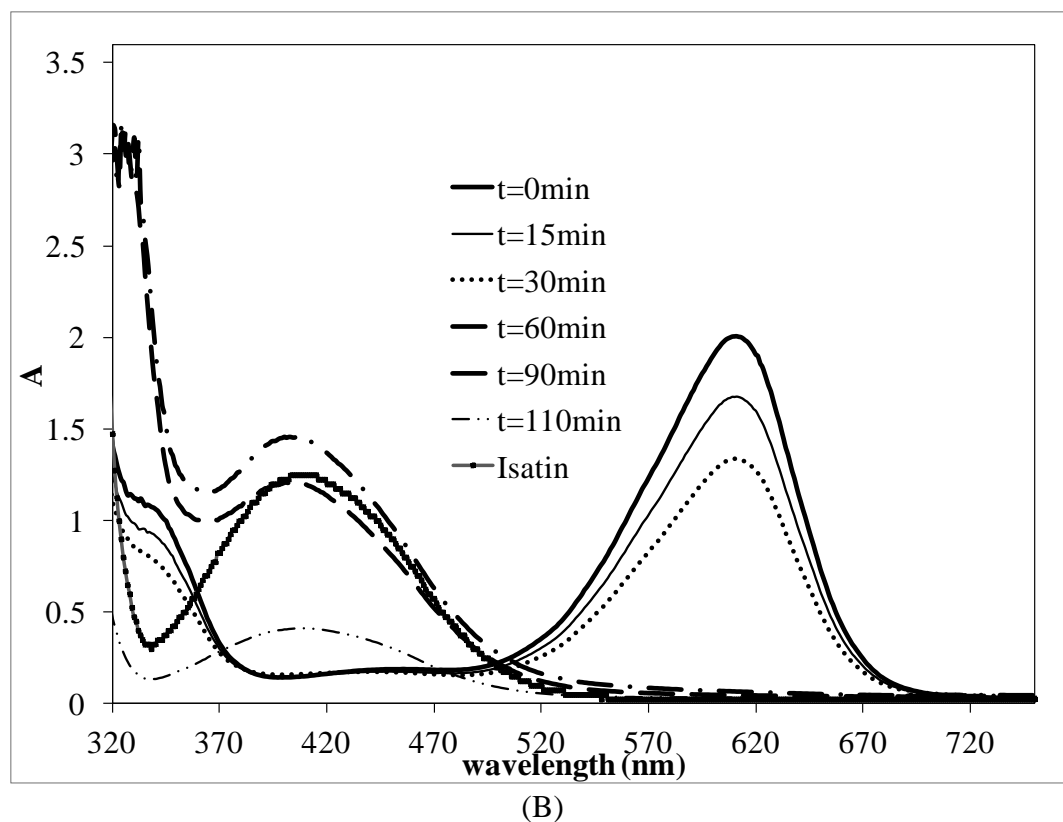
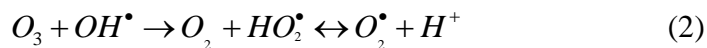


Figure 6. Effect of degradation type and time on UV-Vis Spectra. A) Ozonation alone B) Ozonation + Fe-Pillared clay.

Unlike with ozonation alone, it can be observed in figure 6.B that when using ozonation+Fe-PILC not only the lost of color is improved but also the degradation of isatine. Until minute 30, both treatments are very similar. When using Fe-PILC, the absorption band attributed to the CI completely disappears and then the band related to Isatine is observed. This diminished up to 72% of that at 60 minutes.

These results suggest that when only ozone is used the dye is degraded mainly by the direct action of ozone molecules. This, however, does not rule out the production of $\bullet\text{OH}$ radicals by means of reaction 1. These radicals may be consumed by reaction 2 rather than by oxidizing the CI. The product of this reaction may be reacting further to obtain H_2O_2 [30].

