



Catalytic oxidation of an azo dye in a heterogeneous medium using the peroxide system activated with bicarbonate

Natalia Marín González

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2022

Oxidación catalítica en medio heterogéneo de un colorante azoico empleando el sistema peróxido activado con bicarbonato

Natalia Marín González

Trabajo presentado como requisito final para optar por el título de:
Magíster en Ingeniería – Ingeniería Química

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Ing. Qca, Dra Sc-Qca
Universidad Nacional de Colombia

Co-Director:

Julio Andrés Cardona Castaño, Ing. Químico, MSc-Química
Universidad de Caldas

Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos - PQCB

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2022

Dedicatoria

Dedicado a mi familia, amigos y maestros

"Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: también es un niño colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas"

Marie Curie

Agradecimientos

A mi Directora de Tesis, la profesora Nancy Rocío Sanabria González, por su confianza de permitirme trabajar con ella desde pregrado y abrirme las puertas para continuar con mis estudios, por la dedicación, apoyo y excelente orientación para guiar este trabajo de investigación. Muchas gracias profesora por su generosidad y acompañamiento en mi proceso de formación.

A mi Co-Director de Tesis, el profesor Julio Andrés Cardona Castaño y Juan David Rivera por sus valiosos aportes a este trabajo, enseñanzas en el desarrollo de esta tesis, su amabilidad para atender a mis dudas y por su colaboración en los ensayos en cromatografía líquida.

A la profesora Gloria Inés Giraldo Gómez por su disposición para apoyar el proceso de investigación y enseñanzas en el desarrollo de esta tesis. A la profesora María Fanny Ocampo Barrero por su amabilidad y acceso a los equipos del Laboratorio de Procesos Productivos de la Universidad Nacional de Colombia - sede Manizales.

Al profesor y compañero Iván Fernando Macías Quiroga por su amistad y amabilidad, principalmente por el apoyo y enseñanza en el trabajo de investigación.

Agradecimiento las personas más importantes, mi familia. Gracias por su apoyo incondicional, por su compañía y amor brindado. Gracias a mis amigos y compañeros por su compañía y colaboración para el desarrollo de este trabajo.

“A veces sentimos que lo que hacemos es tan solo una gota en el mar, pero el mar sería menos si le faltara una gota”

Madre Teresa de Calcuta

Contenido

	pag
Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Introducción.....	1
Capítulo 1 Marco teórico y estado del arte.....	5
1.1. Introducción.....	5
1.2. Colorantes.....	6
1.2.1. Clasificación de los colorantes.....	8
1.2.2. Colorantes utilizados en la industria alimentaria.....	9
1.2.3. Colorantes azoicos y rojo allura.....	11
1.2.4. Problemática ambiental asociada al uso de colorantes.....	12
1.2.5. Tecnologías para el tratamiento de aguas coloreadas.....	14
1.3. Procesos de oxidación avanzados.....	17
1.3.1. Sistema bicarbonato-peróxido con un metal como catalizador.....	20
1.4. Modelos cinéticos en la oxidación de colorantes.....	22
1.5. Arcillas: concepto y clasificación.....	24
1.5.1. Esmectitas: generalidades.....	25
1.5.2. Esmectitas en el mundo y en Colombia.....	26
1.5.3. Arcillas pilarizadas.....	27
1.5.4. Impregnación de fases activas en PILCs.....	29
1.6. Estado del arte del sistema BAP.....	31
1.7. Conclusiones.....	34
1.8. Bibliografía.....	35
Capítulo 2 Metodología.....	49
2.1. Arcilla de partida.....	50
2.1.1. Purificación de la arcilla.....	50
2.1.2. Homoionización de la bentonita.....	50
2.2. Preparación de la arcilla pilarizada.....	51
2.2.1. Síntesis de la solución pilarizante.....	51
2.2.2. Intercalación del agente pilarizante y pilarización.....	51
2.3. Preparación del catalizador.....	51
2.3.1. Proceso de impregnación.....	51
2.4. Caracterización de los materiales.....	52
2.5. Diseño experimental.....	53
2.6. Determinación de la cinética de decoloración.....	57
2.7. Análisis de cromatografía.....	57
2.7.1. Cuantificación de rojo allura.....	57
2.7.2. Seguimiento de ácidos orgánicos.....	58
2.7.3. Seguimiento de compuestos aromáticos.....	58
2.8. Bibliografía.....	58
Capítulo 3 Resultados.....	61
3.1. Caracterización del material sólido.....	62
3.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	62
3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	63
3.1.3. Punto de carga cero (PZC).....	64
3.1.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	66
3.1.5. Fisisorción de gas nitrógeno a 77K (sortometría).....	67
3.1.6. Análisis termo-gravimétrico (TGA).....	69
3.2. Diseño experimental.....	70
3.2.1. Espectro de absorción del rojo allura.....	70

3.2.2. Curva de calibración.....	70
3.2.3. Evaluación de la actividad catalítica del material Co/Al-PILC.....	71
3.2.4. Validación del diseño experimental.....	81
3.2.5. Optimización del diseño experimental.....	81
3.2.6. Blancos de reacción.....	82
3.3. Cinética de decoloración.....	84
3.4. Identificación de subproductos en la oxidación del rojo allura.....	86
3.5. Conclusiones.....	89
3.6. Recomendaciones	90
3.7. Bibliografía.....	91

Lista de Figuras

	pag	
Figura 1.1.	Estructura química del rojo allura.....	12
Figura 1.2.	Tecnologías para el tratamiento de aguas coloreadas.....	15
Figura 1.3	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs).....	18
Figura 1.4.	Estructura de las arcillas naturales. a) Lámina TO, mineral de arcilla 1:1. b) Lámina TOT, mineral de arcilla 2:1.....	25
Figura 1.5.	Distribución global (%) de esmectitas en el suelo. La fracción del mineral está ponderada con el contenido de arcilla y limo en el suelo.....	27
Figura 1.6.	Representación de la estructura del ion Keggin de aluminio. Tetraedro central (AlO ₄) rodeado por 12 octaedros de AlO ₆ dispuestos en cuatro subunidades triméricas.....	28
Figura 1.7.	Representación esquemática de la síntesis de una arcilla pilarizada.....	29
Figura 1.8.	Publicaciones sobre el sistema BAP a partir del año 2000.....	31
Figura 1.9.	Distribución de documentos publicados sobre el sistema BAP.....	32
Figura 1.10.	Áreas de participación del sistema BAP.....	32
Figura 1.11.	Nube de palabras claves sobre el sistema BAP (50 palabras).....	34
Figura 2.1.	Procedimiento empleado para la modificación de la arcilla tipo bentonita.....	52
Figura 2.2.	Montaje para la oxidación catalítica del colorante rojo allura empleando el sistema BAP.....	54
Figura 3.1.	Diagrama de relación SiO ₂ y (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) para minerales arcillosos comunes.	63
Figura 3.2.	Difracción de rayos X arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC)	64
Figura 3.3.	Proceso de protonación y desprotonación de la superficie de una arcilla.....	65
Figura 3.4.	Curva de punto de carga cero para la bentonita pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).	66
Figura 3.5.	Espectroscopia FT-IR de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC)	66
Figura 3.6.	Isotermas de adsorción de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC)	67
Figura 3.7.	Análisis termogravimétrico de las muestras. a) Bentonita sódica (Bent Na). b) Arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) y c) Arcilla pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).....	69
Figura 3.8.	Espectro VIS para el colorante rojo allura.....	70
Figura 3.9.	Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura. a) Rango alto (1.0-30.0 mg/L). b) Rango bajo (0.2-2.0 mg/L).....	71
Figura 3.10.	Correlación entre los datos experimentales y los predichos para a) Decoloración. b) Remoción de carbono total. c) Remoción de nitrógeno total...	76
Figura 3.11.	Gráficos de residuales vs valores predichos para a) Decoloración del rojo allura. b) Remoción de carbono total. c) Remoción de nitrógeno total.....	77
Figura 3.12.	Gráfico en 3D para la decoloración catalítica del rojo allura en función de a) Concentración de colorantedel rojo allura y H ₂ O ₂ . b) Concentración del colorante rojo allura y NaHCO ₃ . c) Concentración de H ₂ O ₂ y NaHCO ₃	79
Figura 3.13.	Gráfico en 3D para la remoción de carbono total en función de a. Concentración de colorantedel rojo allura y H ₂ O ₂ b. Concentración del colorante rojo allura y NaHCO ₃ c. Concentración de H ₂ O ₂ y NaHCO ₃	80
Figura 3.14.	Gráfico en 3D para la remoción de nitrógeno total en función de a. Concentración de colorantedel rojo allura y H ₂ O ₂ b. Concentración del colorante rojo allura y NaHCO ₃ c. Concentración de H ₂ O ₂ y NaHCO ₃	80
Figura 3.15.	Rampa de deseabilidad para la optimización de la decoloración del rojo allura.	82

	pag
Figura 3.16. Decoloración bajo condiciones óptimas y blancos de reacción del rojo allura....	83
Figura 3.17. Concentración normalizada de rojo allura en función del tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes.....	84
Figura 3.18. Ajuste de los datos de decoloración del rojo allura al modelo cinético de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.....	85
Figura 3.19. Monitoreo por HPLC del rojo allura durante la oxidación bajo condiciones óptimas.....	86
Figura 3.20. Cromatogramas CG-EM del proceso de degradación del rojo allura a) antes de iniciar la reacción b) transcurridos 60 min de reacción	87
Figura 3.21. . Cromatograma HPLC para la identificación de ácidos carboxílicos. 1. Ácido oxálico, 2. No identificado, 3. No identificado, 4. Ácido maleico, 5. No identificado	89

Lista de Tablas

	pag	
Tabla 1.1.	Relación entre la luz absorbida y el color observado.....	7
Tabla 1.2.	Clasificación de los colorantes basada en los grupos cromóforos.....	8
Tabla 1.3.	Estado regulatorio de los colorantes alimenticios sintéticos de uso común en los Estados Unidos (USA) y la Unión Europea (UE).....	10
Tabla 1.4.	Características y propiedades del colorante rojo allura.....	12
Tabla 1.5.	Cantidad de agua generada por diversas industrias, concentración de color y límites.....	13
Tabla 1.6.	Aplicación de los colorantes en diferentes sectores industriales.....	13
Tabla 1.7.	Tecnologías aplicadas para la remoción del rojo allura en medio acuoso.....	16
Tabla 1.8.	Potencial de oxidación electroquímico.....	17
Tabla 1.9.	Condiciones de reacción para el tratamiento de aguas coloreadas usando el sistema Co/ H ₂ O ₂ /HCO ₃ ⁻ en medio heterogéneo.....	21
Tabla 1.10.	Modelos cinéticos empleados en POxAs.....	22
Tabla 1.11.	Resumen de las investigaciones sobre aplicación del sistema Co-BAP para la degradación de contaminantes.....	32
Tabla 1.12.	Top 5 de los autores con mayor número de publicaciones.....	33
Tabla 1.13.	Top 5 de las revistas con mayor número de publicaciones.....	34
Tabla 2.1.	Composición química de la arcilla bruta extraída de Armero Guayabal en el departamento del Tolima.....	50
Tabla 2.2.	Técnicas y condiciones empleadas para la caracterización para los materiales..	52
Tabla 2.3.	Niveles de los factores analizados en el diseño experimental.....	55
Tabla 2.4.	Niveles de los factores independientes en el diseño experimental central compuesto.....	56
Tabla 2.5.	Condición de los ensayos aleatorios establecidos en el diseño experimental...	56
Tabla 2.6.	Modelos cinéticos para estudio de decoloración del rojo allura.....	57
Tabla 3.1.	Composición química de los materiales.....	62
Tabla 3.2.	Caracterización textural de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).	68
Tabla 3.3.	Niveles de los factores independientes del diseño experimental.....	71
Tabla 3.4.	Resultados de los ensayos del diseño experimental.....	72
Tabla 3.5.	Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la decoloración.....	73
Tabla 3.6.	Coefficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la decoloración del colorante rojo allura.....	73
Tabla 3.7.	Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción del CT.....	74
Tabla 3.8.	Coefficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la remoción del CT.....	74
Tabla 3.9.	Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción del NT.....	75
Tabla 3.10.	Coefficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la remoción del NT.....	75
Tabla 3.11.	Valores experimentales y predichos en las validaciones del modelo.....	81
Tabla 3.12.	Valores experimentales y predichos en el punto óptimo.....	82
Tabla 3.13.	Condiciones óptimas de reacción y de blancos de reacción para la decoloración del rojo allura.....	83
Tabla 3.14.	Modelos cinéticos para estudio de decoloración del rojo allura.....	85

		pag
Tabla 3.15.	Parámetros cinéticos del modelo pseudo primer y segundo orden para la decoloración del rojo allura.....	85
Tabla 3.16.	Posibles subproductos de oxidación formados durante la degradación del colorante. Resultados obtenidos mediante análisis CG-EM	87

Resumen

Uno de los contaminantes recalcitrantes que generan alto impacto en los cuerpos de agua son los colorantes sintéticos, especialmente los que contienen en su estructura molecular grupos azo, debido a que impiden los procesos fotosintéticos, reducen la concentración de oxígeno disuelto y afectan la dinámica del sistema acuático. Dada la compleja estructura química y tamaño molecular de los colorantes, la mayoría de estos compuestos no logran ser eliminados por los métodos convencionales para el tratamiento de aguas. El rojo allura, también conocido como rojo No. 40 o E129, es un colorante azoico ampliamente utilizado en la industria alimentaria para impartir coloración en helados, refrescos, dulces y productos de panadería. Su fórmula molecular es $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$ y se caracteriza por ser una molécula estable, con una vida media de 33.6 h bajo fotólisis directa (UVB).

En la presente investigación se evaluó el potencial catalítico de la bentonita pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC) para la oxidación del colorante rojo allura con el sistema BAP (por sus siglas en inglés, *Bicarbonate-Activated Peroxide*), bajo condiciones suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica). Para todos los ensayos de oxidación se empleó una dosis de catalizador de 2.0 g/L y la concentración de cobalto impregnado fue del 1.0% en masa. El efecto de las concentraciones de H_2O_2 , $NaHCO_3$ y colorante sobre la decoloración y remociones de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) se analizó mediante un diseño central compuesto (DCC) y la metodología de superficie de respuesta (MSR). Empleando el sistema Co/Al-PILC-BAP se lograron decoloraciones de 99.43%, y remociones de NT y CT del 72.82 y 18.74%, respectivamente. Los datos experimentales de decoloración y remoción del CT y NT se ajustaron a modelos matemáticos de segundo orden, con coeficientes de determinación (R^2) mayores a 0.9713. Las condiciones óptimas que maximizan la decoloración y mineralización se obtuvieron para concentraciones de colorante, H_2O_2 y $NaHCO_3$ de 21.25 mg/L, 2.59 y 1.25 mM, respectivamente. Los datos de la cinética de decoloración 25 y 35 °C se ajustaron al modelo de pseudo primer orden, en tanto que a 45 °C el mejor ajuste fue al modelo de pseudo segundo orden. Algunos intermediarios y subproductos finales de reacción fueron identificados mediante análisis de cromatografía líquida (HPLC) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Los resultados de esta investigación mostraron que el sistema BAP catalizado con cobalto soportado sobre una arcilla pilarizada (Co/Al-PILC) es una alternativa para el tratamiento de aguas coloreadas, y puede ser empleado como tratamiento terciario o como pretratamiento para mejorar la biodegradabilidad del agua.

Palabras clave: Rojo allura, Peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato, Co/Al-PILC, Decoloración, Colorante azo, Procesos de oxidación avanzados

Abstract

One of the recalcitrant pollutants that have a high impact on water bodies are synthetic dyes, especially those that contain azo groups in their molecular structure, because they impede photosynthetic processes, reduce the concentration of dissolved oxygen, and affect the dynamics of the aquatic system. Due to the complex chemical structure and molecular size of the dyes, most of these compounds cannot be removed by conventional water treatment methods. Allura red, also known as red No. 40 or E129, is an azo dye widely used in the food industry to impart coloration in ice cream, soft drinks, candies, and bakery products. Its molecular formula is $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$ and it is characterized by being a stable molecule, with a half-life of 33.6 h under direct photolysis (UVB).

In the present investigation, the catalytic potential of cobalt-impregnated aluminum-pillarized bentonite (Co/Al-PILC) was evaluated for the oxidation of allura red dye with the Bicarbonate-Activated Peroxide (BAP) system under mild temperature and pressure conditions (25 °C and atmospheric pressure). For all oxidation tests, a catalyst dosage of 2.0 g/L was used, and the impregnated cobalt concentration was 1.0% by mass. The effect of H_2O_2 , $NaHCO_3$ and dye concentrations on decolorization and total carbon (TC) and total nitrogen (TN) removals was analyzed using a central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). Using the Co/Al-PILC-BAP system, discolorations of 99% and TC and TN removals of 18 and 72%, respectively, were achieved. The experimental data for TC and TN discoloration and removal were fitted to second-order mathematical models, with coefficients of determination (R^2) greater than 0.9713. Optimal conditions maximizing decolorization and mineralization were obtained for dye, H_2O_2 and $NaHCO_3$ concentrations of 21.25 mg/L, 2.59 and 1.25 mM, respectively. The decolorization kinetics data 25 and 35 °C were fitted to the pseudo first order model, while at 45 °C the best fit was to the pseudo second order model. Some intermediates and final reaction by-products were identified by liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) analysis. The results of this research showed that the cobalt-catalyzed BAP system supported on a pillared clay (Co/Al-PILC) is an alternative for the treatment of colored water and can be employed as a tertiary treatment or as a pretreatment to improve the biodegradability of the water.

Keywords: Allura red, Bicarbonate activated hydrogen peroxide, Kinetics, Discoloration, Co/Al-PILC, Impregnation, Azo dyes, Advanced oxidation processes, Chromatography.

Introducción

El crecimiento de la población, la urbanización y la industrialización han generado presión sobre los recursos naturales, debido al incremento en la cantidad de aguas residuales y la disminución en la calidad del agua potable [1]. Los contaminantes presentes en las aguas residuales generadas en las industrias plantean serios problemas ambientales [1, 2], especialmente cuando son eliminados directamente (sin un tratamiento previo o parcialmente tratadas) en las fuentes hídricas, provocando alteración en la dinámica de los organismos acuáticos y problemas de salubridad para los habitantes cercanos a los vertimientos [3].

Los colorantes se emplean ampliamente en las industrias textil, farmacéutica, alimentaria, cosmética, plástica, fotográfica y papelería [4], y se clasifican usualmente según su método de aplicación o estructura química [5].

Uno de los contaminantes recalcitrantes que generan alto impacto en los cuerpos de agua son los colorantes sintéticos, especialmente los que contienen en su estructura molecular grupos azo [6]. Bajas concentraciones de colorantes pueden contaminar grandes volúmenes de agua [7], afectando el sistema acuático, puesto que impiden los procesos fotosintéticos y disminuyen la solubilidad del oxígeno disuelto [8-10]. Los colorantes azo sintéticos se emplean a escala industrial porque son muy estables a los cambios de luz y pH, y ofrecen una amplia gama de colores al ser aplicados sobre cueros, fibras textiles y alimentos. Se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces azo (-N=N-), unidos principalmente a anillos de benceno o naftaleno [11].

El rojo allura ($C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$) es un colorante azoico ampliamente comercializado en la industria de alimentos y utilizado en productos como helados, refrescos, dulces y salsas [12, 13]. Algunos colorantes tipo azo, pueden ser reducidos a aminas aromáticas por la flora intestinal, generando sustancias potencialmente carcinogénicas; y la ingesta de otros se ha asociado con problemas dermatológicos, respiratorios e hiperactividad en menores de edad [14].

Los colorantes azo son recalcitrantes y los métodos fisicoquímicos y biológicos convencionales en las plantas de tratamiento de aguas residuales no logran su remoción, por lo tanto, se requiere de otras tecnologías para su degradación [15]. Los Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs) se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo, para la destrucción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua [16-18].

Dentro de los POxAs se encuentran el reactivo de Fenton, consistente en una mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e ion ferroso (Fe^{2+}), que produce radicales hidroxilos ($\bullet OH$) y ion férrico (Fe^{3+}) en medio ácido. El radical hidroxilo es la especie oxidante primaria, capaz de degradar los compuestos

orgánicos. La reacción Fenton también puede ocurrir con iones de otros metales de transición diferentes al hierro y se conoce como reacciones tipo Fenton [19].

Aunque se ha demostrado la efectividad del proceso Fenton para el tratamiento de compuestos recalcitrantes, existen algunos inconvenientes que dificultan su aplicación, como el estricto control de pH en el rango de 2-3, y la separación de los iones metálicos de hierro una vez finaliza la oxidación [20].

El ion bicarbonato (HCO_3^-) es una especie química muy soluble en agua, de baja o nula toxicidad, ampliamente distribuida en la naturaleza (50-200 ppm en agua natural) y es un activador eficiente de H_2O_2 para generar especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés, *Reactive Oxygen Species*). En condiciones de pH neutro o ligeramente básico, el sistema peróxido activado con bicarbonato-catalizado con trazas de iones de cobalto (II), ha logrado la degradación del colorante orgánico azul de metileno [20-22].

Las arcillas pilarizadas (PILCs) son materiales micro y meso porosos, con aplicaciones en adsorción y catálisis [23]. Las arcillas pilarizadas con aluminio (Al-PILC) son consideradas soportes potenciales de fases activas, debido a que tienen una alta superficie específica, buena estabilidad térmica (hasta 400 °C) y mayor tamaño de poro que las zeolitas [24].

En este trabajo se planteó como objetivo general evaluar la actividad catalítica del sistema Co/Al-PILC/ $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para la oxidación del colorante rojo allura en solución acuosa. Para ello se propusieron los siguientes objetivos específicos: i) Sintetizar y caracterizar el catalizador Co/Al-PILC a partir de bentonita pilarizada con aluminio (soporte) y cobalto impregnado en el soporte, ii) Evaluar la actividad catalítica del material Co/Al-PILC en la oxidación del colorante rojo allura mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR), iii) Realizar un estudio cinético la decoloración del rojo allura en medio acuoso empleando el sistema Co/Al-PILC/ $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a las mejores condiciones de reacción y iv) Identificar algunos intermediarios y subproductos en la oxidación catalítica del colorante rojo allura con el sistema Co/Al-PILC- $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$.

Esta tesis se estructuró en 3 capítulos que se resumen a continuación:

El capítulo 1 se presenta el marco teórico que incluye colorantes, problemática ambiental y tecnologías para el tratamiento de aguas coloreadas, generalidades de las arcillas y arcillas pilarizadas, impregnación de arcillas pilarizadas y estado del arte sobre el sistema BAP.

El capítulo 2 describe la metodología empleada la preparación de catalizador Co/Al-PILC, el proceso de impregnación, las técnicas de caracterización de los materiales y el planteamiento del diseño experimental para la evaluación del sistema Co/Al-PILC/ $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en la oxidación del colorante rojo allura. Se especifican las condiciones experimentales para los ensayos de oxidación y el estudio cinético

de decoloración, así como los equipos y protocolos para la identificación de algunos intermediarios y productos finales de reacción.

El capítulo 3 muestra los resultados obtenidos en la caracterización del catalizador, la degradación del rojo allura empleando el sistema BAP, así como la optimización del proceso de oxidación. Se muestran los ajustes realizados a la cinética de decoloración y los compuestos orgánicos identificados como intermediarios y productos finales de la reacción. Por último, se presentan las conclusiones y recomendaciones.

Al final de cada capítulo se presentan las referencias bibliográficas citadas en el mismo.

Bibliografía

1. Cardona, Y., Vicente, M. A., Korili, S. A., Gil, A. (2020). Progress and perspectives for the use of pillared clays as adsorbents for organic compounds in aqueous solution. *Reviews in Chemical Engineering*, 2020.
2. Ishak, S., Murshed, M. F., Md Akil, H., Ismail, N., md rasib, Z., Al-Gheethi, A. (2020). The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater: A review. *Water*, 12: 2032.
3. Hada, R., Minelli, L., Connor, R., Koncagül, E., Uhlenbrook, S. (2019). *Capítulo 1. Los derechos humanos al agua el saneamiento y la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible*, In: Informe Mundial de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. UNESCO - Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura: París, Francia, pg. 38-47.
4. Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., Ng, H. Y., Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1): 70-87.
5. Chequer, F., Olivera, G. A. R., Ferraz, E., Cardoso, J., Zanoni, M., Olivera, D. P. (2013). Textile dyes: Dyeing process and environmental impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 6: 151-176.
6. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3): 247-255.
7. Vacchi, F., Albuquerque, A., Vendemiatti, J., Morales, D., Ormond, A., Freeman, H., Zocolo, G., Zanoni, M., Umbuzeiro, G. (2012). Chlorine disinfection of dye wastewater: Implications for a commercial azo dye mixture. *The Science of the Total Environment*, 442: 302-309.
8. Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L.-F., Agudelo, E. A., Cardona-Gallo, S. A. (2016). Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el área metropolitana del Valle de Aburrá. *EIA*, 13(26): 61-74.
9. Celik, S., Duman, N., Sayin, F., Tunali Akar, S., Akar, T. (2021). Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination. *Journal of Water Process Engineering*, 39: 101731.
10. Siddiqui, S. I., Ravi, R., Rathi, G., Tara, N., Islam, S. U., Chaudhry, S. A. (2018). *Chapter 6. Decolorization of Textile Wastewater Using Composite Materials*, In: Nanomaterials in the Wet

- Processing of Textiles. ul-Islam, S., Butola, B. S. (Eds). Scrivener Publishing LLC: IND, pg. 187-218.
11. Benincá, C., Peralta-Zamora, P., Tavares, C. R. G., Igarashi-Mafra, L. (2013). Degradation of an azo dye (Ponceau 4R) and treatment of wastewater from a food industry by ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, 35(4): 295-301.
 12. Şenol, Z. M. (2020). Effective biosorption of allura red dye from aqueous solutions by the dried-lichen (*Pseudoevernia furfuracea*) biomass. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*: 1-15.
 13. Rovina, K., Siddiquee, S., Shaarani, S. M. (2016). Extraction, analytical and advanced methods for detection of allura red AC (E129) in food and beverages products. *Frontiers in Microbiology*, 7: 798 - 811.
 14. Piccin, J., Vieira, M. L. G., Gonçalves, J., Dotto, G., Pinto, L. (2009). Adsorption of FD&C Red no. 40 by Chitosan: Isotherms Analysis. *Journal of Food Engineering*, 95: 16-20.
 15. Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Brillas, E. (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 290: 34-42.
 16. Deng, Y., Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3): 167-176.
 17. Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5-7): 361-377.
 18. Spartan Environmental Technologies. Advanced Oxidation Processes. Consultado el 15 de octubre de 2022. Disponible en <https://spartanwatertreatment.com/advanced-oxidation-processes/>.
 19. Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I. (2001). *Capítulo 1. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*, In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Blesa, M. A. (Ed). Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED: La Plata, ARG, pg. 3-25.
 20. Guo, X., Li, H., Zhao, S. (2015). Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55: 90-100.
 21. Jawad, A., Chen, Z., Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6): 810-825.
 22. Pan, H., Gao, Y., Li, N., Zhou, Y., Lin, Q., Jiang, J. (2021). Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 408: 127332.
 23. Jiang, Y.-X., Chen, X.-M., Mo, Y.-F., Tong, Z.-F. (2004). Preparation and properties of Al-PILC supported SO₄²⁻/TiO₂ superacid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2): 231-234.
 24. Rinaldi, N. (2011). Preparation of Ni-Mo catalysts using the pillared clay as a support for hydrodesulfurization of coker naphtha. *Widyariset*, 14(3): 657-664.

Capítulo 1

Marco teórico y estado del arte

En este capítulo se presenta el marco teórico relacionado con la temática de colorantes, arcillas, arcillas pilarizadas, procesos de oxidación avanzados (POxAs) y el sistema de oxidación peróxido activado con bicarbonato (sistema BAP por sus siglas en inglés, *Bicarbonate-Activated Peroxide*); así como una revisión sistemática de las publicaciones y aplicaciones del sistema cobalto-BAP para el tratamiento de aguas coloreadas.

1.1. Introducción

Un colorante es una sustancia que al aplicarla sobre un sustrato (generalmente una fibra textil o alimento) le confiere color. Los colorantes son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final, en tanto que los pigmentos son insolubles y se dispersan en un medio adecuado para su uso [1]. Las moléculas orgánicas usadas como colorantes presentan un sistema de enlaces múltiples que, mediante absorción selectiva de la luz presentan colores específicos [2]. Los colorantes se introdujeron gradualmente a lo largo de los años, siendo utilizados ampliamente en industrias como la textil, el curtido de cuero, producción de papel, alimentaria y cosmética, entre otras [3, 4].

Uno de los contaminantes recalcitrantes que generan alto impacto en los cuerpos de agua son los colorantes sintéticos, especialmente los que contienen en su estructura molecular grupos azo [5]. Bajas concentraciones de colorantes pueden contaminar grandes volúmenes de agua [6], afectando el sistema acuático, pues impiden los procesos fotosintéticos y reducen la concentración de oxígeno disuelto [7-9]. Además, el impacto directo de los colorantes en los organismos vivos está relacionado con su toxicidad, propiedades mutagénicas y cancerígenas [3].

Existen cerca de 100,000 colorantes accesibles comercialmente y se estima que cada año se fabrican aproximadamente 1×10^6 toneladas. Cuando los colorantes han cumplido su propósito, la mayoría de ellos se descarta sin un tratamiento previo a los cuerpos de agua [10]. Debido a los efectos nocivos que conlleva la presencia de colorantes en los cuerpos de agua, el interés por estudiar sistemas de tratamiento para su remoción/degradación se ha incrementado. Es importante aclarar que dada la compleja estructura y tamaño molecular de los colorantes, la mayoría de estos compuestos no logran ser eliminados por los métodos convencionales físicos y biológicos para el tratamiento de aguas [11].

En los últimos años, los Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs) han surgido como una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas, consiguiendo la mineralización parcial o completa de contaminantes orgánicos recalcitrantes [12, 13]. Estas tecnologías se basan en la generación de especies de radicales altamente activos, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) [14].

Uno de los POxAs con mayor aplicación para el tratamiento de aguas es el sistema Fenton, el cual ha demostrado ser eficiente en la oxidación de colorantes. Sin embargo, este proceso cuenta con la desventaja de que el pH de operación es ácido, alrededor de 3.0 unidades [15]. Se han investigado otros metales de transición que poseen características catalíticas similares a las del hierro, como el cobre (Cu), titanio (Ti), cromo (Cr) y cobalto (Co) [16].

El cobalto es un metal de transición que forma un sistema redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, presenta características químicas similares a las del hierro y puede descomponer el H_2O_2 mediante una reacción tipo Fenton [17]. El peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato en presencia de iones cobalto (Co^{2+}) es una tecnología emergente para la oxidación de colorantes en medio acuoso, la cual opera a pH básico, concretamente entre 8.2 y 8.6 [18].

Se han explorado diferentes estrategias para incorporar metales de transición como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} sobre arcillas pilarizadas [19-21] y así implementar su uso como catalizadores para el tratamiento de aguas, minimizando la contaminación asociada al uso metales pesados en medio homogéneo [18]. Recientemente el cobalto fue incorporado como fase activa en materiales sólidos tipo hidróxidos doble laminares [22, 23] y tierra de diatomeas [24], para luego ser empleado como catalizadores en POxAs.

1.2. Colorantes

El primer colorante orgánico sintético se descubrió de forma accidental en 1856, cuando William Henry Perkin, alumno de August Wilhelm von Hoffman en el Royal Collage of Chemistry, al intentar sintetizar quinina obtuvo un tinte con tonalidad púrpura (malva), el cual fue patentado ese mismo año como púrpura de anilina [25]. Este hallazgo fue el inicio para que en Europa surgiera una industria especializada en la preparación de colorantes sintéticos como la fucsina, convirtiendo a Alemania en el centro de esta industria química [26, 27]. Los colorantes sintéticos se impusieron rápidamente sobre los naturales, pues era más económicos y permitían obtener una mayor variedad de colores [28], convirtiendo a estos compuestos en esenciales para la industria textil y de alimentos [29].

Un colorante es una sustancia que tiene la capacidad de brindar color a un sustrato. Existen dos tipos de colorantes: tinte y pigmento. Los tintes son compuestos orgánicos que se dispersan a nivel molecular sobre el sustrato, los pigmentos son compuestos orgánicos o inorgánicos que se dispersan como partículas. Además, los tintes proporcionan un color más brillante que los pigmentos, pero son menos estables a la luz [30, 31].

Las sustancias coloreadas absorben luz en la región visible del espectro (400 a 700 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe, ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida (Tabla 1.1). Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda, el color es brillante; mientras que

una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco [1, 31]. De todas las características de la luz, la absorbancia es la propiedad que interesa en las medidas fotométricas. Una sustancia con un color particular absorberá su color complementario y reflejará este mismo color [32]. La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "quanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados, las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales [1].

Tabla 1.1. Relación entre la luz absorbida y el color observado. Adaptado de *Selim et al. (2017) [33]*.

λ de luz absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado
400-435	Violeta	Verde amarillo
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul verdoso	Naranja
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde amarillo	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Azul verdoso
605-700	Rojo	Verde azulado

Dentro de la estructura química de los colorantes, se distinguen los grupos cromóforos y auxocromos. El cromóforo es un grupo funcional que cuenta con una alta densidad electrónica y es el responsable de la absorción, es decir, puede o no impartir color dependiendo si el cromóforo absorbe en la región visible o UV. Si un compuesto con un grupo cromóforo absorbe luz en la región visible, entonces presentará color, de lo contrario, si absorbe luz en la región UV será incoloro para el ojo humano. Los grupos cromóforos se pueden clasificar de la siguiente manera [31, 34]:

- Dobles y triples enlaces carbono- carbono.
- Anillos aromáticos.
- Grupos carbonilos, amino, azo y nitro.
- Estructuras que presenten enlaces entre carbonos y átomos con pares de electrones libres.

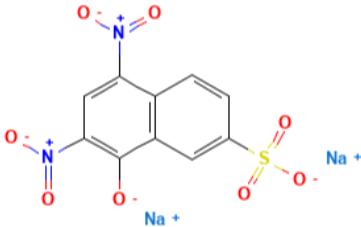
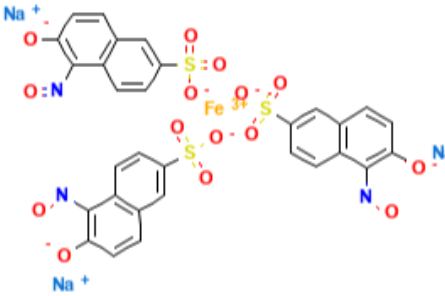
Los auxocromos son sustituyentes químicos que alteran los valores de las longitudes de onda en las que se presentan las absorciones de la luz. Generalmente, los auxocromos son grupos mucho más sencillos que los cromóforos, como es el caso de grupos metilo (-CH₃), halógenos (-X), hidroxilos (-OH), y amino (-NH₂). Dependiendo de la sustitución en el cromóforo y el sustituyente o auxocromo, los efectos que se logran en la molécula del colorante se han clasificado de acuerdo con el desplazamiento de la banda de absorción en el espectro. Si el auxocromo causa una absorción del cromóforo hacia

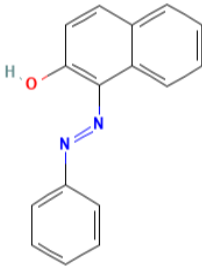
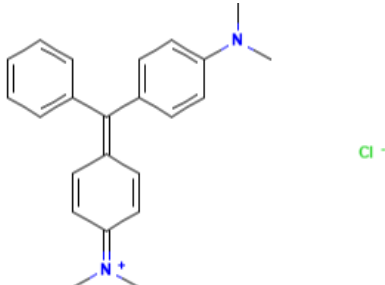
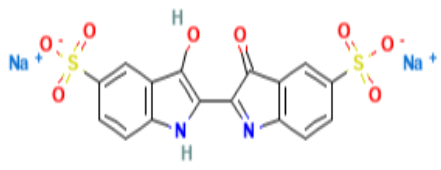
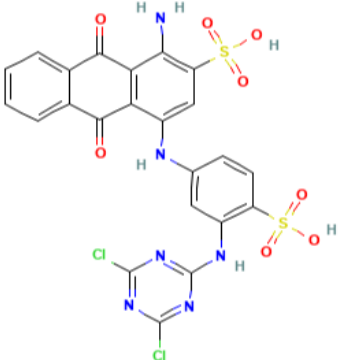
longitudes de onda mayores o menores se denomina batocrómico o hipsocrómico, respectivamente [34, 35].

1.2.1. Clasificación de los colorantes

Los colorantes se han clasificado en función de su estructura, origen, color y método de aplicación [2, 36]. Según su estructura química, los colorantes se pueden clasificar de acuerdo con el grupo cromóforo presente, existiendo cerca de 30 diferentes grupos [37], siendo los más comunes los grupo nitro (-NO₂), nitroso (-N=O), azo (-N=N-), trimetilmetano, índigo y antraquinona. En la **Tabla 1.2** se muestra la clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo, así como algunos ejemplos de colorantes de cada grupo y una estructura en particular.

Tabla 1.2. Clasificación de los colorantes basada en los grupos cromóforos. Adaptado de *Siddiqui et al. (2018) [9]*.

Grupo cromóforo	Ejemplos de colorantes	Estructura	Ref.
Nitro	Amarillo ácido 1 Amarillo ácido 24 Amarillo Martius	 <p>Amarillo ácido 1</p>	[38]
Nitroso	Verde ácido I Verde rápido O Verde naftol B	 <p>Verde naftol B</p>	[39]

Grupo cromóforo	Ejemplos de colorantes	Estructura	Ref.
Azo	Negro reactivo 5 Naranja de metilo Sudan I Rojo allura	 <p>Sudan I</p>	[40]
Trimetilmetano	Verde malaquita Violeta básico	 <p>Verde malaquita</p>	[41]
Indigo	Azul ácido 71 Índigo carmín	 <p>Índigo carmín</p>	[42]
Antraquinona	Azul reactivo 4 Azul reactivo 19 Rojo de alizarina s	 <p>Azul reactivo 4</p>	[43]

1.2.2. Colorantes utilizados en la industria alimentaria

Los colorantes alimenticios sintéticos son atractivos para la industria por su estabilidad a la luz, oxidación, cambios de pH, y adicionalmente presentan bajo costo; permitiendo su uso extensivo en alimentos como bebidas, dulces, gelatinas y mermeladas, entre otros [44].

Algunos colorantes alimenticios como la tartrazina, amarillo de quinoleína, amarillo sunset, carmoisina, ponceau 4R y rojo allura, pueden provocar respuestas alérgicas u otras manifestaciones de intolerancia (particularmente en los niños) y su consumo se ha asociado con una mayor incidencia de hiperactividad [45].

La seguridad de los colorantes alimenticios está regulada por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés *European Food Safety Authority*) para la Unión Europea (UE) y por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés *Food and Drug Administration*) en los Estados Unidos de América. La FDA permite dos clasificaciones principales de colorantes alimenticios: los certificados (principalmente colorantes sintéticos) y los exentos de certificación, que generalmente incluyen pigmentos naturales. Adicionalmente, las cantidades de colorantes utilizadas suelen estar restringidas, y no se pueden utilizar colorantes en la mayoría de los alimentos frescos [45]. Para el año 1991, cerca de 3000 ton de colorantes azoicos fueron empleados en Estados Unidos para en uso de alimentos, medicamentos y cosméticos, constituyendo el mayor grupo de colorantes certificados [46]. Algunos de los colorantes alimenticios sintéticos autorizados por la FDA y la EFSA se resumen en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3. Estado regulatorio de los colorantes alimenticios sintéticos de uso común en los Estados Unidos de América (USA) y la Unión Europea (UE). Adaptado de [Siddiqui et al. \(2018\) \[9\]](#) y [Corradini et al \(2018\) \[47\]](#).

Clase	Colorante sintético	Estado regulatorio	
		FDA	EFSA
Azo	Amarillo sunset FCF	Aprobado	Aprobado
	Rojo allura	Aprobado	Aprobado
	Amaranto	No aprobado	Aprobado
	Azorubina	No aprobado	Aprobado
	Ponceau 4R	No aprobado	Aprobado
	Litolrubina BK	No aprobado	Aprobado- aplicación limitada
	Tartrazina	Aprobado	Aprobado
	Negro brillante BN	No aprobado	Aprobado
	Café HT	No aprobado	Aprobado
	Naranja B	Aprobado- aplicación limitada	No aprobado
Rojo cítrico	Aprobado- aplicación limitada	No aprobado	

Clase	Colorante sintético	Estado regulatorio	
		FDA	EFSA
Trifenilmetano	Azul brillante FCF	Aprobado	Aprobado
	Verde rápido FCF	Aprobado	No aprobado
Indigoide	Indigotina	Aprobado	Aprobado
Xanteno	Eritrosina	Aprobado	Aprobado
Quinolina	Amarillo quinolina	No aprobado	Aprobado

En la industria alimentaria de los Estados Unidos, los colorantes orgánicos sintéticos con mayor demanda fueron el rojo allura, tartrazina, amarillo sunset, azul brillante, indigotina, eritrosina y verde rápido, con presencia del 38.4, 24.2, 23.7, 8.7, 3.5, 1.1 y 0.10%, respectivamente. La FDA reportó un total de producción de 2202.4 toneladas para el segundo trimestre del año fiscal 2021 [48].

1.2.3. Colorantes azoicos y rojo allura

Los colorantes azoicos contienen en su estructura al menos un grupo -N=N-, unido a anillos de benceno, naftaleno o heterociclos aromáticos [49]. Son considerados compuestos xenobióticos, de baja biodegradabilidad [50] y muy estables a la exposición a la luz [51].

La mayoría de los colorantes azoicos son sintetizados mediante la diazotación de una amina primaria, continuando con el acoplamiento con uno o más nucleófilos ricos en electrones [52]. El primer colorante azoico básico (crisoidina) fue sintetizado por H. Caro en 1875 y en el siguiente año sintetizó los colorantes azoicos naranja ácido I y naranja ácido II. La producción de los colorantes azoicos fue creciendo con los años, convirtiéndose en la clase de colorantes de mayor aplicación [53-55].

Más de 2000 colorantes azoicos sintéticos son utilizados en textiles, cosméticos y alimentos, entre otros [50]. Se estima que aproximadamente el 70% de todos los colorantes utilizados en la industria son colorantes azoicos [52].

El rojo allura es uno de los colorantes azoicos más empleados en la industria alimentaria, fue introducido por primera vez en EE. UU. en 1980 y su rango de concentración en los alimentos es de 25 a 500 mg/kg y en bebidas de 100 a 200 mg/L [56-58].

El rojo allura es también conocido como rojo No. 40 o E129, tiene fórmula molecular $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$ y es una sal disódica de 2-hidroxi-1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfonatofenilazo) naftaleno-6-sulfonato. La estructura molecular de este colorante se muestra en la Figura 1.1, donde se aprecia el grupo azoico unido a un anillo de benceno y otro de naftaleno, con un grupo -OH y dos -SO₃Na que incrementan la solubilidad en el agua [56-58]. Adicionalmente, el rojo allura se caracteriza por ser una molécula estable

con una vida media de 33.6 h bajo fotólisis directa (UVB) [59]. En la [Tabla 1.4](#) se resumen las características

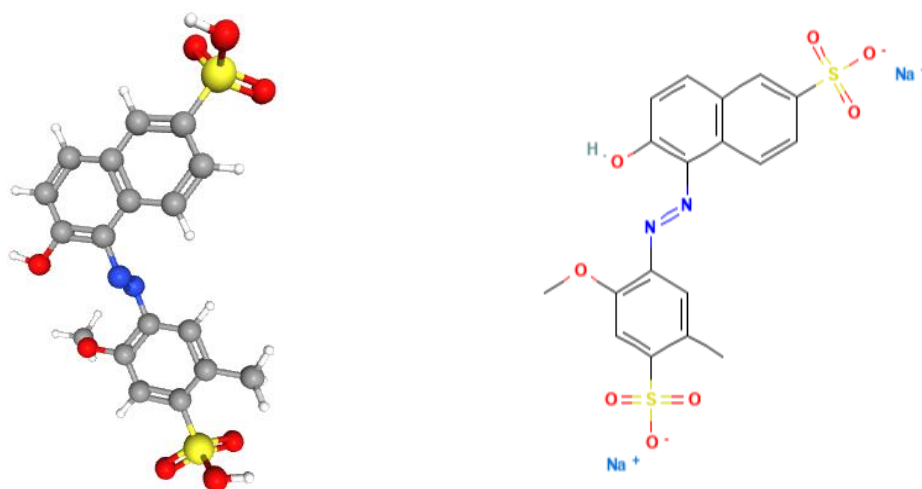


Figura 1.1. Estructura química del rojo allura. Tomada de PubChem [60].