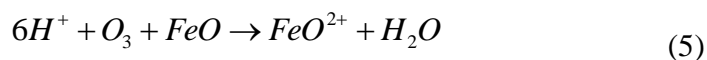




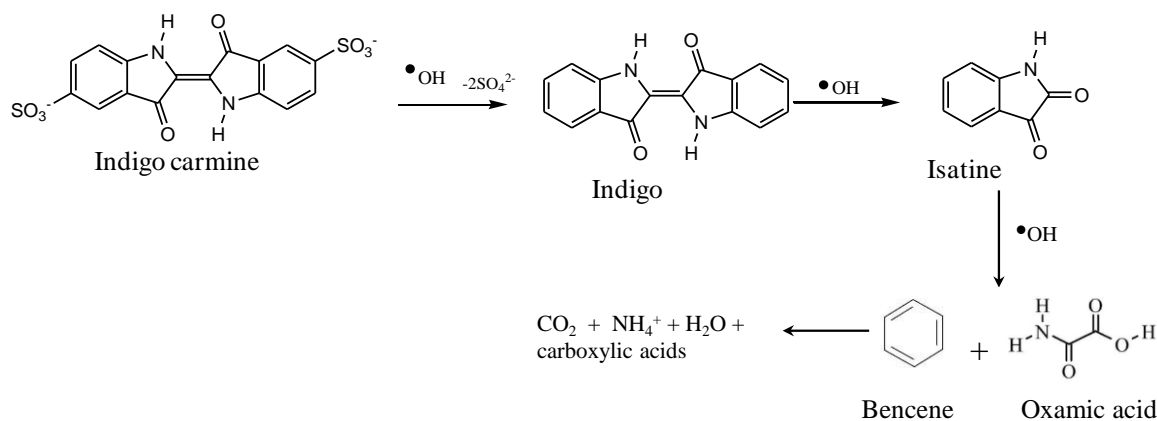
When the ozone is combined with Fe-PILC the intensification of OH production is expected according the following reaction [31],



The ferrous specie involved in reaction 4 may be produced by the ferrous specie in the pillared clay by means of the following reactions



Therefore, when adding the Fe-PILC to the ozonation process, the oxidation reactions are intensified and so the degradation of CI to isatine and to the products shown in the is plausible to occur according to scheme 1[32].



Scheme 1. Plausible mechanism of degradation of Carmine Indigo by ozonation catalyzed with Fe Pillared Clay.

Figure 7 shows the evolution of pH with time. It is observed that pH slightly rises at the beginning of the reaction and this may be ascribed to the expected production of HO• radicals. After the initiation period the pH drops down to 2 and this may be due to the acid products shown in scheme of reaction 1.