Tabla 1.4. Características y propiedades del colorante rojo allura [60].

Características y propiedades del rojo allura	
Nombre IUPAC	Sal disódica de 2-hidroxi-1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfonatofenilazo) naftaleno-6-sulfonato
Nombre comercial	Rojo No. 40
Fórmula molecular	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$
Peso molecular	196.4 g/mol
Longitud de onda	500 ± 4 nm
Solubilidad en agua (25 °C)	225 g/L

1.2.4. Problemática ambiental asociada al uso de colorantes

La presencia de colorantes sintéticos en aguas es visible aun cuando se encuentren en baja concentración (< 1 mg/L), afectando la estética, transparencia y dinámica de los cuerpos de agua. Estos compuestos presentan efectos nocivos para el medio ambiente, la flora y fauna acuática, puesto que impiden la penetración de la luz en el agua, lo cual afecta el proceso de fotosíntesis [61, 62].

La eliminación de colorantes de los efluentes industriales es cada vez más exigente en los países desarrollados. Las industrias textiles y otras que utilicen colorantes en sus procesos deben tratar los efluentes, acorde a lo establecido por la legislación gubernamental. En la [Tabla 1.5](#) se presenta la cantidad de agua coloreada generada por varias industrias en los Estados Unidos e India, así como las concentraciones típicas de color y los límites de regulación [61].

Tabla 1.5. Cantidad de agua generada por diversas industrias, concentración de color y límites.

Tomado de *Pereira et al. (2012)* [61].

Industria	Cantidad de agua generada (m ³ /ton)	Concentración de color (Unidades Hazen)	Límite de color (Unidades Hazen)	
			USPHS*	BIS**
Textil	120 m ³ /ton fibra	1100-1300	0-25	20
Pulpa y papel				
• Grande	175 m ³ /ton papel	100-600	0-10	5-101
• Pequeña	150 m ³ /ton papel			
Curtiembre	28 m ³ /ton piel	400-500	10-50	25
Azucarera	0.4 m ³ /ton caña	150-200	5-10	20

Unidad Hazen: Medida de color en el agua que utiliza patrones de platino-cobalto. En esta escala, el valor del agua destilada es 0, y el valor de 500 ppm de solución de platino-cobalto es 500.

*Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos (USPHS, por sus siglas en inglés *United States Public Health Service*)

**Oficina de Normas Indias (BIS, por sus siglas en inglés *Bureau of Indian Standards*)

Debido a la alta estabilidad de los colorantes sintéticos, estos pueden permanecer durante gran tiempo en el ambiente. Por ejemplo, la vida media del colorante azul 19 hidrolizado es de 46 años a 25 °C y pH 7.0 [63]. El impacto y la toxicidad causada por los colorantes en los cuerpos de agua, ha aumentado el interés por el desarrollo de sistemas de tratamiento para las aguas coloreadas. En la **Tabla 1.6** se especifica la importancia de los colorantes sintéticos en diferentes sectores industriales.

Tabla 1.6. Aplicación de los colorantes en diferentes sectores industriales. Elaboración propia

Industria textil	Industria cosmética	Industria alimentaria	Industria medicinal y zootecnia
Existen alrededor de 10,000 colorantes textiles con una producción mundial de 1x10 ⁶ ton/año. Los tipos de colorantes más aplicados en la industria textil son los azo, antraquinona y ftalocianina [64].	En la industria cosmética, el sector más importante es el de tintes para el cabello. Se estima que entre el 50 y 80% de las mujeres en la Unión Europea, Japón y Estados Unidos utilizan tintes para el cabello.	Los colorantes tienen como finalidad hacer más atractivos los productos alimenticios. Los colorantes de mayor uso son de tipo azo, antraquinona, indigoide, xanteno y trifenilmetano.	Los colorantes en la industria medicinal y zootecnia son utilizados principalmente en las áreas farmacéutica, de tinción biológica y en terapia médica.
Durante el proceso industrial de teñido se genera un volumen elevado de aguas residuales coloreadas, las cuales deben ser tratadas antes de su vertimiento [65].	El 80% de los tintes para el cabello son de tipo permanente y se estima que su producción oscila entre 50 y 250 ton/año.	Los colorantes orgánicos sintéticos autorizados para uso en alimentos varían según los países o continentes [66].	En farmacéutica se utilizan los colorantes para aumentar el atractivo de los medicamentos, en biología para el diagnóstico de hongos, bacterias, protozoos y virus. Otra aplicación es en técnicas quirúrgicas, para la obtención de imágenes [64].
	La cantidad de precursor de colorante varía entre 0.1 y 3.0 g por cada 100 g de tinte para el cabello [64].		

La producción mundial de colorantes es de aprox. 1×10^6 ton/año y cerca de 100,000 colorantes diferentes son comercializados en el sector industrial [67, 68]. Los colorantes azoicos se utilizan ampliamente en las industrias textil, papelera, de curtiembre, cosmética y alimentaria, debido a sus propiedades adhesivas, durabilidad y resistencia a la luz solar [55, 69, 70]. Representan el mayor grupo de colorantes tanto en número como en volumen de producción, y constituyen entre el 60-70% de todos los colorantes orgánicos producidos en el mundo [55, 71]. Para ser funcionales, los colorantes deben tener un alto grado de estabilidad química y fotolítica. Por ello, la fotólisis no se considera una vía eficiente para la degradación de los colorantes azoicos [55]. Se estima que aproximadamente el 10% de los colorantes utilizados en las industrias alimentaria y textil son vertidos a las fuentes hídricas sin tratamiento [9, 67].

1.2.5. Tecnologías para el tratamiento de aguas coloreadas

Diversas tecnologías se han implementado para el tratamiento de aguas coloreadas, entre las que destacan: adsorción, separación por membranas, procesos biológicos con bacterias, hongos y enzimas, y POxAs, entre otros. Cada tecnología tiene sus ventajas y desventajas en cuanto a eficiencia, implementación, costos y generación de subproductos. En la [Figura 1.2](#) se muestran algunos métodos físicos, químicos y biológicos utilizados para el tratamiento de aguas coloreadas y las posibles combinaciones entre estos métodos [9].

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas coloreadas no han presentado resultados satisfactorios, debido a la estructura compleja y a la naturaleza recalcitrante de estos compuestos. El interés por degradar los colorantes en solución acuosa previo a su vertimiento a las fuentes de agua, obedece a la necesidad de proteger la naturaleza y asegurar la disponibilidad de agua potable [12].

Se han empleado POxAs como pretratamiento en la degradación de los colorantes, mejorando así las características de los efluentes para un posterior tratamiento biológico [72]. Estos procesos ofrecen una ventaja frente a los métodos convencionales, ya que permiten la mineralización parcial de los colorantes y pueden ser aplicables a contaminantes recalcitrantes a bajas y medias concentraciones, con un bajo consumo de energía [12, 13].

El esquema general de tratamiento para aguas coloreadas puede incluir tratamientos preliminar, primario, secundario y terciario. El tratamiento preliminar se ha centrado en la neutralización, el tratamiento primario incluye sedimentación, coagulación y floculación; el tratamiento secundario comprende métodos cuya finalidad es la reducción de los contaminantes orgánicos; y el tratamiento terciario mejora características específicas en los efluentes [73]. La combinación de los métodos para el tratamiento aguas coloreadas puede mejorar considerablemente la calidad de los efluentes. Existen estudios que han realizado combinaciones de métodos para el tratamiento de aguas residuales coloreadas, entre ellos los siguientes:

- Efluentes textiles de la Royal Ten Cate (Países Bajos) fueron tratados en un reactor de biopelícula anaerobio seguido de la técnica de ozonización. La ozonización se empleó como postratamiento al proceso biológico para la degradación de los compuestos recalcitrantes [74].
- *Buscio et al. (2015)* trataron efluentes textiles reales de un proceso de teñido (Terrassa, España) combinando dos métodos de tratamiento: homogeneización-decantación y tratamiento de membrana. Los dos sistemas eliminaron alrededor del 66 y 30% de la DQO y color, respectivamente [75].
- *Manekar et al. (2014)* utilizaron una secuencia de procesos químicos de coagulación-floculación y bio-oxidación para tratar efluentes de la industria textil (India). Esta combinación proporcionó resultados prometedores en la remoción de color, sólidos suspendidos y DQO, así como en la toxicidad del efluente [76].

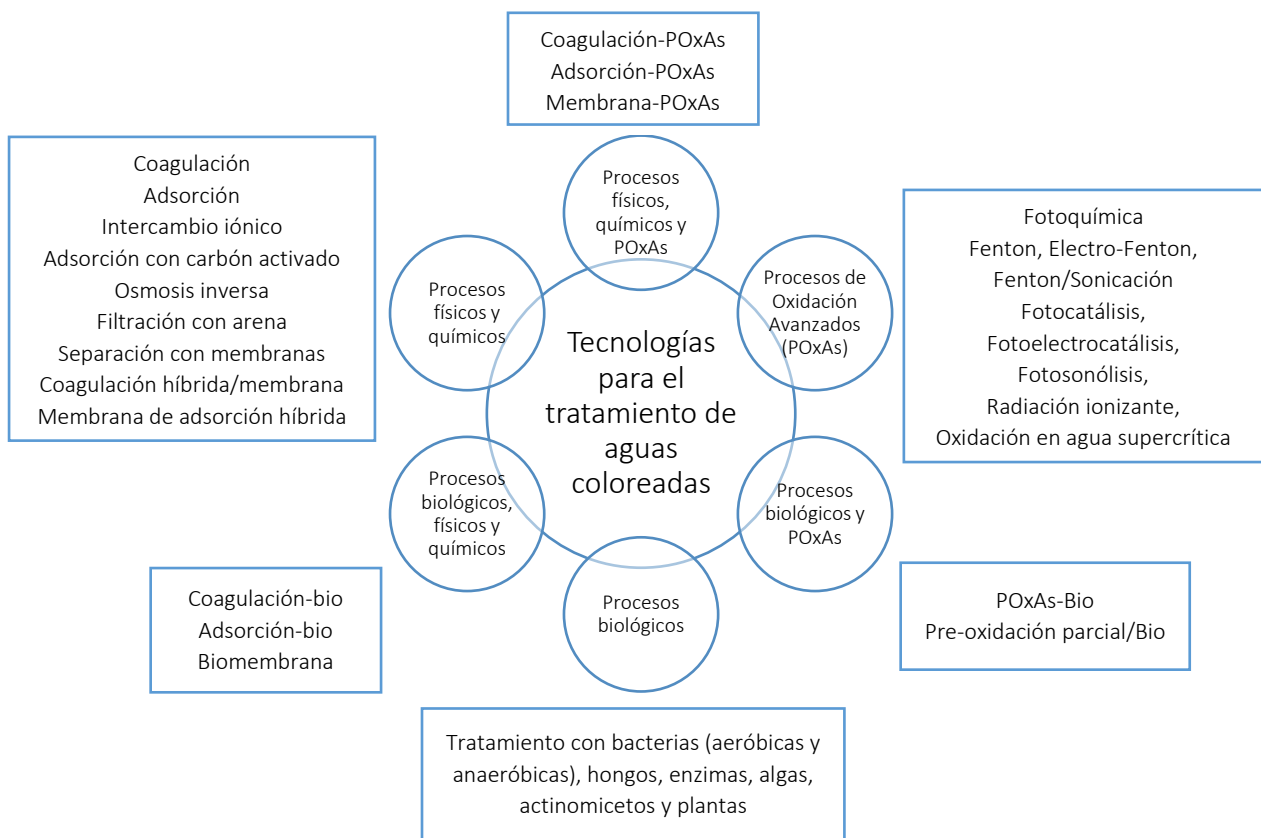


Figura 1.2. Tecnologías para el tratamiento de aguas coloreadas. Adaptado de *El Enshasy et al. (2017)* [77].

Cuando el rojo allura es vertido en las fuentes de agua, este compuesto no se adsorbe en los sólidos suspendidos o sedimentables, debido a su carga negativa (colorante iónico), además, no se volatiliza si se hidroliza fácilmente. Este colorante presenta un sustituyente fenólico y dos grupos de ácido sulfónico, que lo hacen recalcitrante, por lo tanto, el tratamiento de lodos activados es ineficiente [78].

Recientemente, el rojo allura ha sido empleado como molécula modelo en varias investigaciones sobre tratamiento de aguas coloreadas. En la [Tabla 1.7](#) se muestran algunos estudios que han analizado la remoción de rojo allura en solución acuosa.

Tabla 1.7. Tecnologías aplicadas para la remoción del rojo allura en medio acuoso.

Tecnología	Condiciones	Año de publicación	Ref
Membrana híbrida de fluoruro de polivinilideno (PVDF) -polianilina (PANI) con óxido de grafeno (GO)	[Colorante] = 100 mg/L Presión = 0.1 MPa Remoción = 98%	2021	[79]
Proceso fotolítico (UV)	[Colorante] = 50 mg/L pH = 12 T = 35 °C θ = 1h Remoción = 95%	2020	[80]
Proceso electroquímico	[Colorante] = 200 mg/L pH = 5 [NaCl] = 0.1 M θ = 5 min Densidad de corriente = 5mA/cm ² Remoción = 99.6 %,		
Adsorción con carbón activado obtenido a partir de cáscaras de maní	[Colorante] = 15 mg/L Carga del catalizador = 1 g/L Remoción = 99%	2020	[81]
Carbón activado sintetizado a partir de lodos biológicos de una planta de tratamiento de aguas residuales de bebidas	Q_{max} rojo allura = 287.1 mg/g pH = 2 Carga del catalizador = 0.25 g/L Remoción = 99%	2019	[82]
Fenton con catalizador de nanopartículas de magnetita	[Colorante] = 50 mg/L pH = 5 θ = 30 min Carga del catalizador = 1 g/L Remoción = 83.11%,	2016	[83]

Tecnología	Condiciones	Año de publicación	Ref
Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	[Colorante] = 1X10 ⁻⁶ M Carga del catalizador = 0.05 g Lámpara UV de 12 W Remoción ≈ 100%	2016	[84]
Biosorbente – Oligómeros de pluma del calamar	Temperatura = 30 °C θ = 15 min Remoción = 90%	2015	[85]
Reactor fotocatalítico rotatorio (RPEC)	[Colorante] = 30 mg/L θ = 2.5 horas Remoción = 86 %	2008	[86]

1.3. Procesos de oxidación avanzados

Los procesos de oxidación avanzados (POxAs) se originaron hacia el año 1980, y hacen referencia a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés *Reactive Oxygen Species*) – principalmente los radicales hidroxilo – que pueden degradar los compuestos orgánicos y en algunos casos llevarlos hasta una completa mineralización [87]. En los últimos 30 años se ha avanzado en el conocimiento sobre los POxAs, debido a la variedad de tecnologías disponibles y al amplio campo de aplicaciones posibles.

El radical hidroxilo es el segundo oxidante más fuerte, con un potencial de oxidación de 2.8 V, sólo superado por el flúor que tiene un potencial de oxidación de 3.03 V (Tabla 1.8) [12]. El potencial de oxidación del radical hidroxilo es mayor al de otros oxidantes convencionales como el oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro, tal como se muestra en la Tabla 1.8. Además, el radical hidroxilo posee la capacidad de reaccionar a velocidades más rápidas que los otros oxidantes [17, 88], entre 10² y 10³ veces más rápido que oxidantes activos como el ozono [89].

Tabla 1.8. Potencial de oxidación electroquímico. Tomado de *Atalay et al. (2015) [12, 90]*.

Agente oxidante	Potencial de oxidación (eV)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno (atómico)	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Oxígeno (molecular)	1.23

Los POxAs se pueden clasificar por el número de fases (heterogéneo, homogéneo) y si requieren o no de energía radiante (fotoquímico, químico), tal como se muestra en la [Figura 1.3](#). Los POxAs disponen de una amplia gama de tecnologías que utilizan diferentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono, o la combinación de dos o más oxidantes para la degradación de contaminantes en medio acuoso. Los procesos fotoquímicos requieren del empleo de luz, idealmente luz solar para que sea una tecnología verde, aunque también puede ser radiación UV. Esta radiación puede actuar directamente en el sistema, o funcionar como la fuerza impulsora para la activación de un fotocatalizador [\[91\]](#).

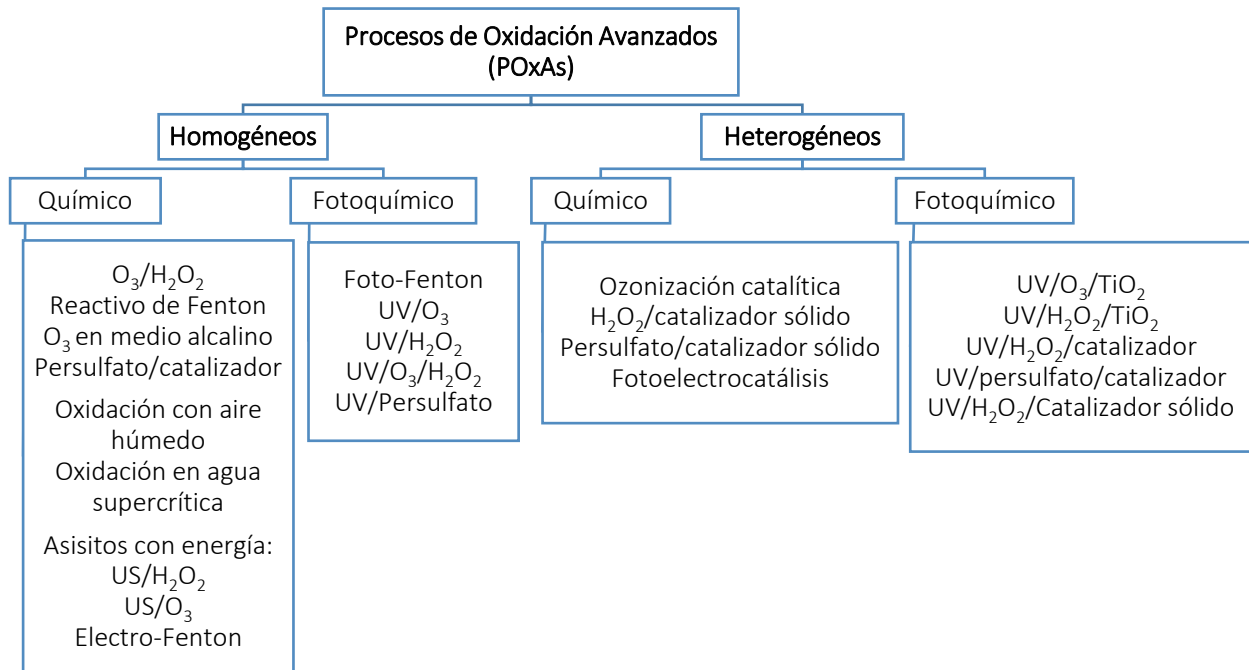
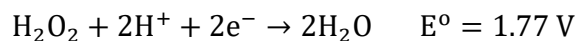
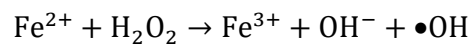


Figura 1.3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs). Tomado de [Amor et al. \(2019\) \[92\]](#).

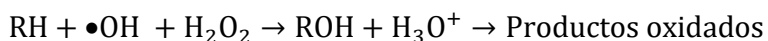
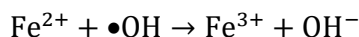
Una de POxAs de mayor aplicación para el tratamiento de aguas residuales es el proceso *Fenton*, el cual consiste en una mezcla de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno en medio homogéneo. El peróxido de hidrógeno tiene un contenido efectivo de oxígeno elevado, es de bajo costo y fácil de almacenar. El potencial estándar de reducción del peróxido de hidrógeno es 1.77 V, lo que implica que es un fuerte oxidante tanto en medio ácido como básico [\[13\]](#):



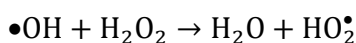
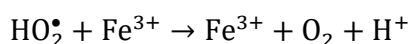
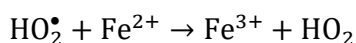
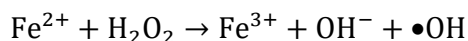
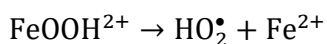
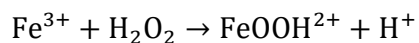
Los radicales hidroxilos se forman a partir de la siguiente reacción [\[93-95\]](#):



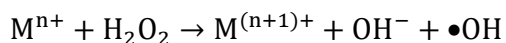
y pueden reaccionar por dos vías diferentes, la oxidación del Fe^{2+} (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica (RH) [\[13\]](#):



A $pH < 3$ la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} se descompone a través de un mecanismo en cadena [96-99]:



Tanto los radicales $\bullet\text{OH}$ y HO_2^\bullet reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, siendo el segundo menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de Fe^{3+} con H_2O_2 es alta, y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en segundos en exceso de H_2O_2 . Se ha sugerido que la degradación de contaminantes con el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe^{3+} o el Cu^{2+} , y se las conoce como reacciones tipo Fenton [13]:



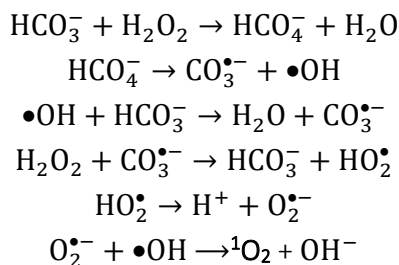
El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, ácido acético, ácido oxálico, parafinas y algunos compuestos organoclorados [13, 100, 101]. El reactivo Fenton se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. También se ha utilizado como pretratamiento de compuestos no biodegradables [13, 101, 102].

Las ventajas del reactivo Fenton son varias: el Fe^{2+} es abundante, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar, no se forman compuestos clorados como en otros POxAs, y no existen limitantes de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. Adicionalmente, el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo [100]. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe^{2+} y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe. Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /substrato debe oscilar entre 2 y 10, sin embargo, en la práctica esta relación puede ser de hasta 1000, ya que en muestras reales el contaminante a degradar suele estar acompañado de otros compuestos que también pueden ser atacados por el radical $\bullet\text{OH}$ [13].

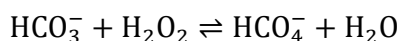
Una limitante de los procesos Fenton homogéneos radica en que el metal de transición debe ser separado de la solución acuosa después de la oxidación, con el fin de cumplir con regulaciones vigentes en cuanto a vertimientos de metales.

1.3.1. Sistema bicarbonato-peróxido con un metal como catalizador

El uso de bicarbonato en POxAs para el tratamiento de aguas es una tecnología emergente conocida como BAP, por sus siglas en inglés “*Bicarbonate Activated Peroxide*” [18], la cual genera especies reactivas de oxígeno adicionales (HCO_4^- , $\text{CO}_3^{\bullet-}$) a las de los procesos de oxidación convencionales:



Una ventaja del sistema BAP radica en que el bicarbonato es muy soluble en agua a valores de pH entre 7 y 9, no es tóxico y se encuentra en la naturaleza (50 – 200 ppm en agua natural). El sistema BAP utiliza el peróxido de hidrógeno como oxidante y bicarbonato como activador en la formación de especies reactivas de oxígeno bajo condiciones de pH neutro o ligeramente alcalino [103]. Fundamentados en pruebas de RMN, se estableció que el ion peroximonocarbonato (HCO_4^-) era la especie reactiva formada en la reacción de equilibrio entre el ion bicarbonato y el H_2O_2 [103, 104]:



Este sistema fue descrito por *Drago et al. (1998)* y *Richardson et al. (1999)* en los estudios de oxidación de sulfuro en disolventes alcohol/agua [105, 106]. El ion peroximonocarbonato formado en el sistema BAP tiene una $t_{1/2} \approx 5$ minutos, además, se ha reportado que es un oxidante de 100 a 500 veces más reactivo que el H_2O_2 dependiendo del sustrato [18, 104]. Varios estudios han descrito que la adición de trazas de iones metálicos como el Co(II) al sistema BAP, aumenta la velocidad de degradación de los contaminantes [107, 108], y que el Co(II) es más activo que otras sales metálicas que contienen Mn(II), Fe(II) o Cu(II) [22, 108, 109].

Es importante resaltar que el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ es un proceso tipo Fenton, capaz de oxidar contaminantes orgánicos recalcitrantes bajo condiciones de reacción suaves, es decir, a temperatura ambiente y presión atmosférica [110]. Diversos colorantes han sido eficazmente oxidados usando el sistema BAP catalizado por cobalto. Entre los colorantes que se han degradado están el rojo brillante reactivo X-3B [111], azul de metileno [108, 110], naranja de metilo [107], rodamina B [112] y ponceau 4R [113]. Una desventaja del uso de iones de cobalto en el sistema BAP es la generación de

contaminación adicional. Aunque el cobalto es un elemento esencial para el crecimiento de muchas especies de algas marinas, en altas concentraciones es tóxico para los seres humanos, las plantas y los organismos acuáticos [114]. La concentración de cobalto en el agua potable es baja, oscilando entre 0.1 y 5.0 µg/L [115].

Para evitar la contaminación por iones de cobalto en el sistema BAP, este metal se ha soportado sobre hidróxidos dobles laminares (Co-Mg/Al LDH) [22], diatomita [24] y carbón activado granular (Co_xO_y-N/GAC) [116]. En la **Tabla 1.9** se resumen las condiciones de reacción para el tratamiento de aguas coloreadas usando el sistema cobalto-bicarbonato-peróxido en medio heterogéneo.

Tabla 1.9. Condiciones de reacción para el tratamiento de aguas coloreadas usando el sistema Co/H₂O₂/HCO₃⁻ en medio heterogéneo. Adaptado de Pan et al. (2020) [103].

Contaminante estudiado	Condiciones de reacción					Tiempo Rxn [min]	Decol [%]	Miner [%]	Ref.
	T [°C]	pH	[HCO ₃ ⁻] mM	[H ₂ O ₂] mM	Catalizador				
Azul de metileno 50 ppm	25	8.2	25	60	Co (1.58%)-diatomita 0.4 g/L	80	100	-	[24]
Naranja II 50 ppm	25	6.0	0.1 g/L	3	S-CoFe ₂ O ₄ 0.1 g/L	60	99	46.8	[117]
Naranja 7 50 ppm	25	8.6	5	10	Co _x O _y -N/GAC 1 g/L	20	100	13	[116]
Azul de metileno 50 ppm	25	8.3-8.5	25	50	Co-LDH 0.6 g/L	60	100	44	[22]

Para el sistema metal-BAP se ha estudiado el efecto de la dosis de H₂O₂ y NaHCO₃, y la carga de catalizador (CoFe₂O₄ modificado con S) en la degradación del colorante naranja ácido II (100 mL, 50 mg/L), y las conclusiones se muestran continuación [117]:

- *Dosis del peróxido de hidrógeno:* Un aumento en la dosis de H₂O₂ de 1.5 a 20 mM debería favorecer la formación de radical hidroxilo y aumentar la velocidad de reacción. Sin embargo, al incrementar la concentración de H₂O₂ de 3.0 a 12.0 mM, no hubo una diferencia significativa en la remoción de COT, la cual pasó del 36.8 al 40.5%. Por tanto, para los siguientes ensayos se eligió 3.0 mM como concentración adecuada de H₂O₂. Es conocido que dosis elevadas de H₂O₂ pueden disminuir la velocidad de reacción, debido a que el H₂O₂ es un compuesto scavenger del radical hidroxilo, lo cual disminuye la degradación del contaminante.
- *Dosis del bicarbonato:* La influencia de la concentración de HCO₃⁻ se investigó variando la adición de NaHCO₃ de 0.05 a 1.0 g/L, encontrándose decoloraciones similares (98-99%) después de 60 min. Sin embargo, el tiempo para lograr la decoloración del 98% disminuyó al aumentar la concentración de HCO₃⁻, pasando de 60 a 10 min, sin cambios apreciables en la remoción del COT.

- *Dosis del catalizador*: El efecto de la carga del catalizador se estudió variando la adición de catalizador de 0.025 a 0.5 g/L en los sistemas de reacción. El 98% de decoloración con 0.025g/L de catalizador se consiguió en 30 min de reacción, en tanto que con una dosis de 0.5 g/L se alcanzó la misma decoloración en 5 min. Sin embargo, la lixiviación de hierro y cobalto es mayor cuando se emplean dosis altas de catalizador.

1.4. Modelos cinéticos en la oxidación de colorantes

Los estudios sobre modelos cinéticos de reacción permiten diseñar reactores, escalarlos y también predecir su desempeño. De hecho, los modelos cinéticos obtenidos a nivel de laboratorio son esenciales para el desarrollo de reactores a mayor escala [118].

Los POxAs se pueden modelar matemáticamente a diferentes niveles, dependiendo del esquema de reacción (ruta cinética), las constantes de velocidad de reacción, la estructura del contaminante modelo y el tipo de catalizador. Los modelos permiten optimizar la dosificación de reactivos (por ejemplo, el peróxido de hidrógeno), catalizador y demás parámetros involucrados en los POxAs, disminuyendo así el consumo de reactivos y los costos de tratamiento [119].

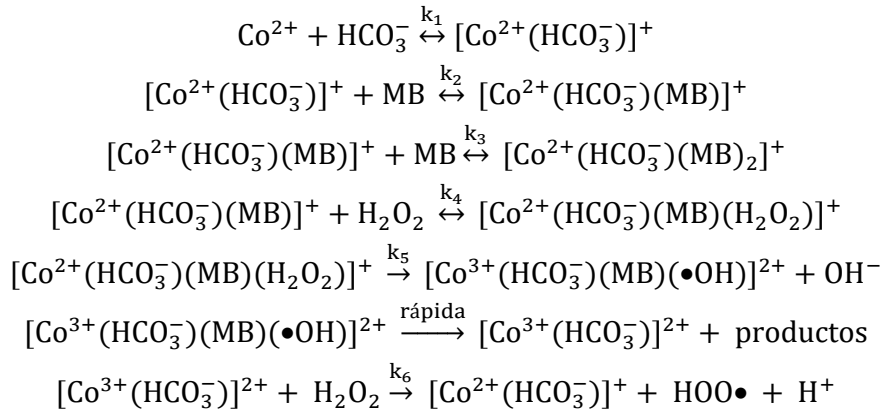
Generalmente los POxAs para la degradación de colorantes proponen cinéticas de pseudo-primer [119] y pseudo-segundo orden [113]. En la **Tabla 1.10** se muestran los modelos cinéticos empleados en algunos procesos de oxidación en función de la concentración del contaminante y/o la concentración de carbono orgánico total (COT).

Tabla 1.10. Modelos cinéticos empleados en POxAs.

Modelo	Ecuación	Ref.
Orden cero	$C_t = C_o - kt$	[120]
Pseudo - primer orden	$C_t = C_o \exp(-kt)$	[121]
Pseudo - segundo orden	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt$	[113]
Ecuación de Fermi	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k(t - t^*))}$	[118]

El catión cobalto ha sido empleado como catalizador en la degradación de diferentes colorantes con el sistema BAP [18]. Se ha encontrado una relación entre la cantidad de bicarbonato en el sistema y la generación de radical hidroxilo, a partir de la formación de diferentes complejos, los cuales juegan un papel importante en la generación del radical hidroxilo. Un estudio sobre la degradación de azul de metileno (MB) sugirió la formación de los complejos $[Co^{2+}(HCO_3^-)]^+$ y $Co^{2+}(HCO_3^-)_2$ a concentraciones de bicarbonato entre 5-10 mmol/L y 50-100 mmol/L, respectivamente. Concentraciones de $NaHCO_3$ inferiores de 5 mmol/L generan dímeros y oligómeros de los iones Co^{2+} , especies no reactivas en la degradación del colorante [18].

Li et al. (2012) propusieron un mecanismo general para la decoloración del azul de metileno con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ y el siguiente esquema de reacciones [110]:



Los datos experimentales de decoloración del azul de metileno se ajustaron bien a una cinética de orden cero. La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura siguió el comportamiento de Arrhenius, con una energía de activación del sistema de 36.1 kJ/mol.

Kan et al. (2020) propusieron un modelo cinético de primer orden para la degradación del naranja ácido 7 con el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$. Se logró una decoloración del 98.5% del colorante a 328 K en 30 min de reacción, mientras que para el mismo sistema a 298 K se obtuvo una decoloración del 30%. La constante de velocidad de reacción aumentó de 0.014 a 0.106 min^{-1} con el cambio de la temperatura de 298 a 328 K, respectivamente [122].

Rache et al. (2018) estudiaron la degradación del naranja II mediante oxidación húmeda de peróxido de hidrógeno (CWHPO), utilizando como catalizador zeolita impregnada con Fe(II), y los datos de decoloración fueron ajustados al modelo cinético de Fermi. El modelo Fermi es una función semi-empírica que describe simultáneamente la degradación inicial del contaminante (fase lenta) y posteriormente la disminución rápida del contaminante, comportamiento muy común en POxAs que utilizan catalizadores sólidos [118].

Macías-Quiroga et al. (2021) utilizaron cobalto impregnado en una arcilla pilarizada (Co/Al-PILC) como catalizador para la degradación del colorante amarillo sunset con peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato (BAP) como agente oxidante. La influencia de la cantidad de H_2O_2 , la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaHCO}_3$, y la cantidad de Co impregnado en Al-PILC en la oxidación del colorante fueron analizados. La decoloración del amarillo sunset con el catalizador Co(1.0wt%)/Al-PILC entre 25 y 45 °C se ajustó bien a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Además, las condiciones alcalinas del proceso BAP no favorecieron la lixiviación del Co soportado por Al-PILC (< 0.01 mg/L), lo que permitió reutilizar el catalizador en al menos tres ciclos de oxidación [123].

1.5. Arcillas: concepto y clasificación

Las arcillas se han estudiado en diversas áreas, entre las que se destacan la química, edafología, geología y arqueología [124]. Aunque la arcilla fue empleada por los hombres prehistóricos para elaborar cerámicas y recipientes, el primer registro de aplicación ocurrió en la región de Chipre y Grecia hace más de 5000 años, donde utilizaron arcillas para blanquear ropa y eliminar grasas y manchas. Su empleo a lo largo de la historia se ha extendido, siendo algunos de los usos más frecuentes la elaboración de cerámicas, aditivo en cosméticos, excipiente y principio activo en medicamentos, materia prima en construcción, lodos de perforación, aglomerante para la elaboración de concentrado para animales, tierra o arena para gatos y material adsorbente para la remoción de impurezas en la industria alimentarias, entre otros [125]; otorgando gran importancia económica a numerosas industrias [124].

El concepto de arcilla y mineral arcilloso se ha formalizado por el Comité Unificado de Nomenclatura (*Joint Nomenclature Committes, JNCs*), la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (*Association Internationale pour l'Etude de Argiles, AIPEA*) y la Sociedad de Minerales Arcillosos (*Clay Minerals Society, CMS*) [126, 127].

El Comité Unificado de Nomenclatura (JNCs) definió el término arcilla como un *“material natural compuesto principalmente por minerales de grano fino que presenta comportamiento plástico al ser hidratado y se endurece con el secado o la cocción”*. El tamaño de grano es el parámetro fundamental en la definición de la arcilla, y en la mayoría de las disciplinas (ingeniería, geología, sedimentología, ciencia de coloides, entre otros) se hace referencia el tamaño de grano menor a $2\ \mu\text{m}$ [126-128].

Los minerales arcillosos según JNCs se definieron como *“filosilicatos y minerales que imparten plasticidad a la arcilla que se endurecen al secarse o con la cocción”*. El origen del material no hace parte de la definición, puesto que un mineral arcilloso puede ser natural o sintético [126, 127].

Los minerales arcillosos se clasifican según la forma en la que se organizan las capas (tetraédricas y octaédricas) y los iones que hacen parte de la estructura del mineral arcilloso, dando lugar a sus propiedades físicas y químicas [129]. En general, los minerales arcillosos presentan baja o nula toxicidad y son biocompatibles, de allí su aplicación en formulaciones farmacéuticas, cosméticas, médicas, agrícolas y medioambientales [130].

La estructura básica de los minerales arcillosos consiste en una serie de capas que están apiladas entre sí. Las capas tetraédricas (T) constan de un catión central de Si unido a cuatro átomos de oxígeno (SiO_4) y las capas octaédricas (O) están formadas por un catión central de Al unido a seis átomos de oxígeno (AlO_6), de tal forma que la unión de estas dos capas hace que los oxígenos de sus vértices en común se

compartan [129, 131]. Según la combinación de las capas, los minerales arcillosos se pueden clasificar de la siguiente forma [129, 131, 132]:

1. Grupo caolín, compuesta por laminas TO alternas, se denomina mineral de arcilla 1:1 (Figura 1.4.a). El espesor de una lámina TO es de aproximadamente 0.7 nm.
2. Grupo mica, esmectita, vermiculita e illita, compuesta por laminas TOT alternas, se conoce también como mineral de arcilla 2:1 (Figura 1.4.b). El espacio entre láminas tetraédricas adyacentes se conoce como espacio interlaminar. El espesor de una lámina TOT es de aproximadamente 1.0 nm.

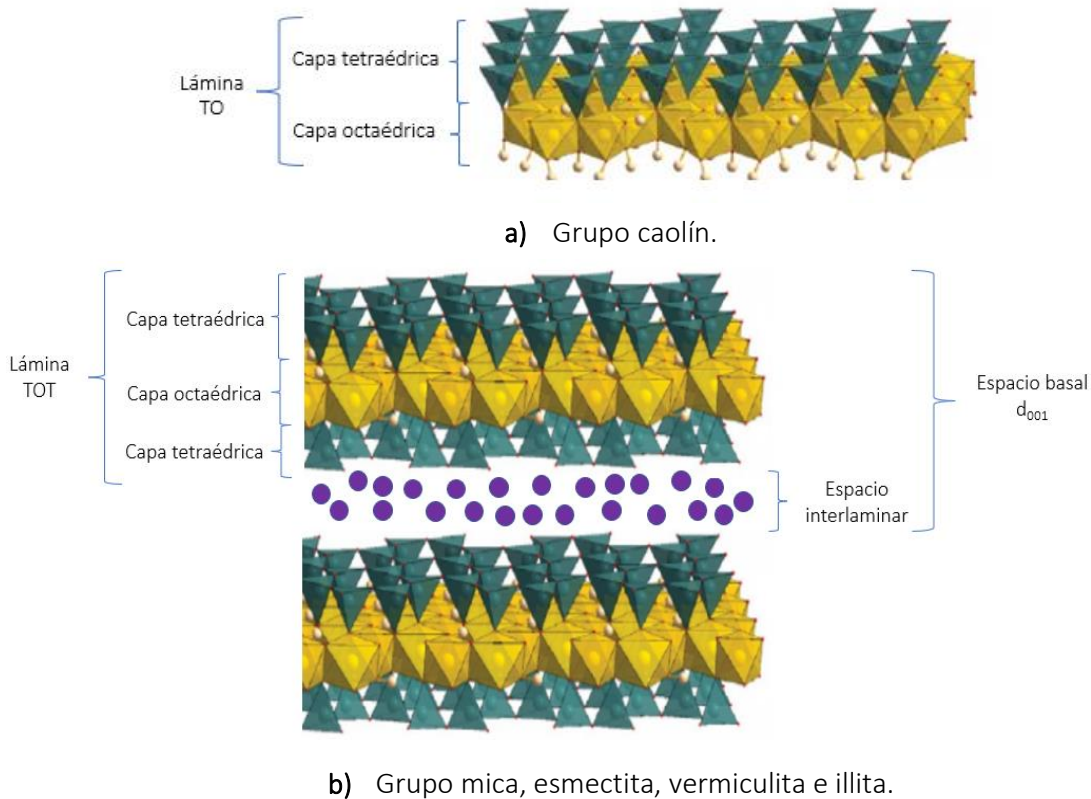


Figura 1.4. Estructura de las arcillas naturales. **a)** Lámina TO, mineral de arcilla 1:1. **b)** Lámina TOT, mineral de arcilla 2:1. Adaptada de *Fossum, J. (2020) [133]*.

1.5.1. Esmectitas: generalidades

Las esmectitas son minerales arcillosos de tipo 2:1, formados por una capa octaédrica y dos capas tetraédricas (TOT) [134]. Las láminas de las esmectitas no son eléctricamente neutras, debido a sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} y Fe^{3+} y en las capas octaédricas de Al^{3+} por Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o Li^+ [131, 134, 135]. La existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados, los cationes más comunes son los alcalinotérreos, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ [136] con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en

cationes de interés, propiedad conocida como capacidad de intercambio catiónico (CIC). El espaciado entre las láminas varía con la naturaleza del catión interlaminar, con la cantidad de agua disponible y con la presencia de otras moléculas polares [137-139].

A continuación, se listan algunas de las propiedades que poseen los minerales arcillosos tipo esmectita [126]:

- Alta área superficial específica.
- Formación de partículas coloidales.
- Gran capacidad de intercambio catiónico.
- Hinchamiento e hidratación de los cationes en el espacio interlaminar.

El término “esmectitas” designa a un grupo de minerales de filosilicatos, entre los que se encuentran la montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita y hectorita. La montmorillonita tiene carga permanente o carga neta en la superficie de las láminas TOT, originada por la sustitución de Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa octaédrica [136]. Esta carga superficial negativa se equilibra mediante cationes alcalinotérreos hidratados en el espacio interlaminar, principalmente Na^+ y Ca^{2+} [136].

1.5.2. Esmectitas en el mundo y en Colombia

Aproximadamente el 90 % de la corteza terrestre está conformado por minerales arcillosos del grupo de filosilicatos y tectosilicatos, y su abundancia natural depende de la mineralogía de los suelos. En la **Figura 1.5** se muestra la distribución mundial de la arcilla tipo esmectita [140]. Los depósitos de la bentonita, una arcilla cuyo principal mineral arcilloso es la esmectita, específicamente la montmorillonita, se encuentran principalmente en lugares con toba o ceniza volcánica [134].

La producción mundial de bentonita para el año 2017 fue de 21×10^6 ton, y de 20×10^6 ton en el año 2018. Los ingresos del mercado mundial de la bentonita ascendieron a 4.3 billones de dólares en 2018, bajando un 5.1% respecto al año anterior. Esta cifra refleja los ingresos totales de los productores e importadores (excluyendo los costos logísticos, los costos de comercialización al por menor y los márgenes de los minoristas, que se incluirán en el precio final al consumidor). Los países con mayores volúmenes de producción de bentonita en 2018 fueron China (5.6×10^6 ton), Estados Unidos (3.7×10^6 ton) y Turquía (3.1×10^6 ton), con una cuota conjunta del 62% de la producción mundial. En 2018, la cantidad de bentonita exportada a nivel mundial ascendió a 4.7×10^6 ton, creciendo un 4.2% respecto al año anterior. Los países con mayores volúmenes de consumo de bentonita en 2018 fueron China (5.5×10^6 ton), Estados Unidos (2.9×10^6 ton) y Turquía (2.7×10^6 ton), con una cuota conjunta del 54% del consumo mundial. El precio promedio de exportación de la bentonita se situó en 169 dólares por tonelada en 2018, aumentando un 4.6% respecto al año anterior [141].

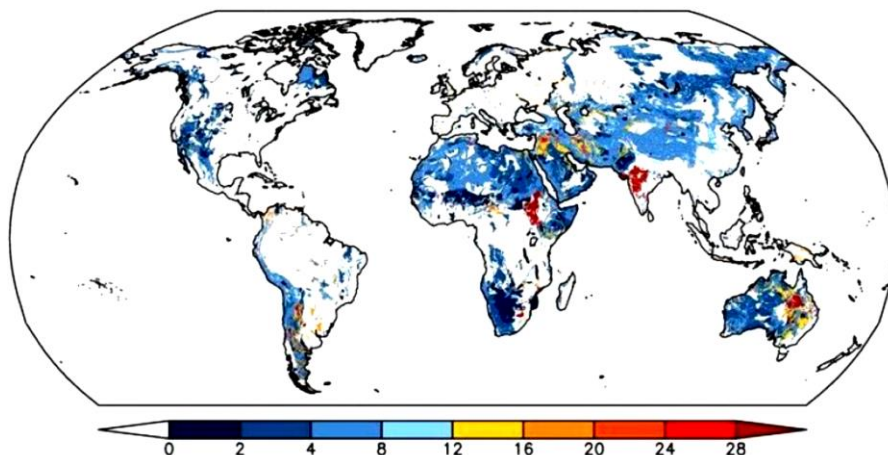


Figura 1.5. Distribución global (%) de esmectitas en el suelo. La fracción del mineral está ponderada con el contenido de arcilla y limo en el suelo. Tomado de *Khalifa et al. (2020)* [140].