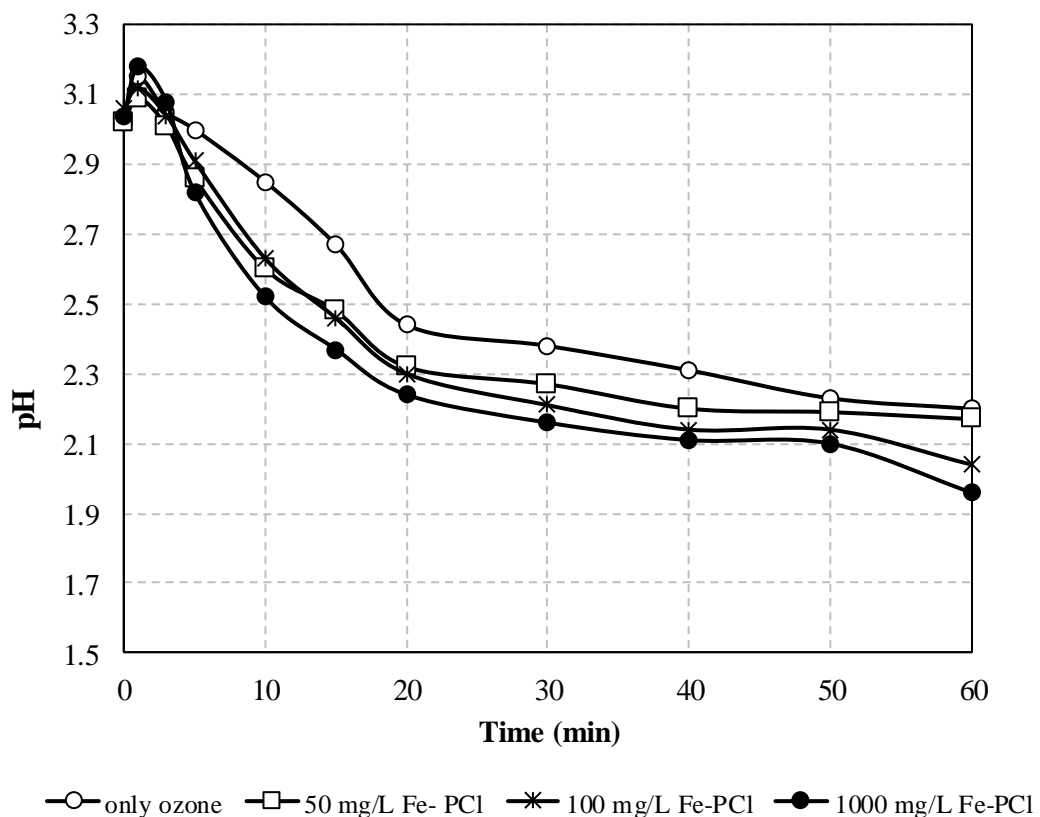


Figure 7. pH evolution with time

XPS analysis was made to determine the oxidation state of the Fe present in the clay at the end of reaction and it was demonstrated that remained as Fe^{2+} . It is worth noticing that iron leaching was not observed at any point of reaction.

Conclusions

The degradation of indigo carmine by ozonation and catalyzed ozonation with Fe-pillared clay was studied. The role of the Fe-pillared clay as catalyst was demonstrated. A small amount of the clay allows to substantially enhance the degradation and mineralization of indigo carmine. In the catalyzed ozonation process the reaction occurs faster than in the non-catalyzed system doubling the reaction rate. The reutilization of the catalyst is feasible since neither leaching or Fe oxidation state changes were detected.

Acknowledgments

The authors are grateful to CONACYT for financial support of the project 168305.

Bernal is grateful to CONACYT for scholarship.

References

- [1] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *J. Hazard. Mater. B* 118 (1–3) (2005) 155–160.
- [2] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2) (2003) 153–162.
- [3] Santhy, K. and P. Selvapathy (2006). "Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon." *Bioresource Technology* 97(11): 1329-1336
- [4] Aksu, Z. (2003). "Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*." *Process Biochemistry* 38(10): 1437–1444.
- [5] B. Armagan, O. Ozdemir, M. Turan, M.S. C. elik, Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite, *J. Environ. Eng.* 129 (8) (2003) 709–715.
- [6] Esparza, P., et al. (2010). "Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes." *Applied Catalysis A: General* 388(1–2): 7-14.
- [7] Gong, R., et al. (2005). "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution." *Dyes and Pigments* 64(3): 187-192.

- [8] Hai, F. I., et al. (2008). "Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor—Biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation." *Journal of Membrane Science* 325(1): 395-403.
- [9] Lee, J.-W., et al. (2006). "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes." *Dyes and Pigments* 69(3): 196-203.
- [10] Tantak, N. P. and S. Chaudhari (2006). "Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment." *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 698-705.
- [11] Shuang Song, Jie Yao, Zhiqiao He*, Jianping Qiu, Jianmeng Chen Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 204–210
- [12] de Souza, S. M. d. A. G. U., et al. (2010). "Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment." *Journal of Hazardous Materials* 179(1–3): 35-42.
- [13] Merzouk B., Gourich B., Madani K., Vial Ch., Sekki A., Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation, A comparative study, *Desalination* 272 (2011) 246-253.
- [14] Guinea E., Brillas E., Centellas F., Cañizares P., Rodrigo M. A, Saez C., Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison, *Water Research* 43 (2009) 2131-2138.
- [15] Bernal-Martínez L. A., Barrera-Díaz C., Solís-Morelos C., Natividad R., Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 71-77.
- [16] Koch, M., et al. (2002). "Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI)." *Chemosphere* 46(1): 109-113
- [17] Pachhade, K., et al. (2009). "Ozonation of reactive dye, Procion red MX-5B catalyzed by metal ions." *Journal of Hazardous Materials* 167(1–3): 313-318.
- [18] Sergio Navalon, Mercedes Alvaro, Hermenegildo Garcia. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 1–26.
- [19] V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61–120.
- [20] J. Bujdák, *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 58–73
- [21] E.M. Serwicka, K. Bahrnowski, *Catal. Today* 90 (2004) 85–92.
- [22] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53–71.