Colombia por su gran variedad en la conformación geológica, topográfica y climática, presenta diversidad de minerales arcillosos en sus suelos. El ambiente geológico favorable para encontrar arcillas tipo esmectita en Colombia son los lugares con un aporte volcánico, específicamente en la cordillera central, en las formaciones La Paila y Zarzal en el departamento del Valle del Cauca y las formaciones Gualanday, Honda y Mesa en el departamento del Tolima [142]. En el departamento de Tolima, específicamente desde Venadillo hasta Mariquita existe una zona con gran potencial para la explotación de arcillas, con una franja de 70 km de largo y 20 km de ancho donde se han observado afloramientos de arcillas esmectíticas. El contenido de esmectita en estos yacimientos está alrededor del 50 y 70% del contenido total de los minerales arcillosos [143].

1.5.3. Arcillas pilarizadas

De acuerdo con el reporte técnico de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), la pilarización se define como un “proceso mediante el cual un compuesto laminar se transforma en un material térmicamente estable, micro y/o mesoporoso con retención de la estructura laminar”. Adicionalmente, el proceso de pilarización requiere de un agente pilarizante, el cual se ha definido como “cualquier compuesto que puede intercalarse entre las capas adyacentes de una estructura laminar, manteniendo el espacio entre las capas al eliminar el solvente e induciendo una estructura porosa entre las láminas” [144-146]. Diferentes abreviaturas han sido empleadas para denotar los materiales pilarizados, en particular, los minerales arcillosos pilarizados, siendo PILC (*Pillared Interlayered Clay*) y PILCs (*Pillared Interlayered Clays*) la más utilizadas.

La IUPAC ha establecido los siguientes criterios para que una pilarización se considere exitosa [146, 147]:

- La intercalación cuasi-reversible de las especies inorgánicas (con carga) debe originar un incremento del espaciado basal del mineral arcilloso, el cual puede ser verificado por DRX.

- Después del calentamiento a elevada temperatura, el espaciado basal decrece ligeramente, pero el mineral arcilloso no puede colapsar.
- La introducción de pilares en el mineral debe generar porosidad.

Los primeros intentos de modificar los minerales arcillosos para sintetizar PILCs fueron a partir de la intercalación de cationes orgánicos como los tetralquilamonio en montmorillonita, obteniéndose materiales con baja estabilidad térmica [148]. En un intento por mejorar la estabilidad térmica de las PILCs, *Brindley y Sempels*, y *Vaughan* llevaron a cabo nuevos desarrollos hacia finales de la década de los 70, con el intercambio de cationes inorgánicos voluminosos. La necesidad de encontrar nuevos catalizadores para el procesamiento de crudos pesados despertó el interés en el grupo de trabajo de *Vaughan*, siendo el tamaño de los poros la principal característica de interés para los investigadores [149, 150]. En 1977 los investigadores *Brindley y Sempels*, sintetizaron una esmectita con pilares de óxido de aluminio, preparada a partir de un polícatión de aluminio, más conocido como ion Al_{13} (Keggin) o $(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{7+}$ que se muestra en la **Figura 1.6** [145, 151]. Los productos de la hidrólisis del aluminio han sido ampliamente estudiados y por esta razón, las arcillas pilarizadas con aluminio, Al-PILC, fueron las primeras en ser preparadas y los detalles de su síntesis y caracterización se encuentran ampliamente documentados.

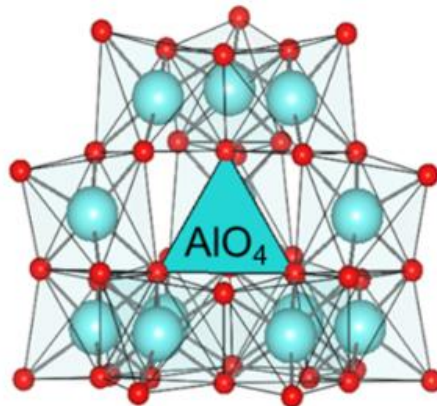


Figura 1.6. Representación de la estructura del ion Keggin de aluminio. Tetraedro central (AlO_4) rodeado por 12 octaedros de AlO_6 dispuestos en cuatro subunidades triméricas. Tomado de *Graham et al (2022)* [152].

La composición de la solución pilarizante de aluminio depende de las condiciones de síntesis y de parámetros tales como concentración del ion metálico, relación de hidrólisis, temperatura y tiempo de envejecimiento. El grado de hidrólisis (relación OH^-/Al^{3+}) es el factor que controla en mayor proporción la naturaleza de las especies de aluminio. Actualmente la química de las especies de aluminio continúa en estudio y la elucidación de las especies no es completa, siendo tan sólo conocidas 11 de ellas, las cuales incluyen: cinco monómeros, Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3(aq)$ y $Al(OH)_4^-$; un dímero,

$(Al_2(OH)_2)^{4+}$; un trímero, $(Al_3(OH)_4)^{5+}$; y cuatro polímeros, $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{7+}$ o (Al_{13}) , $(Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24})^{18+}$ o (Al_{30}) , $(Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24})^{15+}$ y $(Al_8(OH)_{14}(H_2O)^{18})^{10+}$ [153-158].

Las PILCs son materiales con gran área superficial específica y estructura de poros uniforme [159]. Estos materiales de naturaleza microporosa han sido empleados como material adsorbente en la separación de gases (ejemplo, N_2 y O_2), adsorbente de compuestos tóxicos de interés ambiental (ejemplo, clorofenoles y pentaclorofenoles) y como catalizadores en reacciones de oxidación catalítica [160], hidrogenación [161], deshidrogenación [162], hidroxilación [163] y craqueo catalítico [164], entre otras [20, 150]. En la Figura 1.7 se ilustra el procedimiento de síntesis de una arcilla pilarizada. La estructura química del pilar puede ser modificada por la síntesis de pilares mixtos, los cuales se obtiene a partir de la hidrólisis de soluciones que contienen varios cationes metálicos. El catión pilarizante principal es el aluminio y el segundo catión inorgánico se adiciona para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades adsorptivas y catalíticas de la arcilla pilarizada [147, 165]. La incorporación a la solución pilarizante de aluminio de elementos como Zr [166, 167], Ga [168-171], elementos metálicos de transición como Cr [172-175], Fe [176-181], Cu [160, 182-186], y lantánidos como Ce [187-192], ha sido ampliamente reportada en la literatura.



Figura 1.7. Representación esquemática de la síntesis de una arcilla pilarizada. Adaptado de Fossum (2020) [133].

1.5.4. Impregnación de fases activas en PILCs

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte ideal debe ser poroso y tener una elevada área superficial específica, con el fin de garantizar una buena dispersión de la fase activa.

Las Al-PILCs han sido consideradas soportes potenciales de fases activas en catálisis, debido a que tienen una alta superficie específica, buena estabilidad térmica (hasta 400 °C) y mayor tamaño de poro que las zeolitas [193], favoreciendo la dispersión de las fases activas depositadas [194, 195].

Un método clásico para preparar catalizadores heterogéneos consiste en impregnar un soporte con una fase catalíticamente activa. Se distinguen dos métodos principales de impregnación; la impregnación húmeda (WI, por sus siglas en inglés *Wetness Impregnation*) que requiere un exceso de solución de la sal precursora del metal; y la impregnación por volumen de poros (PVI) o impregnación por humedad incipiente (IWI, por sus siglas en inglés *Incipient Wetness Impregnation*), la cual emplea solo la cantidad necesaria de solución de la sal precursora del metal para llenar el volumen de los poros del soporte [196].

Los precursores habituales incluyen sales metálicas inorgánicas, como sulfatos, carbonatos, cloruros, nitratos o acetatos metálicos, y complejos metálicos orgánicos como acetilacetatos metálicos. El disolvente más utilizado para las sales inorgánicas es el agua debido a la alta solubilidad de muchos precursores, mientras que los disolventes orgánicos se utilizan principalmente para los precursores organometálicos [196].

Por lo general, los metales de transición se depositan sobre arcillas pilarizadas mediante impregnación húmeda o impregnación por humedad incipiente. El cobre, vanadio y platino han sido las fases activas de mayor aplicación, y en menor medida el molibdeno, cobalto y otros elementos [165]. El método de impregnación se utiliza cuando existe poca interacción entre la sal metálica y el soporte, y este tipo de interacción ocurre en la superficie física del soporte. *Che et al. (1989)* describieron el proceso de impregnación de la siguiente forma [197]:

- i. Transferencia de la sal precursora a la superficie externa del soporte.
- ii. Difusión por capilaridad de la sal precursora a través de los poros del soporte.
- iii. El proceso de secado es efectuado a una temperatura de alrededor 100 °C. La sal metálica se disocia en los cationes y aniones solvatados individuales y se distribuye en la superficie del soporte. La velocidad de secado y porosidad son variables que afectan la distribución de la fase activa en el soporte.
- iv. Calcinación realizada en atmosfera de aire u otro gas inerte. En esta etapa ocurre la descomposición de la sal precursora y la formación del óxido del metal, así como posibles enlaces químicos entre el óxido precursor y el soporte debido a la deshidroxilación.

Las arcillas pilarizadas impregnadas con metales de transición se han estudiado ampliamente. *Carriazo et al. (2007)* impregnaron oro sobre bentonita pilarizada con Al-Fe-Ce y el material fue utilizado como catalizador en la reacción de oxidación del CO en ausencia y presencia de agua [198]. *Gil et al. (2001)* impregnaron platino sobre Al-PILC y el sólido obtenido fue empleado como catalizador en la

combustión de acetona y metil-etil-cetona (MEK) [199]. *Roa et al. (2006)* soportaron CuPd sobre arcilla pilarizada con aluminio y el catalizador obtenido lo emplearon para la reducción de iones nitratos en fase acuosa bajo atmósfera de hidrógeno [200]. Los metales de transición impregnados en Al-PILC se han aplicado para la hidrodeshloración [201], hidroxilación directa del benceno a fenol [202], y oxidación catalítica vía húmeda del tirosol [203], entre otros.

1.6. Estado del arte del sistema BAP

Se realizó una revisión sistemática de las publicaciones sobre el sistema BAP en la base de datos Scopus (artículos de investigación, artículos de revisión, libros, capítulos de libros y documentos de conferencias) desde el 01/03/2000 hasta el 01/06/2022, con el fin de identificar las tendencias de investigación. La base de datos Scopus abarca alrededor del 95% de las publicaciones en el mundo [204]. La búsqueda de las palabras “*bicarbonate and peroxide and activated*” en los títulos de las publicaciones (title), resumen (abstract) y palabras claves (keywords) arrojó un total de 131 documentos. Al realizar una limpieza para exportar los documentos de interés en el tema de investigación, se obtuvieron 35 documentos. En la **Figura 1.8** se observa la evolución en las publicaciones por quinquenio y el último periodo de año se agrupo por trienio, encontrándose una tendencia creciente desde el año 2010. Mas del 80% de las publicaciones son posteriores al año 2010, lo cual sugiere que esta nueva tecnología está en la fase de crecimiento y es de gran interés para los investigadores.

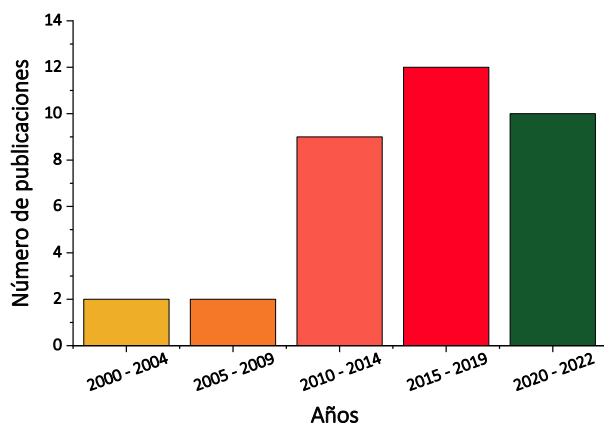


Figura 1.8. Publicaciones sobre el sistema BAP a partir del año 2000.

Los documentos publicados están distribuidos por categoría, el 85.71% son artículos de investigación (30 publicaciones), 5.71% a artículos de revisión (2 publicaciones), 2.86% a documentos de conferencia (1 publicación) y 5.71% (2 publicaciones) corresponde a un artículo de datos y un reporte corto, como se muestra en la **Figura 1.9**.

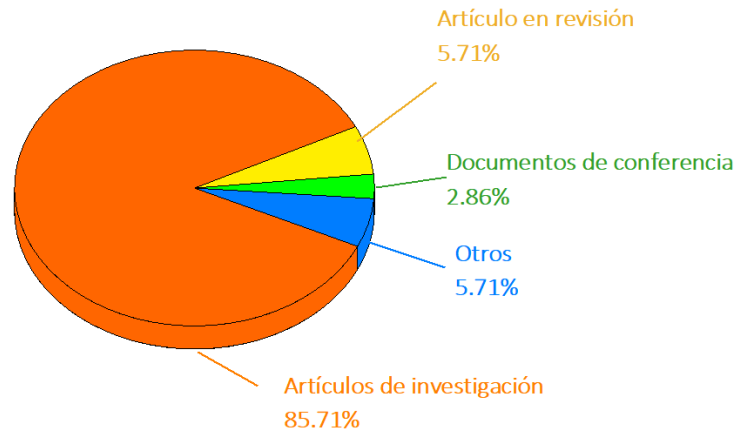


Figura 1.9. Distribución del tipo de documentos publicados sobre el sistema BAP.

En la Figura 1.10 se muestran las áreas asociadas a las publicaciones sobre el sistema BAP. La mayor participación corresponde al área de química con un 42.86%.

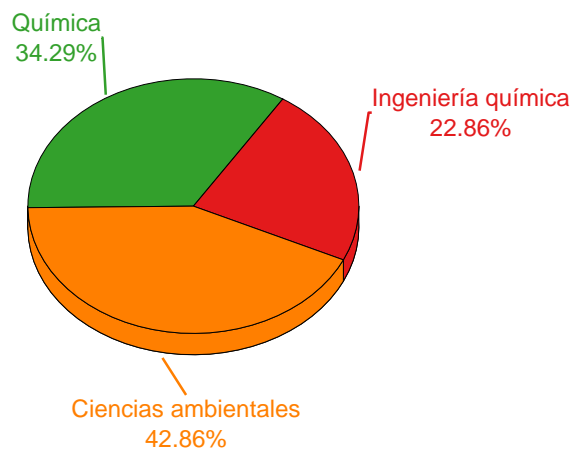


Figura 1.10. Áreas asociadas a las publicaciones sobre el sistema BAP.

Considerando la aplicación del sistema Co-BAP para el tratamiento de aguas, en la Tabla 1.11 se muestra un resumen de los contaminantes degradados con esta tecnología.

Tabla 1.11. Resumen de las investigaciones sobre aplicación del sistema Co-BAP para la degradación de contaminantes.

Contaminante	Catalizador del sistema BAP	Reacción	Ref
Azul de metileno Naranja de metilo	CoMgAl	Heterogéneo	[22]
Naranja ácida II	CoFe ₂ O ₄	Heterogéneo	[117]
Naranja ácida 7	CoxOy-N/GAC	Heterogéneo	[116]
Rojo ponceau	Co(II)	Homogéneo	[113]

Contaminante	Catalizador del sistema BAP	Reacción	Ref
4- clorofenol	CuCoOx-LDH	Heterogéneo	[205]
4-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol Fenol	CoMgAl-LDH	Heterogéneo	[23]
Azul de metileno Fenol	Cobalto soportado en diatomita	Heterogéneo	[24]
Amarillo sunset	Co/Al-PILC	Heterogéneo	[123]

El top 5 de los autores con mayor número de publicaciones sobre el sistema BAP se muestra en la [Tabla 1.12](#), exhibiendo China el liderazgo en cuanto a país de afiliación del autor Yin Gouchuan. China es el país con mayor población en el mundo y ha presentado problemas por escasez de agua potable, sumado a los problemas ambientales de contaminación de aguas asociados al crecimiento económico, pues en la segunda economía más grande del mundo [206]. Esta es una posible explicación por la cual China lidera el top 5 de los autores ([Tabla 1.12](#)).

Tabla 1.12. Top 5 de los autores con mayor número de publicaciones.

Autor	Institución	Número de publicaciones	País
Yin, G.	Huazhong University of Science and Technology-Wuhan, China	7	China
Chen, Z.	Huazhong University of Science and Technology- Wuhan, China	6	China
Jawad, A.	Huazhong University of Science and Technology-Wuhan, China	5	China
Xu, C.	Jiangnan University-Jiangsu, China	5	China
Richardson, D.E.	University of Florida-Gainesville, Estados Unidos	4	Estados Unidos

En la [Tabla 1.13](#) se muestra el top 5 de las revistas con mayor número de publicaciones. El artículo más citado (685 veces) corresponde a “*Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide*”, publicado en julio de 2010 en la revista *Journal of Hazardous Materials*. En este artículo se investigó la degradación del colorante azoico naranja ácido 7 (AO7) con peróxido de hidrógeno bajo diversas condiciones de oxidación, calor (25-80 °C), luz UV (254 nm) y presencia de aniones como el HCO_3^- .

Tabla 1.13. Top 5 de las revistas con mayor número de publicaciones.

Revista	Número de publicaciones
Journal of Hazardous Materials	5
Chemosphere	3
Chemical Engineering Journal	3
Separation and Purification Technology	3
Journal of the American Chemical Society	2

En la **Figura 1.11** se aprecia la representación de nube de las 50 palabras claves más utilizadas en las publicaciones. El tamaño de la letra de las palabras es proporcional al número de veces que se menciona en las publicaciones, destacándose los términos peróxido de hidrógeno, bicarbonato, degradación, oxidación, catálisis, química, pH y medicamentos. También se visualiza el interés por los colorantes, fenoles y el tratamiento de aguas.

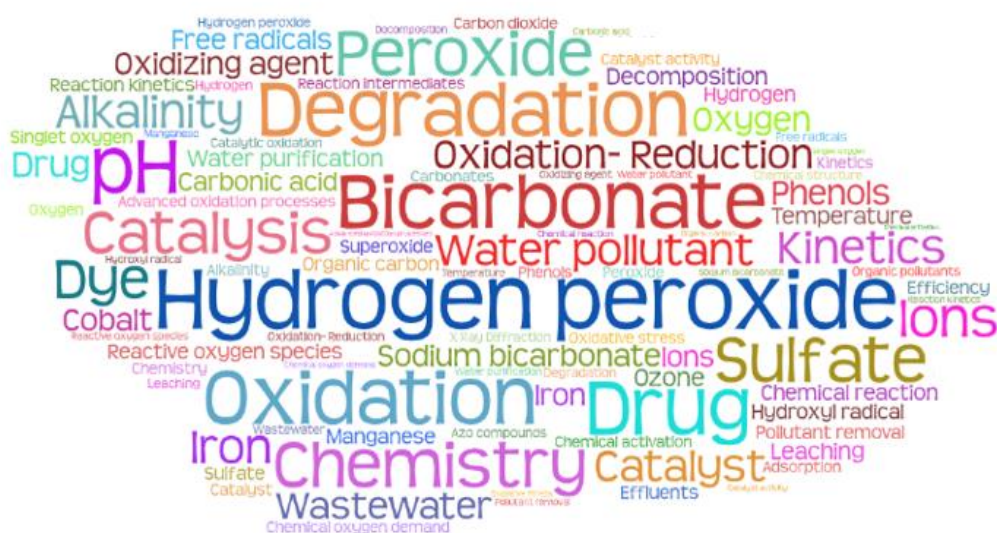


Figura 1.11. Nube de palabras claves sobre el sistema BAP (50 palabras).

1.7. Conclusiones

- Los colorantes orgánicos sintéticos son compuestos de alta demanda en la industria de alimentos, textil y cosmética, entre otras. Debido al impacto negativo asociado al vertimiento de los colorantes en los ecosistemas acuáticos, se han estudiado diversas tecnologías para su tratamiento. Se han propuesto métodos físicos, químicos y biológicos, destacándose el interés por los procesos de oxidación avanzados (POxAs) para el tratamiento de las aguas coloreadas, dada la compleja estructura química de estos compuestos y su carácter recalcitrante.
- Los POxAs han sido estudiados para el tratamiento de compuestos recalcitrantes, entre los que se destacan los colorantes sintéticos, sin embargo, presentan desventajas como los altos costos, las

estrictas condiciones de operación y la dificultad para la aplicación de estos procesos a escala industrial. El sistema peróxido activado con bicarbonato (BAP) es una tecnología emergente para la oxidación de compuestos orgánicos que ha mostrado excelentes resultados en cuanto a degradación, mineralización y reducción de la toxicidad. Sin embargo, el sistema de tratamiento BAP requiere de mayor investigación para entender su mecanismo de reacción, condiciones óptimas de operación, costos del tratamiento ($\$/m^3$) y análisis de su aplicabilidad a nivel industrial (escalado).

- El sistema BAP utiliza el bicarbonato como activador del peróxido de hidrógeno para producir especies reactivas de oxígeno bajo condiciones de pH neutro o ligeramente básico. El sistema BAP catalizado con cobalto (Co-BAP) ha logrado degradar completamente contaminantes recalcitrantes como colorantes, fenoles y clorofenoles, tanto en medio homogéneo como heterogéneo. Sin embargo, la aplicación del sistema Co-BAP homogéneo tiene como desventaja la generación de contaminación adicional por el cobalto en solución, por lo que se ha propuesto soportar/impregnar el cobalto en un soporte y realizar el proceso en medio heterogéneo.
- Las arcillas pilarizadas (PILCs) han sido empleadas como soporte de metales de transición (Fe, Cu, Mn, Ce, Ti, y Co, entre otros). El uso de este material como soporte se debe a su micro y mesoporosidad, alta superficie específica y buena estabilidad térmica. La arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILCs) es uno de los materiales más estudiados y utilizados como soporte de fases catalíticamente activas en reacciones de oxidación.
- Se han empleado varios modelos cinéticos para la remoción de colorantes mediante POxAs, destacándose los de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, expresados en función de la concentración normalizada del colorante, (C_t/C_o) y/o la remoción de carbono orgánico total (COT). En el caso particular de la degradación de colorantes por procesos tipo Fenton en medio heterogéneo, los estudios se han enfocado en el desarrollo de modelos semi-empíricos adaptados a la función de Fermi.

1.8. Bibliografía

1. Sanz, A. Química Orgánica Industrial. La Industria de los Colorantes y Pigmentos. Consultado el 10 de abril de 2021. Disponible en <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>.
2. Marcano, D. (2018). *Capítulo 2. Constitución Química de los Colorantes*, In: Introducción a la Química de los Colorantes. Marcano, D. (Ed). Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales: Caracas, VEN, pg. 26-99.
3. Bożęcka, A. M., Orlof-Naturalna, M. M., Kopeć, M. (2021). Methods of dyes removal from aqueous environment. *Journal of Ecological Engineering*, 22(9): 111-118.
4. Sharma, K., Dalai, A. K., Vyas, R. K. (2018). Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(1): 107-134.
5. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3): 247-255.

6. Vacchi, F., Albuquerque, A., Vendemiatti, J., Morales, D., Ormond, A., Freeman, H., Zocolo, G., Zanoni, M., Umbuzeiro, G. (2012). Chlorine disinfection of dye wastewater: Implications for a commercial azo dye mixture. *The Science of the Total Environment*, 442: 302-309.
7. Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L.-F., Agudelo, E. A., Cardona-Gallo, S. A. (2016). Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el área metropolitana del Valle de Aburrá. *EIA*, 13(26): 61-74.
8. Celik, S., Duman, N., Sayin, F., Tunalı Akar, S., Akar, T. (2021). Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination. *Journal of Water Process Engineering*, 39: 101731.
9. Siddiqui, S. I., Ravi, R., Rathi, G., Tara, N., Islam, S. U., Chaudhry, S. A. (2018). *Chapter 6. Decolorization of Textile Wastewater Using Composite Materials*, In: Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles. ul-Islam, S., Butola, B. S. (Eds). Scrivener Publishing LLC: IND, pg. 187-218.
10. Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4676-4697.
11. Namasivayam, C., Jeyakumar, R., Yamuna, R. T. (1994). Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste' Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Waste Management*, 14(7): 643-648.
12. Atalay, S., Ersöz, G. (2015). *Chapter 3. Advanced Oxidation Processes for Removal of Dyes from Aqueous Media*, In: Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications. Sharma, S. K. (Ed). Scrivener Publishing LLC: Massachusetts, USA, pg. 83-117.
13. Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I. (2001). *Capítulo 1. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*, In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Blesa, M. A. (Ed). Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED: La Plata, ARG, pg. 3-25.
14. Ortiz, I., Rivero, M., Margallo, M. (2019). *Chapter 6. Advanced Oxidative and Catalytic Processes*, In: Sustainable Water and Wastewater Processing. Galanakis, C., Agrafioti, E. (Eds). Elsevier Inc: ESP, pg. 161-201.
15. Domingues, E., Gomes, J., Quina, M., Quinta-Ferreira, R., Martins, R. (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by Fenton's process. *Catalysts*, 8(12): 662.
16. Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G. (1993). The Fenton reagents. *Free Radical Biology and Medicine*, 15(4): 435-445.
17. Bokare, A. D., Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275: 121-135.
18. Jawad, A., Chen, Z., Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6): 810-825.
19. cherifi-naci, H., Louhab, K., Aksas, H. (2015). Elimination of copper (II) in aqueous solution by adsorption on a pillared clay with polycations of aluminum and iron. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19: 73-81.
20. Baloyi, J., Ntho, T., Moma, J. (2018). Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review. *RSC Advances*, 8(10): 5197-5211.
21. Marković, M., Marinović, S., Mudrinić, T., Ajduković, M., Jović-Jovičić, N., Mojović, Z., Orlić, J., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P. (2019). Co(II) impregnated Al(III)-pillared montmorillonite—Synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation. *Applied Clay Science*, 182: 105276.

22. Jawad, A., Li, Y., Lu, X., Chen, Z., Liu, W., Yin, G. (2015). Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 165-173.
23. Jawad, A., Lu, X., Chen, Z., Yin, G. (2014). Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(43): 10028-10035.
24. Zhou, L., Song, W., Chen, Z., Yin, G. (2013). Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science and Technology*, 47(8): 3833-3839.
25. Cerrón, D., Unterlass, M. (2018). Ecofriendly synthesis of colorants. *Revista de Química (PUCP)*, 32(1): 18- 31.
26. Decelles, C. (1949). The story of dyes and dyeing. *Journal of Chemical Education*, 26(11): 583-587.
27. Independent Commodity Intelligence Services. (2008). Germany Beat the British to Dominate Dyes. Consultado el 13 de abril de 2021. Disponible en <https://www.icis.com/explore/resources/news/2008/05/12/9122542/germany-beat-the-british-to-dominate-dyes/>.
28. Aramouni, F., Deschenes, K. (2014). *Chapter 6. Food Additives*, In: Methods for Developing New Food Products: An Instructional Guide. Aramouni, F., Deschenes, K. (Eds). DEStech Publications, Inc: Lancaster-Pennsylvania, USA, pg. 87-124.
29. Chequer, F., Olivera, G. A. R., Ferraz, E., Cardoso, J., Zanoni, M., Olivera, D. P. (2013). Textile dyes: Dyeing process and environmental impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 6: 151-176.
30. Abrahart, E. N. (2019). Dye. Consultado el 28 de abril de 2021. Disponible en <https://www.britannica.com/technology/dye>.
31. Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S. (2016). *Chapter 2. Their Structure and Properties*, In: Dyes and Pigments. Sharma, S. K. (Ed). Springer International: Jaipur, IND, pg. 13-29.
32. Hanna Instruments. Fotometría como Técnica Instrumental en el Análisis de Agua. Consultado el 13 de mayo de 2021. Disponible en <https://www.hannainst.es/blog/1498/Fotometria-como-tecnica-instrumental-agua>.
33. Selim, Y., Mohamed, A. (2017). Role of dyestuff in improving dye-sensitized solar cell performance. *Renewable Energy and Sustainable Development*, 3(1): 79-82.
34. Ramírez, L. C. C., Lozano, L. C. (2020). Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología. *NOVA*, 18(33): 73-100.
35. Fernández, G. Espectroscopía Visible Ultravioleta. Grupos Cromóforos y Auxocromos. Consultado el 30 de marzo de 2021. Disponible en <https://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/735-grupos-cromoforos-y-auxocromos.html>.
36. Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S. (2016). *Chapter 3. Classification of Dye and Pigments*, In: Dyes and Pigments. Heron, B. M., Wainwright, M. (Eds). SpringerBriefs: Jaipur, IND, pg. 31-45.
37. El-Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A. (2012). *Chapter 2. Textile Dyes Xenobiotic and Their Harmful Effect*, In: Non-Conventional Textile Waste Water Treatment. Nemr, A. E. (Ed). Nova Science: EGY pg. 31-64.

38. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 2724063, Naphthol Yellow S. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2724063>.
39. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 6915910, Naphthol Green B. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6915910>.
40. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 13297, Sudan I. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13297>.
41. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 11294, Malachite Green. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11294>.
42. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 2723854, Indigo Carmine. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2723854>.
43. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem Compound Summary for CID 25863, Procion Blue MX-R. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25863>.
44. Sezgin, A., Ayyıldız, S. (2017). *Food Additives: Colorants*, In: Science within Food: Up-to-Date Advances on Research and Educational Ideas Méndez, A. (Ed). Printed: ESP, pg. 87-94.
45. Coultate, T., Blackburn, R. (2018). Food colorants: Their past, present and future. *Coloration Technology*, 134(2010): 1-21.
46. Chung, K.-T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health*, 34(4): 233-261.
47. Corradini, M. (2018). *Synthetic Food Colors*, In: Reference Module in Food Science. Beddows, C. (Ed). Elsevier Inc: Amsterdam, NLD, pg. 1-6.
48. Food and Drug Administration. (2021). Report on the Certification of Color Additives: 2nd Quarter, Fiscal Year 2021, January 1-March 31. Consultado el 20 de mayo de 2021. Disponible en <https://www.fda.gov/industry/color-certification-reports/report-certification-color-additives-2nd-quarter-fiscal-year-2021-january-1-march-31>.
49. Shah, K. (2014). Biodegradation of azo dye compounds. *International Research Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 1(2): 005-013.
50. Al-Rubaie, L., Abd-Alredha, R., Jameel Mhessn, R. (2012). Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 9(1): 465-470.
51. Arvizu, I., Alvarez, L. H., Almaguer, V., Garcia-Reyes, B., Olivo, D., Del Angel, Y. (2019). Biotransformación de colorantes azo por microorganismos reductores del humus. *BioTecnología*, 23(3): 61-73.
52. Benkhaya, S., M'Rabet, S., El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1): e03271.
53. Griffiths, J. (1990). *The Evolution of Present-Day Dye Technology*, In: The Chemistry and Application of Dyes. Waring, D. R., Hallas, G. (Eds). Springer US: Boston, USA, pg. 1-16.
54. Berrie, B., Lomax, S. (1997). Azo pigments: Their history, synthesis, properties, and use in artists' materials. *Studies in the History of Art*, 57: 8-33.
55. Bafana, A., Devi, S. S., Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19: 350-370.

56. Siddiquee, S., Shafwanah, A. M. S. (2020). *Chapter 10. Toxicology and Analytical Methods for the Analysis of Allura Red (E129) in Food and Beverage Products: A Current Perspective*, In: Safety Issues in Beverage Production. Grumezescu, A., Holban, A. M. (Eds). Academic Press: Oxford, GBR, pg. 335-357.
57. Rovina, K., Siddiquee, S., Shaarani, S. M. (2016). Extraction, analytical and advanced methods for detection of allura red AC (E129) in food and beverages products. *Frontiers in Microbiology*, 7: 798 - 811.
58. König, J. (2015). *Chapter 2. Food Colour Additives of Synthetic Origin*, In: Colour Additives for Foods and Beverages. Scotter, M. J. (Ed). Woodhead Publishing: Oxford, GBR, pg. 35-60.
59. Boyles, C., Sobek, S. J. S. (2020). Photostability of organic red food dyes. *Food Chemistry*, 315: 126249.
60. National Center for Biotechnology Information. (2005). PubChem compound summary for CID 33258, Allura Red AC. Consultado el 30 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Allura-Red-AC>.
61. Pereira, L., Alves, M. (2012). *Chapter 4. Dyes-Environmental Impact and Remediation*, In: Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Grohmann, E., Malik, A. (Eds). Springer: Dordrecht, NLD, pg. 111-162.
62. Ruíz, Á., Garces Giraldo, L. (2009). Removal of azo amaranth dye from aqueous solution by the use of electro coagulation. *Revista Lasallista de Investigación*, 6(2): 31-38.
63. Hao, O., Kim, H., Chiang, P.-C. (1999). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30: 449-505.
64. Tkaczyk, A., Mitrowska, K., Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717: 137222.
65. Subramaniam, M. N., Goh, P. S., Lau, W. J., Ng, B. C., Ismail, A. F. (2018). *Chapter 3. Development of Nanomaterial-Based Photocatalytic Membrane for Organic Pollutants Removal*, In: Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and its Applications. Lau, W. J., Ismail, A. F., Isloor, A., Al-Ahmed, A. (Eds). IWA publishing: London, GBR, pg. 45-67.
66. Scotter, M. J., Castle, L. (2004). Chemical interactions between additives in foodstuffs: A review. *Food Additives and Contaminants*, 21(2): 93-124.
67. Hussain, S., Khan, N., Gul, S., Khan, S., Khan, H. (2019). *Contamination of Water Resources by Food Dyes and its Removal Technologies*, In: Water Chemistry. Eyvaz, M., Yüksel, E. (Eds). IntechOpen: London, GBR, pg. 1-14.
68. Jajpura, L. (2019). *Biotechnology Applications in Textiles*, In: Advanced Functional Textiles and Polymers: Fabrication, Processing and Applications. Islam, S., Butola, B. (Eds). Scrivener Publishing: Beverly, USA, pg. 99-127.
69. Julkapli, N. M., Bagheri, S., Hamid, S. B. A. (2014). Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *The Scientific World Journal*, 2014: 1-25.
70. Wojnárovits, L., Takács, E. (2008). Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(3): 225-244.
71. Wakelyn, P. J. (2007). *Chapter 14. Health and Safety Issues in Cotton Production and Processing*, In: Cotton: Science and Technology. Gordon, S., Hsieh, Y. L. (Eds). Woodhead Publishing: Cambridge, GBR, pg. 460-483.
72. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Science of the Total Environment*, 409(20): 4141-4166.

73. Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., Ng, H. Y., Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1): 70-87.
74. Punzi, M., Nilsson, F., Anbalagan, A., Svensson, B. M., Jönsson, K., Mattiasson, B., Jonstrup, M. (2015). Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. *Journal of Hazardous Materials*, 292: 52-60.
75. Buscio, V., Marín, M. J., Crespi, M., Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, 265: 122-128.
76. Manekar, P., Patkar, G., Aswale, P., Mahure, M., Nandy, T. (2014). Detoxifying of high strength textile effluent through chemical and bio-oxidation processes. *Bioresource Technology*, 157: 44-51.
77. El Enshasy, H. A., Hanapi, S. Z., Abdelgalil, S. A., Malek, R. A., Pareek, A. (2017). *Mycoremediation: Decolourization Potential of Fungal Lignolytic Enzymes*, In: Mycoremediation and Environmental Sustainability. Prasad, R. (Ed). Springer International Publishing: Oxford, UK, pg. 69-104.
78. National Center for Biotechnology Information. (2021). PubChem Compound Summary for CID 33258, Allura Red AC. Consultado el 10 de abril de 2021. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Allura-Red-AC>.
79. Nawaz, H., Umar, M., Ullah, A., Razzaq, H., Zia, K. M., Liu, X. (2021). Polyvinylidene fluoride nanocomposite super hydrophilic membrane integrated with polyaniline-graphene oxide nano fillers for treatment of textile effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 403: 123587.
80. Sartaj, S., Ali, N., Khan, A., Malik, S., Bilal, M., Khan, M., Ali, N., Hussain, S., Khan, H., Khan, S. (2020). Performance evaluation of photolytic and electrochemical oxidation processes for enhanced degradation of food dyes laden wastewater. *Water Science and Technology*, 81(5): 971-984.
81. Torres-Perez, J., Huang, Y., Bazargan, A., Khoshand, A., McKay, G. (2020). Two-stage optimization of allura direct red dye removal by treated peanut hull waste. *SN Applied Sciences*, 2: 475.
82. Streit, A. F. M., Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Godinho, M., Collazzo, G. C., Perondi, D., Dotto, G. L. (2019). Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 660: 277-287.
83. Alayli Gungor, A., Nadaroglu, H., Kalkan, E., Celebi, N. (2016). Fenton process-driven decolorization of allura red AC in wastewater using apolaccase-modified or native nanomagnetite immobilized on silica fume. *Desalination and Water Treatment*, 57(34): 15889-15899.
84. Farghali, A. A., Zaki, A. H., Khedr, M. H. (2016). Control of selectivity in heterogeneous photocatalysis by tuning TiO₂ morphology for water treatment applications. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6(1): 12.
85. Liang, T. W., Huang, C. T., Dzung, N. A., Wang, S. L. (2015). Squid pen chitin chitooligomers as food colorants absorbers. *Marine Drugs*, 13(1): 681-696.
86. Xu, Y. L., Zhong, D. J., Jia, J. P. (2008). Electrochemical-assisted photodegradation of allura red and textile effluent using a half-exposed rotating TiO₂/Ti disc electrode. *Journal of Environmental Science and Health*, 43(5): 503-510.

87. Glaze, W. H., Kang, J.-W., Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering*, 9(4): 335-352.
88. Kiran, S., Nosheen, S., Abrar, S., Anjum, F., Gulzar, T., Naz, S. (2019). *Advanced Approaches for Remediation of Textile Wastewater: A Comparative Study*, In: Advanced Functional Textiles and Polymers: Fabrication, Processing and Applications. Islam, S., Butola, B. S. (Eds). Scrivener Publishing: Beverly, USA, pg. 201-264.
89. Galeano, L. A., Guerrero-Flórez, M., Sánchez, C. A., Gil, A., Vicente, M. Á. (2019). *Disinfection by Chemical Oxidation Methods*, In: Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. A., G., L., G., M., V. (Eds). Springer: CHE, pg. 257-295.
90. Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review. *Global NEST. International Journal*, 6(3): 222-230.
91. Jaciw-Zurakowsky, I., Snowdon, M. R., Schneider, O. M., Zhou, Y. N., Liang, R. L. (2020). *Advanced Oxidation Processes Using Catalytic Nanomaterials for Air and Water Remediation*, In: Nanomaterials for Air Remediation. Abdeltif, A., Assadi, A., Tri, P., Nguyen, T. D., Rtimi, S. (Eds). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 167-192.
92. Amor, C., Marchão, L., Lucas, M. S., Peres, J. A. (2019). Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water*, 11(2): 205.
93. Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5-7): 361-377.
94. Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4): 125-131.
95. Walling, C. (1998). Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Accounts of Chemical Research*, 31(4): 155-157.
96. Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26(5): 944-951.
97. Pignatello, J. J., Liu, D., Huston, P. (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 33(11): 1832-1839.
98. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., Cater, S. R. (1996). Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, 56(5): 439-443.
99. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., Cater, S. R. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31(4): 787-798.
100. Bigda, R. J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12): 62-66.
101. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., Cater, S. R. (1996). The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1(1): 18-26.
102. Lin, S. H., Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8): 2050-2056.
103. Pan, H., Gao, Y., Li, N., Zhou, Y., Lin, Q., Jiang, J. (2021). Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 408: 127332.
104. Richardson, D. E., Yao, H., Frank, K. M., Bennett, D. A. (2000). Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 122(8): 1729-1739.

105. Drago, R. S., Frank, K. M., Yang, Y. C., Wagner, G. W. (1998). Proceedings of 1997 ERDEC scientific conference on chemical and biological defense research. *Edgewood Chemical Biological Center*, 1999: 285-292.
106. Richardson, D. E., Yao, H. X., C., Drago, R. S., Frank, K. M., Wagner, G. W., Yang, Y.-C. (1999). Proceedings of 1998 ERDEC scientific conference on chemical and biological defense research. *Edgewood Chemical Biological Center*, 2000: 341-342.
107. Long, X., Yang, Z., Wang, H., Min, C., Peng, K., Zeng, Q.-F., Aihua, X. (2012). Selective degradation of orange II with the cobalt(II)–bicarbonate–hydrogen peroxide system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(37): 11998–12003.
108. Xu, A., Li, X., Ye, S., Yin, G., Zeng, Q. (2011). Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2): 37-43.
109. Li, Y., Li, L., Chen, Z. X., Zhang, J., Gong, L., Wang, Y. X., Zhao, H. Q., Mu, Y. (2018). Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. *Chemosphere*, 192: 372-378.
110. Li, X., Xiong, Z., Ruan, X., Xia, D., Zeng, Q., Xu, A. (2012). Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates. *Applied Catalysis A: General*, 411-412: 24-30.
111. Yang, Z., Wang, H., Chen, M., Luo, M., Xia, D., Xu, A., Zeng, Q. (2012). Fast degradation and biodegradability improvement of reactive brilliant red X-3B by the cobalt(II)/bicarbonate/hydrogen peroxide system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(34): 11104-11111.
112. Xu, A., Li, X., Xiong, H., Yin, G. (2011). Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 82(8): 1190-1195.
113. Macías-Quiroga, I. F., Rojas-Méndez, E. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. (2020). Experimental data of a catalytic decolorization of ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. *Data in Brief*, 30: 105463.
114. Bruland, K., Donat, J., Hutchins, D. (1991). Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1555-1577.
115. Barceloux, D. G., Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2): 201-216.
116. Duan, L., Chen, Y., Zhang, K., Luo, H., Huang, J., Xu, A. (2015). Catalytic degradation of Acid Orange 7 with hydrogen peroxide using CoO_y-N/GAC catalysts in a bicarbonate aqueous solution. *RSC Advances*, 5(102): 84303-84310.
117. Guo, X., Li, H., Zhao, S. (2015). Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55: 90-100.
118. Rache, M. L., Garcia, A. R., Zea, H. R., Silva, A. M. T., Madeira, L. M., Ramirez, J. H. (2014). Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146: 192-200.
119. Lopez Lopez, C., Martin Pascual, J., Martinez Toledo, M. V., Munio, M. M., Hontoria, E., Poyatos, J. M. (2015). Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10): 3255-3262.

120. Haji, S., Al-Bastaki, N. (2011). Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 168: 134-139.
121. Attri, P., Garg, S., Ratan, J. K., Giri, A. S. (2022). Comparative study using advanced oxidation processes for the degradation of model dyes mixture: Reaction kinetics and biodegradability assay. *Materials Today: Proceedings*, 57: 1533-1538.
122. Kan, H., Soklun, H., Yang, Z., Wu, R., Shen, J., Qu, G., Wang, T. (2020). Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 232: 115974.
123. Macías-Quiroga, I. F., Pérez-Flórez, A., Arcila, J. S., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-Gonzalez, N. R. (2021). Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. *Catalysis Letters*, 7: 152.
124. Rodríguez, P., Álvarez García, B. (2019). Origen y distribución de arcillas utilizadas en la fabricación de búcaros: Bucarofagia en la Edad Moderna. *Iberian-African-American Journal of Physical Geography and Environment*, 1(1): 57-71.
125. Rytwo, G. (2008). Clay minerals as an ancient nanotechnology: Historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. *Sociedad Española de Mineralogía*, 9: 15-17.
126. Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). *Chapter 1. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, In: Developments in Clay Science. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 1-18.
127. Guggenheim, S., Martin, R. T., Alietti, A., Drits, V. A., Formoso, M., Galán, E., Köster, H. M., Morgan, D. J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D. C., Ferrell, R. E., Bish, D., Fanning, D. S., Kodama, H., Wicks, F. J. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2): 255-256.
128. Guggenheim, S., Martin, R. T. (1996). Reply to the comment by D. M. Moore on "Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees". *Clays and Clay Minerals*, 44(5): 713-715.
129. Wimpenny, J. (2018). *Clay Minerals*, In: Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth. White, W. M. (Ed). Springer International Publishing: Ithaca, USA, pg. 265-275.
130. Choy, J.-H., Choi, S.-J., Oh, J.-M., Park, T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, 36(1): 122-132.
131. Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G. (2006). *Chapter 2. Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, In: Developments in Clay Science. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 19-86.
132. Barton, C. D., Karathanasis, A. D. (2002). *Clay Minerals*. Dekker, Marcel: New York, USA, pg. 192.
133. Fossum, J. (2020). Clay nanolayer encapsulation, evolving from origins of life to future technologies. *The European Physical Journal Special Topics*, 229(17-18): 2863-2879.
134. Williams, L. B., Haydel, S. E. (2010). Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. *International Geology Review*, 52(7/8): 745-770.
135. Mokaya, R. (2000). *Novel Layered Materials: Non-Phosphates*, In: Ion Exchange. Wilson, I. (Ed). Academic Press: Oxford, GBR, pg. 1610-1617.
136. Odom, I. E. (1984). Smectite clay minerals: Properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 311(1517): 391-409.
137. Giesse, R. F., Van Oss, C. J. (2002). *Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals*. Marcel Dekker, INC: New York, USA, pg. 312.