- [23] ANTONIO GIL, LUIS M. GANDÍA, MIGUEL A. VICENTE (2000): Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 42:1-2, 145-212
- [24] C. Catrinescu, C. Teodosiua, M. Macoveanu, J. Míche-Brendlé, R. Le Dred, *Water Res.* 37 (2003) 1154–1160.
- [25] S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* 33 (2005) 207–224.
- [26] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G.D. Carlo, G. Perrini, V. Librandod, J. Hazard. *Mater.* 162 (2009) 588–606.
- [27] G. Centi, S. Perathoner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 3–15.
- [28] American Public Health Association American Water Works Association/Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; American Public Health Association American Water Works Association/Water Environment Federation: Washington DC, 1998.
- [29] Zhao, D., et al. (2012). "Kinetics of Ultrasound-Enhanced Oxidation of p-Nitrophenol by Fenton's Reagent." *Energy Procedia* 16, Part A(0): 146-152
- [30] M. Hernández-Ortega, T. Ponziak, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, G. Roa-Morales, Bryan Bilyeu. Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. *Desalination* 2010, 250, 144-149.
- [31] [Tine Loegager](#), [Jerzy Holcman](#), [Knud Sehested](#), [Thorvald Pedersen](#). Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions *Inorg. Chem.*, 1992, 31 (17), pp 3523–3529
- [32] Flox, Ammar, Arias, Brillas, Vargas-Zavala, Abdelhedi, [Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium](#) *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 93.

ANEXOS

ANEXOS

a. Cuantificación del ozono a la salida del generador de ozono

Para la determinación del ozono a la salida del generador de ozono, se construyó la curva de calibración preparando una solución madre con 770 mg de tiosulfonato potásico indigo y 1 mL de ácido fosfórico concentrado y se aforó a 1L. Y un Reactivo índigo con 100 mL de solución madre, 10 g NaH_2PO_4 y 7 mL de ácido fosfórico para 1 L de solución. Se comenzó el proceso de ozonación de agua deionizada, tomándose muestras a intervalos de tiempo específicos.

Aplicando la ecuación

$$O_3 \text{ mg/L} = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V}$$

Donde:

ΔA : Absorbancia t_0 – Absorbancia t_1

b: Recorrido de luz en cubeta (1 cm)

v: Volumen de muestra (9 mL)

f: Factor (0.42)

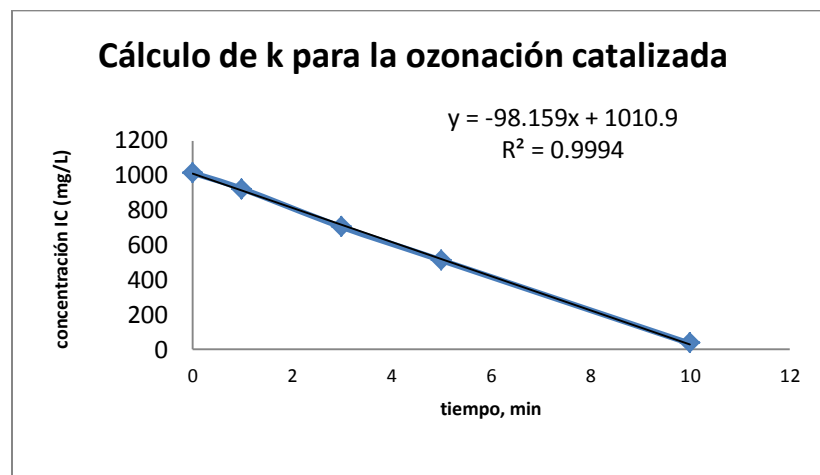
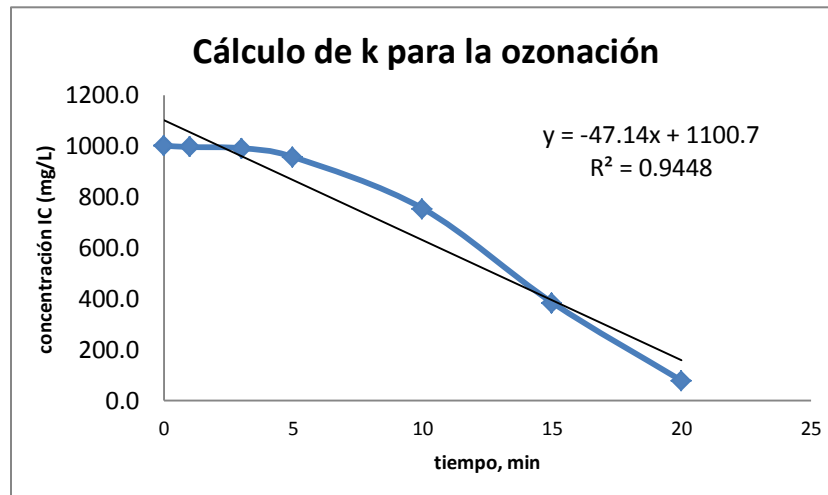
Se encontró que la cantidad promedio producida de ozono por el equipo fue de 5 mg/