138. Pergher, S., Corma, A., Fornes, V. (1999). Materiales laminares pilareados: Preparación y propiedades. *Química Nova*, 22(5): 693-709.
139. García, E., Suárez, M. (2002). *Las Arcillas: Propiedades y Usos*. Universidad Complutense, Universidad de Salamanca: Madrid, ESP, pg. 16.
140. Khalifa, A. Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S. A., Marsh, A. T. M. (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, 132: 106050.
141. Archives, Global Trade Daily, News. Global Bentonite Market Slipped Back Slightly to \$4.3b. Consultado el 15 de abril de 2021. Disponible en: <https://www.globaltrademag.com/tag/global-bentonite-production/>.
142. Laguna, O., G, C., Moreno, S., Molina, R. (2008). Mineralogical nature of smectites from the honda formation (north east Tolima - Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 23: 55-68.
143. Camacho, J. A., Celada, C. M. (2004). *Definición de Zonas Potenciales para Esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas*. Instituto Colombiano de Geología y Minería: Bogotá, COL, pg. 43.
144. Kloprogge, J. T. (2017). *Infrared and Raman Spectroscopies of Pillared Clays*, In: Developments in Clay Science. Gates, W. P., Kloprogge, J. T., Madejová, J., Bergaya, F. (Eds). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 411-446.
145. Vicente, M. A., Gil, A., Bergaya, F. (2013). *Chapter 10.5. Pillared Clays and Clay Minerals*, In: Developments in Clay Science. Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds). Elsevier B.V.: Oxford, GBR, pg. 523-557.
146. Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*, 71(12): 2367-2371.
147. Bergaya, F., Aouad, A., Mandalia, T. (2006). *Chapter 7.5. Pillared Clays and Clay Minerals. Developments in Clay Science*, In: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds). Elsevier: FRA, pg. 393-421.
148. Basiony, M. S., Gaber, S. E., Ibrahim, H., Elshehy, E. A. (2020). Synthesis and characterization of Al-pillared bentonite for remediation of chlorinated pesticide-contaminated water. *Clays and Clay Minerals* 68: 197-210.
149. Rouquerol, J., Llewellyn, P., Sing, K. (2014). *Chapter 12. Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates*, In: Adsorption by Powders and Porous Solids Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., Maurin, G. (Eds). Academic Press: Oxford, GBR, pg. 467-527.
150. Cool, P., Vansant, E. F. (1998). *Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications*, In: Synthesis. Karge, H. G., Weitkamp, J. (Eds). Springer Berlin Heidelberg: Berlin, DEU, pg. 265-288.
151. Howard, B. H., Lekse, J. W. (2018). *Clay Mineralogy*, In: Green Energy and Technology. Romanov, V. (Ed). Springer Verlag: Pittsburgh, USA, pg. 55-75.
152. Graham, T. R., Chun, J., Schenter, G. K., Zhang, X., Clark, S. B., Pearce, C. I., Rosso, K. M. (2022). ²⁷Al NMR diffusometry of Al₁₃ Keggin nanoclusters. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 60(2): 226-238.
153. Allouche, L., Huguenard, C., Taulelle, F. (2001). 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(8): 1525-1531.
154. Allouche, L., Taulelle, F. (2003). Conversion of Al₁₃ Keggin into Al₃₀: A reaction controlled by aluminum monomers. *Inorganic Chemistry Communications*, 6(9): 1167-1170.

155. Furrer, G., Ludwig, C., Schindler, P. W. (1992). On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer : I. Acid-base properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1): 56-67.
156. Wang, J., Guan, J., Santiwong, S. R., Waite, T. D. (2008). Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 321(2): 132-138.
157. Chu, Y. B., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Wang, S. G., Wang, Y. (2005). Purification of Al₁₃ species in polyaluminum chloride (PAC) by column chromatography and the character of the fractions. *Environmental Science*, 26(3): 87-91.
158. Feng, C., Tang, H., Wang, D. (2007). Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ²⁷Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 305(1-3): 76-82.
159. Wu, K., Ye, Q., Wu, R., Chen, S., Dai, H. (2020). Carbon dioxide adsorption behaviors of aluminum-pillared montmorillonite-supported alkaline earth metals. *Journal of Environmental Science China*, 98: 109-117.
160. Kim, S., Kim, D., Lee, G., Kang, J., Lee, D. K., Yang, Y. K. (2002). *Catalytic Wet Oxidation of Reactive Dyes with H₂O₂ Over Mixed (Al-Cu) Pillared Clays*, In: Studies in Surface Science and Catalysis. Aiello, R., Giordano, G., Testa, F. (Eds). Elsevier: KOR, pg. 683-690.
161. Louloudi, A., Michalopoulos, J., Gangas, N., Papayannakos, N. (2003). Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared saponite catalysts. *Applied Catalysis A-General*, 242(1): 41-49.
162. González, E., Moronta, A. (2004). The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by a natural and an Al-pillared clays impregnated with cobalt compounds: A comparative study. *Applied Catalysis A: General*, 258(1): 99-105.
163. Bradley, S. M., Kydd, R. A. (1993). A comparison of the catalytic activities of Ga₁₃⁻, Al₁₃⁻, GaAl₁₂⁻, and chromium-pillar interlayered clay minerals and Ga-H-ZSM-5 zeolite in the dehydrocyclodimerization of propane. *Journal of Catalysis*, 142(2): 448-454.
164. Manos, G., Yusof, I. Y., Gangas, N. H., Papayannakos, N. (2002). Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays. *Energy Fuels*, 16(2): 485-489.
165. Gil, A., Gandía, L. M., Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42(1-2): 145-212.
166. Bartley, G. J. J., Burch, R. (1985). Zr-containing pillared interlayer clays. Part III. Influence of method of preparation on the thermal and hydrothermal stability. *Applied Catalysis*, 19(1): 175-185.
167. Bartley, G. J. J. (1988). Zirconium pillared clays. *Catalysis Today*, 2(2-3): 233-241.
168. Bellaloui, A., Plee, D., Meriaudeau, P. (1990). Gallium containing pillared interlayer clays. Preparation, characterization and catalytic properties. *Applied Catalysis*, 63(1): L7-L10.
169. Coelho, A. V., Poncet, G. (1991). Gallium, aluminium and mixed gallium-aluminium pillared montmorillonite. Preparation and characterization. *Applied Catalysis*, 77(2): 303-314.
170. González, F., Pesquera, C., Benito, I., Mendioroz, S. (1991). Aluminium-gallium pillared montmorillonite with high thermal stability. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (8): 587-588.
171. Bradley, S. M., Kydd, R. A., Yamdagni, R., Fyfe, C. A. (1991). *Ga₁₃, GaAl₁₂ and Al₁₃ Polyoxocations and Pillared Clays*, In: Expanded Clays and Other Microporous Solids. Occelli, M. L., Robson, H. E. (Eds). Springer US: Boston, USA, pg. 13-31.

172. Kiricsi, I., Molnár, A., Pálíno, I., Fudala, A., Nagy, J. B. (1997). Nanoscale redox catalysts: Cr- and Cr,Al-pillared layer clays: Characterization and catalytic activity. *Solid State Ionics*, 101-103(Part 2): 793-797.
173. Pinnavaia, T. J., Tzou, M. S., Landau, S. D. (1985). New chromia pillared clay catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 107(16): 4783-4785.
174. Sychev, M., De Beer, V. H. J., Kodentsov, A., Van Oers, E. M., Van Santen, R. A. (1997). Chromia- and chromium sulfide-pillared clays: Preparation, characterization, and catalytic activity for thiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, 168(2): 245-254.
175. Sychev, M., Shubina, T., Rozwadowski, M., Sommen, A. P. B., De Beer, V. H. J., Van Santen, R. A. (2000). Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density: Adsorption of nitrogen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(1-2): 187-200.
176. Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majeste, A., Tatibouët, J. M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N. H. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(4): L225-L230.
177. Belver, C., Vicente, M. A., Martínez-Arias, A., Fernández-García, M. (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: II. Nature of the iron species active for the reduction of NO_x with propene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(4): 227-234.
178. Belver, C., Banares-Muñoz, M. A., Vicente, M. A. (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: I. Preparation and characterisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(2): 101-112.
179. Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Molina, R., Moreno, S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, 107-108(2005): 126-132.
180. Lakshmi Kantam, M., Lakshmi Santhi, P., Ram Prasad, K. V., Figueras, F. (2000). Iron pillared clay - An efficient catalyst for ring opening of oxiranes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 156(1-2): 289-292.
181. Yamanaka, S., Hattori, M. (1988). Iron oxide pillared clay. *Catalysis Today*, 2(2-3): 261-270.
182. Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M., Bergaya, F. (1998). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15(3-4): 269-274.
183. Carriazo, J. G., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22(6): 303-308.
184. Kim, S. C., Lee, D. K. (2004). Effects of Cu on the catalytic wet peroxide oxidation of reactive dye solutions with Al-Cu pillared clays. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154: 2958-2965.
185. Xu, X. F., Suo, Z. H., Wei, Y. P., Gong, B. A., An, L. D. (2001). Preparation of Cu, Co-exchanged Al-pillared montmorillonite and its catalytic activity for N₂O decomposition. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 29(3): 247-250.
186. Frini, N., Crespin, M., Trabelsi, M., Messad, D., Van Damme, H., Bergaya, F. (1997). Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Applied Clay Science*, 12(3): 281-292.
187. González, F., Pesquera, C., Benito, I., Mendioroz, S., Poncelet, G. (1992). High conversion and selectivity for cracking of n-heptane on cerium-aluminium montmorillonite catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0(6): 491-493.

188. Hernando, M. J., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I., González, F. (1996). Effect of Ce on catalytic properties of pillared montmorillonite with Al and GaAl-polyoxocations. *Applied Catalysis A: General*, 141(1-2): 175-183.
189. Hernando, M. J., Pesquera, C., Blanco, C., González, F. (2001). Synthesis, characterization, and catalytic properties of pillared montmorillonite with aluminum/cerium polyoxocations. *Chemistry of Materials*, 13(6): 2154-2159.
190. Hernando, M. J., Pesquera, C., Blanco, C., González, F. (2001). Comparative study of the texture of montmorillonites pillared with aluminum and aluminum/cerium. *Langmuir*, 17(17): 5156-5159.
191. Hernando, M. J., Blanco, C., Pesquera, C., González, F. (2002). Study of the porosity of montmorillonite pillared with aluminum/cerium. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142: 1253-1260.
192. Hernando, M. J., Pesquera, C., Blanco, C., González, F. (2002). Increase in thermal stability of the texture in montmorillonites pillared with aluminum/cerium polyoxocations. *Langmuir*, 18(14): 5633-5636.
193. Rinaldi, N. (2011). Preparation of Ni-Mo catalysts using the pillared clay as a support for hydrodesulfurization of coker naphtha. *Widyariset*, 14(3): 657-664.
194. Zuo, S., Yang, P., Wang, X. (2017). Efficient and environmentally friendly synthesis of AlFe-PILC-supported MnCe catalysts for benzene combustion. *ACS Omega*, 2(8): 5179-5186.
195. Gil, A., Massinon, A., Grange, P. (1995). Analysis and comparison of the microporosity in Al, Zr and Ti-pillared clays. *Microporous Materials*, 4(5): 369-378.
196. Munnik, P., de Jongh, P. E., de Jong, K. P. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14): 6687-6718.
197. Che, M., Bonneviot, L. (1989). *The Change of Properties of Transition Metal Ions and the Role of the Support as a Function of Catalyst Preparation*, In: Studies in Surface Science and Catalysis. Inui, T. (Ed). Elsevier: Amsterdam, NLD, pg. 147-158.
198. Carriazo, J. G., Martínez, L. M., Odriozola, J. A., Moreno, S., Molina, R., Centeno, M. A. (2007). Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1): 157-165.
199. Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. F., Gandía, L. M. (2001). Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone. *Catalysis Today*, 68(1): 41-51.
200. Ranga Rao, G., Mishra, B. G. (2007). Al-pillared clay supported CuPd catalysts for nitrate reduction. *Journal of Porous Materials*, 14(2): 205-212.
201. Pizarro, A. H., Monsalvo, V. M., Molina, C. B., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J. (2015). Catalytic hydrodechlorination of p-chloro-m-cresol and 2,4,6-trichlorophenol with Pd and Rh supported on Al-pillared clays. *Chemical Engineering Science*, 273: 363-370.
202. Pan, J., Wang, C., Guo, S., Li, J., Yang, Z. (2008). Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Catalysis Communications*, 9(1): 176-181.
203. Achma, R. B., Ghorbel, A., Dafinov, A., Medina, F. (2008). Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol. *Applied Catalysis A: General*, 349(1): 20-28.
204. Macías-Quiroga, I. F., Henao-Aguirre, P. A., Marín-Flórez, A., Arredondo-López, S. M., Sanabria-González, N. R. (2021). Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in

- wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 23791- 23811.
205. Jawad, A., Li, Y., Guo, L., Khan, A., Chen, Z., Wang, J., Yang, J., Liu, W., Yin, G. (2016). Bimetallic synergistic degradation of chlorophenols by CuCoOx-LDH catalyst in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. *RSC Advances*, 6(76): 72643-72653.
206. WWAP (2009). *United Nations World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World*. UNESCO (Ed). Paris, FRA.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se presenta la metodología seguida para la preparación del catalizador (Co/Al-PILC) a partir de la bentonita de Armero - Guayabal (Tolima), así como las técnicas de caracterización para la arcilla homoinizada (Bent-Na), pilarizada con aluminio (Al-PILC) y el catalizador Co/Al-PILC. Las técnicas empleadas para el análisis químico fueron fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), para el análisis estructural y textural se empleó difracción de rayos X (DRX) y sortometría de N₂ a 77 K, respectivamente. La caracterización del catalizador se complementó con análisis térmico (TGA/DSC) y punto de carga cero (PZC).

Con el propósito de evaluar la influencia de las concentraciones del H₂O₂, NaHCO₃ y rojo allura (RA) en solución acuosa sobre la decoloración, mineralización y remoción de nitrógeno total (NT), se planteó un diseño experimental, manteniendo la carga de catalizador constante (Co/Al-PILC) en la reacción de oxidación. El diseño central compuesto (DCC) considero 24 corridas y como variables de respuesta la decoloración y remoción de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT).

El seguimiento de la concentración del colorante azoico RA a las condiciones óptimas de reacción se validó empleando cromatografía líquida. El análisis cualitativo de algunos intermediarios de reacción como compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y cromatografía líquida (HPLC), respectivamente.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Arcilla de partida

El mineral arcilloso contenido en la arcilla de partida utilizada para la síntesis del catalizador es una esmectita, específicamente montmorillonita, principal componente de la bentonita. La bentonita fue extraída de un yacimiento de Armero – Guayabal ubicado en el departamento del Tolima, que cuenta con aproximadamente 1.2×10^6 ton de reserva [1]. En esta zona existen dos empresas comercializadoras de la bentonita, Gea Minerales S.A.S y Moller Bustos Alexander, cuya aplicación se centra en aditivo para concentrados de animales, fabricación de arena para gatos y barrera geológica de rellenos sanitarios [2].

La arcilla bruta fue caracterizada por *Macías-Quiroga et al. (2018)*, quienes encontraron que el mineral arcilloso contenido en la muestra es la esmectita (48.0%), seguido de cuarzo (21.0%), plagioclasa (11.0%), feldespato (9.0%), sillimanita (7.0%) e illita (4.0%). De acuerdo con el análisis mineralógico, el subgrupo montmorillonita, un mineral esmectítico, es el principal componente en la arcilla. En la **Tabla 2.1** se muestra la composición química reportada para la bentonita de Armero-Guayabal [3].

Tabla 2.1. Composición química de la arcilla bruta extraída de Armero-Guayabal en el departamento del Tolima [3].

Óxidos (% en masa)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
56.58	15.88	7.51	3.43	2.24	1.73	1.11	0.70	0.13

2.1.1. Purificación de la arcilla

La arcilla recolectada se secó a 60 °C durante 36 h y se sometió a un proceso de molienda (molino de cuchillas). Para obtener un material fino, la arcilla se tamizó en malla número 100 (tamaño de partícula < 149 µm). El material fino se suspendió en agua con una relación de 5% m/v en un cono Imhoff, con el fin de recuperar la mayor parte de la fracción arcillosa (tamaño < 2 µm) mediante sedimentación gravimétrica (Ley de Stokes) [4]. El material se designó como Bent.

2.1.2. Homoionización de la bentonita

La arcilla purificada se sometió a un proceso de intercambio iónico siguiendo la metodología de *Carrado et al. (2006)*. El material se suspendió en una solución de NaCl 1.0 M durante 72 horas y posteriormente se retiró el sobrenadante. La bentonita homoionizada se lavó repetidamente con agua destilada hasta que la conductividad de la solución fue menor a 10 µS/cm. Finalmente, el material se secó a 60 °C durante 12 h, se trituró y tamizó en malla N° 100 [5]. El material se designó como Bent-Na.

2.2. Preparación de la arcilla pilarizada

2.2.1. Síntesis de la solución pilarizante

La solución pilarizante de aluminio se sintetizó adicionando una solución de NaOH 0.25 M (1 mL/min) a una solución acuosa de cloruro de aluminio 0.25 M ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), manteniendo una relación molar de hidrólisis OH^-/metal de 2.2 [6]. La solución pilarizante se dejó en envejecimiento durante 36 h, manteniendo la temperatura entre 80 – 85 °C y agitación mayor a 200 rpm.

2.2.2. Intercalación del agente pilarizante y pilarización

La bentonita homoionizada se sometió a un proceso de intercalación con el agente pilarizante de aluminio, de acuerdo con la metodología descrita por *Cañizares et al. (1999)*, *Carriazo et al. (2003)* y *Ge et al. (1994)*. La relación de agente pilarizante/arcilla fue de 20 meq metal/g de arcilla. El proceso de intercalación se realizó durante 24 h con agitación constante a 300 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente, el material se recuperó mediante centrifugación, se secó a 40 °C por 24 h, y cumplido este tiempo se liofilizó a -80°C y 0.01 Torr durante 24 h. El tratamiento térmico del material consistió en calcinar a 400 °C/2h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min, para convertir las especies poliméricas de aluminio en óxidos que formarán los pilares [7-10]. El material obtenido se designó como arcilla pilarizada con aluminio, Al-PILC.

2.3. Preparación del catalizador

2.3.1. Proceso de impregnación

Una de las aplicaciones de las arcillas es el área de la catálisis heterogénea, sin embargo, las arcillas deben superar una serie de limitaciones. La pilarización es una técnica que permite la apertura de las láminas de arcilla, volviendo el material resistente y estable térmicamente, aumentando su porosidad, área superficial y espaciado basal, características importantes para el soporte de fases activas [11].

La arcilla impregnada fue preparada a partir de la arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) como soporte y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora de cobalto, empleando el método de impregnación húmeda incipiente (IWI) a temperatura ambiente [12, 13]. La sal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en la menor cantidad de agua para humedecer el material Al-PILC, teniendo presente la cantidad necesaria de cobalto para tener una concentración del 1.0% en masa en el soporte. Posteriormente, el sólido húmedo se dejó secar a temperatura ambiente por 96 h, y se liofilizó a -80°C y 0.01 Torr durante 24 h. Finalmente, el material se calcinó a 400 °C por 2 h (rampa de calentamiento 2°C/min) y se obtuvo el catalizador llamado Co/Al-PILC.

En la **Figura 2.1** se muestra el procedimiento realizado durante la modificación de la arcilla bruta para finalmente obtener el catalizador Co/Al-PILC.

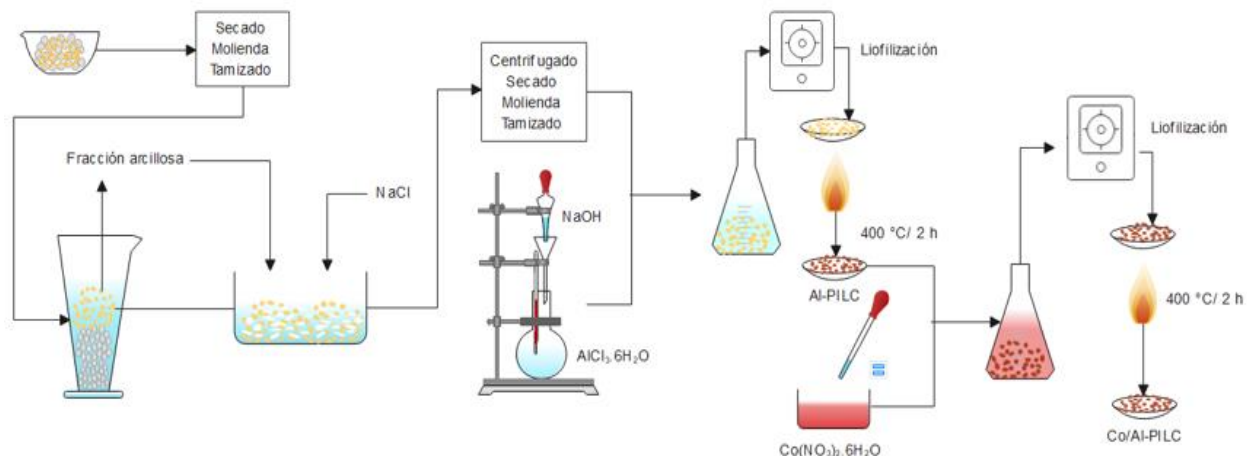


Figura 2.1. Procedimiento empleado para la modificación de la arcilla tipo bentonita.

2.4. Caracterización de los materiales

La arcilla bruta y las arcillas modificadas fueron caracterizadas con la finalidad de evaluar los cambios químicos, estructurales y texturales en cada uno de los procedimientos realizados, mediante técnicas de FRX, DRX y sortometría de nitrógeno a 77 K, respectivamente. En la [Tabla 2.2](#) se resumen las condiciones de medición.