b. Obtención de la velocidad de reacción en la ozonación y ozonación catalizada

Se determinó el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción k , en el proceso de ozonación y ozonación catalizada, proponiendo el orden de reacción de acuerdo a la ley de velocidad de reacción

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

Y haciendo la regresión lineal correspondiente para encontrar la constante de velocidad de reacción



De la ecuación de regresión lineal $y = mx + b$ $y = -r_A$ $m = k$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NMX-AA-050-SCFI-2001, Análisis de Agua - Determinación de Fenoles Totales en Aguas Naturales, Potables, Residuales Y Residuales Tratadas - Método de Prueba. 2001; p 24

Azzouz A., Kotbi A., Niquette P • Sajin T., Ursu A. V., Rami A. Monette, F., Hausler R., **Ozonation of oxalic acid catalyzed by ion-exchanged montmorillonite in moderately acidic media**, *Reac Kinet Mech Cat* (2010) 99:289–302

Baban A., Yediler A, Lienert D., Kemerdere N., Kettrup A., *Dyes Pigm.* 58 (2) (2003) 93–98.

Barrera-Díaz C, Linares-Hernandez I, Roa-Morales G, Bryan Bilyeu, Patricia Balderas-Hernández. **Removal of Biorefractory Compounds in Industrial Wastewater by Chemical and Electrochemical Pretreatments**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) p.1253-1258.

Beltrán F., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., **A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in wáter**, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 101–109

Boyes, A. P., Chughtai, A., Lu, X. X., Raymahasay, S., Sarmiento, S., Tilston, M. W. y Winterbottom J. M. **The cocurrent downflow contactor (CDC) reactor-chemically enhanced mass transfer & reaction studies for slurry & fixed bed catalytic hydrogenation**, [Chemical Engineering Science](#) 47 (1992) 3729-3736

Cotto M.C., A. Emiliano, S. Nieto, J. Duconge, R. Roque-Malherbe, **Degradation of phenol by mechanical activation of a rutile catalyst**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2009) 133-139.

Dae-Hee A., Won-Seok C, Tai-II C., **Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed bio-film process**, *Process Biochem.* 34 (1999) 429–439.

Freire R. S., Pelegrine R, Kubota L. F., Duran N.. **“Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas”**. *Química Nova*, 23, (2000) 504-511

Freeman H.M. (Ed.), *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, McGraw-Hill, 1989.

Guinea, E., Brillas, E., Centellas, F., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Sáez, C. **Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fentonoxidation: A comparison**. *Water research*, 43(8) (2009) p. 2131.

Hernández-Ortega M., Ponziak T., Barrera-Díaz C., Rodrigo M.A., Roa-Morales G., Bilyeu B. **Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater**. *Desalination*, 250 (2010) 144-149.

Kandelbauera, A., Erlacherb, A., Cavaco-Paulo, A. and Guebitz G. (2004). **Laccase-catalyzed decolorization of the synthetic azo-dye diamond black PV 200 and of some structurally related derivatives**. *Biocatalysis and Biotransformation* 22(5-6), 331-339

Kim, T. H., Park, C., Shin, E., B. **Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process**, *Desalination* 150 (2002) p.165-175.

Kobyas, M., Hitz, H., Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation**, *Desalination* 190 (2006) p.201-211.

Konstaninou I.K., Albanis T.A., **TiO₂-O₃ assisted photo catalytic degradation of azo**, *Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.

Koprivanac N., Kusic H., Bozic A. **“Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by means of AOPs: UV- and Ozone –Based Technologies”**. *Chemical Engineering Journal* 123. (2006) pp.127- 137

Kornmüller A., Wiesmann U., *Water Res.* 37 (5) (2003) 1023–1032.

Kuosa M., Laari A., Solonen A., Haario H., and Kallas J., **“Estimation of Multicomponent Reaction Kinetics of *p*-Nitrophenol Ozonation in a Bubble Column”**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007), 46, 6235-6243

Legube B., Karpel Vel Leitner N., **Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment** *Catalysis Today* 53 (1999) 61–72

Linares. H. I., Barrera. D. C., Roa. M. G., B. Bilyeu. Ureña N. F. **A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater**, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) p.240–248.

Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C, Roa-Morales G, Bilyeu B., Ureña-Núñez F. **Influence of the anodic material on electrocoagulation performance**. *Chem. Eng. J.* 148 (2009) p. 97–105

Lu X.X., Boyes A.P., Winterbottom, J.M., [Operating and hydrodynamic characteristics of a cocurrent downflow bubble column reactor](#), *Chemical Engineering Science*, 49, (1994) 5719-5733.

Mahmoud Amira e Freire Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 198-205, 2007.

Matheswaran M., Moon I.S. **Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 287–292

Natividad, R (2004). **A kinetic, selectivity and hydrodynamic study of a liquid-phase alkyne hydrogenation in a monolith cocurrent downflow contactor (CDC) reactor**. Tesis de Doctorado. Universidad de Birmingham, Reino Unido.

Ochuma, I. J.; Fishwick, R. P.; Wood, J. y Winterbottom J. M. **Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in water using a cocurrent downflow contactor reactor (CDCR)**, Journal of hazardous materials 144 (2007a) p. 627-633.

Ochuma, I.J.; Osibo, O.O.; Fishwick, R.P.; Pollington, S.; Wagland, A.; Wood, J. y Winterbottom, J.M. **Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification**. Catalysis Today, 128 (2007b) p. 100-107.

Oturan, A., M., Brillas, E., **Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications**. *Port. Electrochim. Acta*, vol.25, no.1, (2007) p.1-18. ISSN 0872-1904.

Pereira, E. and Duran, L. (2001), **Decolorization of azo dyes by Phanerochaete chrysosporium and Pleurotus sajorcaju**, Enzyme and Microbial Technology 29, 473-477.

Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M.A., **“Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode”**, Applied Catalysis B: Environmental, 83 (2008) 140-149.

Qiang Z.M., Chang J.H., Huang C.P. 2002. **Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions**. Water Res. 36:85-94.

Razumovski S.D. and G. E. Zaikov. **Ozone and its reactions with Organic Compounds**. Elsevier. Amsterdam-Oxford- New York- Tokio. 1984

Raj C. B., Quen H. L., **“Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through statistical technique”**. Chemical Engineering Science, 60. (2005). pp. 5305-5311.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA. (1998)

Takahashi, N., Kumagai, T., 2006 **“Removal of dissolved organic carbon and color from dyeing wastewater by pre-ozonation and subsequent biological treatment, Ozone”**. Sci. Eng. 28 (4) 199–205.

Jian Yu, Keith E. Taylor, Huixian Zou, Nihar Biswas, Jatinder K. Bewtra, **“Phenol Conversion and Dimeric Intermediates in Horseradish Peroxidase-Catalyzed Phenol Removal from Water”**, Environ. Sci. Technol., 28:12, (1994), 2154–2160

O.J. Hao, H. Kim, P.-C. Chiang, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 30 (1999) 449–505.

N. Takahashi, T. Kumagai, **Removal of dissolved organic carbon and color from dyeing wastewater by pre-ozonation and subsequent biological treatment**, Ozone: Sci. Eng. 28 (4) (2006) 199–205

Ulmgren P. **Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure-state of the art**. Nordic Pulp Paper Res J 12(1) (1997) 32–41