Tabla 2.2. Técnicas y condiciones empleadas para la caracterización de los materiales.

Análisis	Técnica	Equipo y condiciones de análisis	Objetivos del análisis	Lugar de medición
Químicos (composición)	Fluorescencia de rayos X (FRX)	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW – 2440 Philips (WDXRF), equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 KW. Equipo con sensibilidad de 100 ppm (0.01%) en la detección de elementos pesados metálicos	Determinación de la composición química	Departamento de Ciencias Geológicas, UN – Sede Bogotá
Estructural	Difracción de rayos X (DRX)	Difractómetro Rigaku Miniflex II con radiación CuK α a 30 kV (15 mA). Barrido 2 θ a un paso de 0.02° con velocidad de 1 °/min. Rango de barrido (3 – 70 °2 θ). Fuente de radiación CuK α (λ = 1.5406)	Determinación de espacio basal d_{001}	Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales UN-Manizales
Textural	Fisorción de gas nitrógeno (N ₂) a 77K (sortometría).	Micromeritics 3Flex. Las condiciones de análisis fueron las establecidas en los métodos estándar ASTM C1274 – 10, ASTM	Determinación del área superficial, volumen de	Laboratorio de Ciencia de Superficies –

Análisis	Técnica	Equipo y condiciones de análisis	Objetivos del análisis	Lugar de medición
		D1993 – 03 (2008), ASTM D3663 – 03 (2008), ASTM D4222 – 03 (2008)	microporos, área microporosa	Universidad de Nariño
Térmico	Termo-gravimétrico (TGA).	Analizador térmico SDT Q600 V20.9 Build 20 (TA Instruments) con rampa de calentamiento de 10 °C / min. Rango de temperatura de 30 a 900 °C	Comportamiento térmico del material	Laboratorio de Ciencia de Superficies – Universidad de Nariño
Punto de carga cero (PZC)	Potenciométrico	En análisis de PZC para el sólido Co/Al-PILC se realizó de acuerdo con la metodología reportada por Kalmakhanova et al. (2020) . Se tomaron cinco alícuotas de 20 mL de agua destilada y se ajustó el pH inicial a 2, 4, 6, 8 y 10, con soluciones de HCl y NaOH 0.05 M. A cada una de las soluciones se adicionaron 0.05 g de catalizador (Co/Al-PILC) y la suspensión se agitó magnéticamente a 250 rpm y temperatura ambiente durante 48 h, con la finalidad de alcanzar el equilibrio. Cumplido el tiempo se midió el pH final y se graficó el ΔpH vs pH inicial, donde $\Delta\text{pH} = \text{pH final} - \text{pH inicial}$ [14].	Determinación del pH al que la carga neta de la superficie de material es igual a cero	Laboratorio de Físicoquímica de Alimentos – UN Manizales

2.5. Diseño experimental

EL diseño de experimentos incluye un conjunto de técnicas que permiten llevar a cabo la planificación de un experimento para obtener datos que puedan ser analizados con métodos estadísticos [15]. Los diseños experimentales en los procesos de oxidación reducen el número de experimentos a realizar, permiten analizar las interacciones entre cada uno de los factores evaluados y optimizar la(s) variable(s) respuesta(s) [16].

Se evaluó la actividad catalítica de la arcilla pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC), utilizando el sistema peróxido activado con bicarbonato (sistema BAP) para la oxidación del colorante rojo allura. Para ello se empleó un reactor o batch termostático a 25 °C cargado con 200 mL de solución coloreada, se mantuvo la agitación magnética en 250 rpm y una carga fija de catalizador de 2.0 g/L (400 mg de Co/Al-PILC). El pH de la reacción se mantuvo ligeramente alcalino (8.4 – 8.7)

mediante la adición del bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y el tiempo de reacción se consideró desde el momento en que se adicionó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), [Figura 2.2](#).



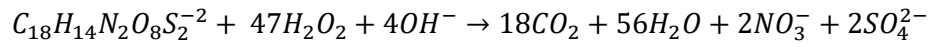
[Figura 2.2](#). Montaje para la oxidación catalítica del colorante rojo allura empleando el sistema BAP.

El seguimiento de la decoloración se realizó durante 1 h, con monitoreos cada 10 min. Las muestras extraídas con ayuda de una jeringa (0.75 mL) fueron filtradas con membrana de celulosa de $0.45\ \mu\text{m}$ para eliminar el catalizador remanente y posteriormente se cuantificó la concentración del colorante mediante espectrofotometría UV-VIS a una longitud de onda (λ) de 499 nm en un equipo Mapada V-1200.

La mineralización de la reacción se analizó mediante la cuantificación de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) al inicio y después de 5 horas de reacción (final de la reacción). Las concentraciones de CT y NT fueron cuantificadas en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania). Para la cuantificación de CT y NT al final de la reacción, el peróxido de hidrógeno remanente se inactivó con sulfito de sodio, de manera que no presentara interferencia.

Para la evaluación de la actividad catalítica del catalizador Co/Al-PILC se estableció un diseño central compuesto (DCC) [\[17\]](#), con un esquema $2k + 2xk + pc$, donde k corresponde al número de factores, 2 son los niveles por estudiar y pc son los puntos centrales. Los factores considerados fueron las concentraciones de H_2O_2 , NaHCO_3 y colorante rojo allura. Los rangos de estas variables fueron establecidos con base a ensayos de oxidación preliminares y reportes en la literatura sobre la aplicación del sistema BAP, utilizando como catalizador el cobalto en medio heterogéneo para la degradación de diferentes colorantes azo [\[18-21\]](#).

La cantidad de H_2O_2 necesaria para la oxidación de un colorante azoico no está establecida, generalmente se emplea un exceso con respecto a la relación estequiométrica. Sin embargo, se tomaron valores inferiores y superiores a la dosis estequiométrica. La dosis del peróxido de hidrógeno depende de la estequiometría teórica de la reacción, dada por la siguiente ecuación:



En la [Tabla 2.3](#) se muestran los rangos empleados para el DCC.

Tabla 2.3. Niveles de los factores analizados en el diseño experimental.

Factores	Mínimo	Máximo
Concentración del colorante rojo allura (mg/L)	10	25
Concentración del H ₂ O ₂ (mM)	1.2	4.5
Concentración del NaHCO ₃ (mM)	1	1.5

En la [Tabla 2.4](#) se detallan los niveles evaluados en el diseño de los experimentos, los niveles bajos y altos se representan con -1 y +1, respectivamente, el valor 0 representa los puntos centrales y los puntos mínimos y máximos axiales se representan con $-\alpha$ y $+\alpha$, respectivamente. El diseño experimental consideró 24 corridas, que incluyeron 4 réplicas en los puntos centrales y repeticiones en los puntos axiales. Las variables de respuesta que se consideraron fueron la decoloración, mineralización o conversión de carbono total (CT) y la remoción de nitrógeno total (NT).

Las variables de respuesta para cada ensayo están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Decoloración (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100$$

donde C_o y C_f son las concentraciones inicial y final del colorante, respectivamente.

$$\text{Mineralización (\%)} = \frac{CT_o - CT_f}{CT_o} * 100$$

donde CT_o y CT_f son las concentraciones inicial y final del carbono total, respectivamente.

$$\text{Remoción de NT (\%)} = \frac{NT_o - NT_f}{NT_o} * 100$$

donde NT_o y NT_f son las concentraciones inicial y final del nitrógeno total, respectivamente.

Tabla 2.4. Niveles de los factores independientes en el diseño experimental central compuesto.

Factores	Nivel				
	- 1.4142	-1	0	+1	+ 1.4142
Concentración del colorante rojo allura (mg/L)	6.89	10.00	17.50	25.00	28.11
Concentración del H ₂ O ₂ (mM)	0.52	1.20	2.85	4.50	5.18
Concentración del NaHCO ₃ ⁻ (mM)	0.89	1.00	1.25	1.50	1.60

En la **Tabla 2.5** se describen las corridas realizadas para el DCC propuesto de forma aleatoria. Los datos obtenidos se analizaron empleando la metodología de superficie de respuesta con el software Design-Expert versión 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA), con un nivel de confianza de 95%.

Tabla 2.5. Condiciones de los ensayos aleatorios establecidos en el diseño experimental

Corrida	Concentración colorante (mg/L)	H ₂ O ₂ (mM)	NaHCO ₃ (mM)
1	28.11	2.85	1.25
2	25.00	1.20	1.50
3	10.00	4.50	1.00
4	17.50	2.85	1.25
5	10.00	1.20	1.50
6	17.50	2.85	1.60
7	17.50	2.85	0.90
8	17.50	2.85	1.25
9	17.50	2.85	1.25
10	10.00	1.20	1.00
11	17.50	5.18	1.25
12	25.00	1.20	1.00
13	25.00	4.50	1.50
14	10.00	4.50	1.50
15	17.50	0.52	1.25
16	6.89	2.85	1.25
17	17.50	0.52	1.25
18	28.11	2.85	1.25
19	25.00	4.50	1.00
20	6.89	2.85	1.25
21	17.50	2.85	1.60
22	17.50	5.18	1.25
23	17.50	2.85	0.90
24	17.50	2.85	1.25

Una vez establecidas las mejores condiciones de reacción para la oxidación del rojo allura, se realizaron los ensayos correspondientes a los blancos de reacción. Los blancos de reacción se realizaron con el fin

de analizar el efecto de cada parámetro sobre la decoloración, mineralización y remoción de NT. Un blanco correspondió a la solución coloreada con NaHCO₃ y H₂O₂, sin catalizador; y el otro blanco a la solución coloreada con NaOH y H₂O₂, sin catalizador.

2.6. Determinación de la cinética de decoloración

El estudio de la cinética de decoloración del rojo allura se realizó a las mejores condiciones de reacción establecidas a partir del diseño experimental. Los ensayos se realizaron en un reactor batch termostático a las temperaturas de 25, 35 y 45 °C, agitación magnética a 250 rpm, volumen de solución de colorante de 400 mL y carga de catalizador de 2.0 g/L (800 mg de Co/Al-PILC). Una vez estabilizada la temperatura de la solución de colorante con NaHCO₃ y el catalizador, se adicionó el H₂O₂ y se dio inicio a la reacción. La concentración del colorante, el pH y la temperatura fueron monitoreadas durante 2.5 horas de reacción. Se establecieron unos intervalos de tiempo para evaluar el progreso de la reacción tomando de 1.0 mL de muestra, la cual se filtró y llevó a una celda de cuarzo con capacidad de 0.7 mL para medir su absorbancia en el espectrofotómetro y posteriormente se cuantificó su concentración.

Para la evaluación del proceso de decoloración del rojo allura se propusieron los modelos cinéticos mostrados en la [Tabla 2.6](#). Estos modelos han sido ampliamente reportados en procesos de decoloración Fenton y tipo Fenton.

Tabla 2.6. Modelos cinéticos para el estudio de decoloración del rojo allura [\[22-24\]](#).

Modelo	Ecuación
Pseudo - primer orden	$C_t = C_o \exp(-kt)$
Pseudo - segundo orden	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt$

2.7. Análisis de cromatografía

2.7.1. Cuantificación de rojo allura

El seguimiento del colorante rojo allura a las condiciones óptimas de reacción se realizó empleando un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC) Thermo Scientific (UltiMate 3000), equipado con un sistema de procesamiento de datos Chromeleon 7.2, inyector automático con loop de 20 µL y un detector de UV de longitud de onda fija. Se siguió la metodología planteada por [Gosetti et al. \(2005\)](#), que utiliza como fase estacionaria una columna Knauer (150 x 4.6 mm de diámetro) con tamaño de partícula de 5.0 µm. Se utilizó como fase móvil acetato de amonio 0.02 M:acetonitrilo (con una relación de 85:15), a un flujo de 1.0 mL/min, temperatura de 30 °C y longitud de onda de 498 nm [\[25\]](#).

2.7.2. Seguimiento de ácidos orgánicos

El seguimiento de los ácidos orgánicos se realizó empleando un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC) Thermo Scientific (UltiMate 3000), empleando como fase estacionaria una columna Supelcosil LC-18-DB (250 x 4.6 mm de diámetro) con tamaño de partícula de 0.5 µm. Se utilizó como fase móvil ácido sulfúrico 4.0 mM: buffer fosfato a pH de 2.2 (con una relación de 10:90), a un flujo de 1.0 mL/min y a una temperatura de 30 °C. El volumen de inyección fue de 20 µL y la longitud de onda de trabajo fue de 210 nm.

2.7.3. Seguimiento de compuestos aromáticos

Para la identificación de los compuestos aromáticos generados en la reacción de oxidación, los compuestos orgánicos se extrajeron mediante la técnica de microextracción en fase sólida (SPME), utilizando una fibra de carbono WR/PDMS (10 mm, 95 µm). Este proceso se realizó tomando 5.0 mL de muestra del reactor en diferentes tiempos. Luego las muestras y la fibra se pusieron en contacto (inmersión) durante 20 min a una velocidad de agitación de 300 rpm y a una temperatura de 30 °C. Después de la extracción, la fibra se retrajo y los componentes extraídos se desorbieron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).

Los subproductos de compuestos orgánicos fueron analizados por CG-EM usando un equipo QP2010 Ultra Shimadzu. Se utilizó la columna Supelcosil DB-5. La temperatura del inyector fue de 250 °C y la rampa de temperatura fue de 35 °C durante 1 min, incremento hasta 300 a 10 °C/min y 300 °C durante 2 min. La temperatura de la fuente de iones fue de 290 °C y la temperatura de la interfase fue de 300 °C.

2.8. Bibliografía

1. UN Periódico Digital. (2018). Arcilla tolimense remueve metales pesados de aguas contaminadas. Consultado el 2 de mayo de 2021. Disponible en <https://unperiodico.unal.edu.co/pages/detail/arcilla-tolimense-remueve-metales-pesados-de-aguas-contaminadas/>.
2. Geo Minerales. Bentonita sódica y bentonita cálcica. Consultado el 24 de enero de 2022. Disponible en <http://www.geaminerales.com/pr-bentonita-sodica.html>.
3. Macías-Quiroga, I. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *The Scientific World Journal*, 2018: 1-11.
4. Guy, H. (1969). *Chapter 1. Laboratory Theory and Methods for Sediment Analysis*, In: *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey* McKelvey, V. E. (Ed). USGS (Science for a Changing World): Washington, USA, pg. 1-18.
5. Carrado, K. A., Decarreau, A., Petit, S., Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). *Chapter 4. Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays*, In: *Developments in Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 115-139.
6. Cool, P., Vansant, E. F. (1998). *Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications*, In: *Synthesis*. Karge, H. G., Weitkamp, J. (Eds). Springer Berlin Heidelberg: Berlin, DEU, pg. 265-288.

7. Figueras, F. (1988). Pillared Clays as Catalysts. *Catalysis Reviews*, 30(3): 457-499.
8. Cañizares, P., Valverde, J. L., Sun Kou, M. R., Molina, C. B. (1999). Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous Mesoporous Materials*, 29(3): 267-281.
9. Ge, Z., Li, D., Pinnavaia, T. J. (1994). Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Brønsted acidity. *Mesoporous Material*, 3(1): 165-175.
10. Carriazo, J. G., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22(6): 303-308.
11. Baloyi, J., Ntho, T., Moma, J. (2018). Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review. *RSC Advances*, 8(10): 5197-5211.
12. Sietsma, J. R. A., Jos van Dillen, A., de Jongh, P. E., de Jong, K. P. (2006). *Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying*, In: Studies in Surface Science and Catalysis. Gaigneaux, E. M., Devillers, M., De Vos, D. E., Hermans, S., Jacobs, P. A., Martens, J. A., Ruiz, P. (Eds). Elsevier: Ámsterdam, NLD, pg. 95-102.
13. Herney-Ramirez, J., Lampinen, M., Vicente, M. A., Costa, C. A., Madeira, L. M. (2008). Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2): 284-294.
14. Kalmakhanova, M. S., Diaz de Tuesta, J. L., Massalimova, B. K., Gomes, H. T. (2020). Pillared clays from natural resources as catalysts for catalytic wet peroxide oxidation: Characterization and kinetic insights. *Environmental Engineering Research*, 25(2): 186-196.
15. Gutiérrez Pulido, H., Salazar, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. Mc Graw Hill: MEX, pg. 506.
16. Ay, F., Catalkaya, E. C., Kargi, F. (2009). A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1): 230-236.
17. Ramirez, H., Lampinen, M., Vicente, M. A., Costa, C., Madeira, L. (2007). Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2): 284-294.
18. Zhou, L., Song, W., Chen, Z., Yin, G. (2013). Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science and Technology*, 47(8): 3833-3839.
19. Guo, X., Li, H., Zhao, S. (2015). Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55: 90-100.
20. Duan, L., Chen, Y., Zhang, K., Luo, H., Huang, J., Xu, A. (2015). Catalytic degradation of Acid Orange 7 with hydrogen peroxide using CoxOy-N/GAC catalysts in a bicarbonate aqueous solution. *RSC Advances*, 5(102): 84303-84310.
21. Jawad, A., Li, Y., Lu, X., Chen, Z., Liu, W., Yin, G. (2015). Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 165-173.
22. Attri, P., Garg, S., Ratan, J. K., Giri, A. S. (2022). Comparative study using advanced oxidation processes for the degradation of model dyes mixture: Reaction kinetics and biodegradability assay. *Materials Today: Proceedings*, 57: 1533-1538.

23. Macías-Quiroga, I. F., Rojas-Méndez, E. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. (2020). Experimental data of a catalytic decolorization of ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. *Data in Brief*, 30: 105463.
24. Kumar, V., Singh, K., Shah, M. P. (2021). *Chapter 1. Advanced Oxidation Processes for Complex Wastewater Treatment*, In: *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*. Shah, M. P. (Ed). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 1-31.
25. Gosetti, F., Gianotti, V., Polati, S., Gennaro, M. (2005). HPLC-MS degradation study of E110 Sunset Yellow FCF in a commercial beverage. *Journal of chromatography. A*, 1090: 107-115.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se describe los resultados de la caracterización mineralógica, química y textural de la bentonita proveniente de Armero – Guayabal (Tolima) y la modificación de la misma al ser intercambiada con una solución pilarizante de aluminio (Al-PILC) y luego impregnarla con cobalto (Co/Al-PILC). Los análisis químicos (FRX), textural (sortometría de N₂ a 77 K), mineralógico (DRX) y térmico (TGA-DSC) demostraron la modificación de la arcilla hasta la obtención del catalizador, así como la confirmación de la incorporación de pilares e impregnación del cobalto en el soporte.

Adicionalmente, en este capítulo se describen los resultados de actividad catalítica de la arcilla pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC), donde se evaluaron la concentración del colorante, H₂O₂ y NaHCO₃ utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en el diseño central compuesto (DCC). Con los resultados de la oxidación se establecieron las condiciones óptimas de reacción que maximizan la decoloración, remoción de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT).

Finalmente, mediante análisis cromatográficos se realizó seguimiento al colorante rojo allura, donde se confirmó su degradación (> 95%) a los 60 min, además, se identificaron intermediarios en el proceso de oxidación, principalmente, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Caracterización del material sólido

Para evaluar el cambio en la modificación de la arcilla tipo bentonita, se realizaron diferentes ensayos de caracterización durante el proceso, es decir, se caracterizó la fracción arcillosa (Bent), la bentonita purificada y homoionizada con sodio (Bent-Ma), la bentonita pilarizada con aluminio (Al-PILC) y el catalizador Al-PILC impregnado con cobalto (Co/Al-PILC). La modificación del material se analizó mediante técnicas de FRX, DRX, sortimetría de nitrógeno a 77 K, y análisis térmico (TGA), con el fin de evaluar los cambios químicos, estructurales, texturales y térmicos, respectivamente. Adicionalmente, se evaluó el pH_{PZC} para establecer el valor de pH en el cual carga superficial del material es neutra.

3.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados de la composición química se muestran en la [Tabla 3.1](#). La fracción arcillosa de la arcilla de Armero-Guayabal (Bent) y la arcilla purificada-homoionizada (Bent-Na) presentaron una relación másica SiO_2/Al_2O_3 de 3.50 y 3.58, respectivamente, acorde a los reportado por [Camacho et al. \(2004\)](#), quienes encontraron una relación másica SiO_2/Al_2O_3 para las esmécticas del norte de Tolima en el rango 2.70 - 3.93 [1]. [Silva et al. \(2014\)](#) reportan el mismo parámetro para tres esmectitas de Brasil, en un rango entre 3.14 - 4.09, corroborando que los resultados de la arcilla de partida en este estudio están dentro de los límites establecidos [2].

Tabla 3.1. Composición química de los materiales.

Sólido	Contenido de óxidos (% en masa)								Relación SiO_2/Al_2O_3
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Na_2O	Co	
Bent	62.09	17.73	9.57	3.77	2.99	0.60	0.21	ND	3.50
Bent-Na	61.53	17.23	10.93	2.80	2.44	0.59	1.35	ND	3.58
Al-PILC	59.09	24.61	9.71	0.93	2.30	0.58	0.23	ND	2.40
Co/Al-PILC	57.61	23.93	9.41	0.96	2.23	0.58	0.21	1.05	2.41

ND: No detectado

Considerando el diagrama propuesto por [Sivrikaya et al. \(2017\)](#) mostrado en la [Figura 3.1](#), es posible clasificar el mineral predominante en las arcillas. Las muestras Bent y Bent-Na presentaron composiciones de SiO_2 (62.09 y 61.53%, respectivamente) y $Al_2O_3+Fe_2O_3$ (27.3 y 28.16%, respectivamente) que las ubica en la zona de montmorillonitas [3]. Es importante aclarar que la montmorillonita es el mineral arcilloso presente en la bentonita, y que a su vez hace parte del grupo de las esmectitas.

De acuerdo con los resultados presentados en la [Tabla 3.1](#), la modificación de Bent- Na mediante pilarización para la obtención de Al-PILC redujo la relación SiO_2/Al_2O_3 , confirmando la incorporación de

especies poliméricas de aluminio (ion Keggin de aluminio, Al_{13}^{7+}), aumentando así el contenido de Al_2O_3 en el sólido pilarizado. Adicionalmente, en el catalizador impregnado se evidencia la incorporación del cobalto (Co) con un porcentaje másico de 1.05%, valor ligeramente superior a la concentración teórica utilizada en la síntesis (1.00%).

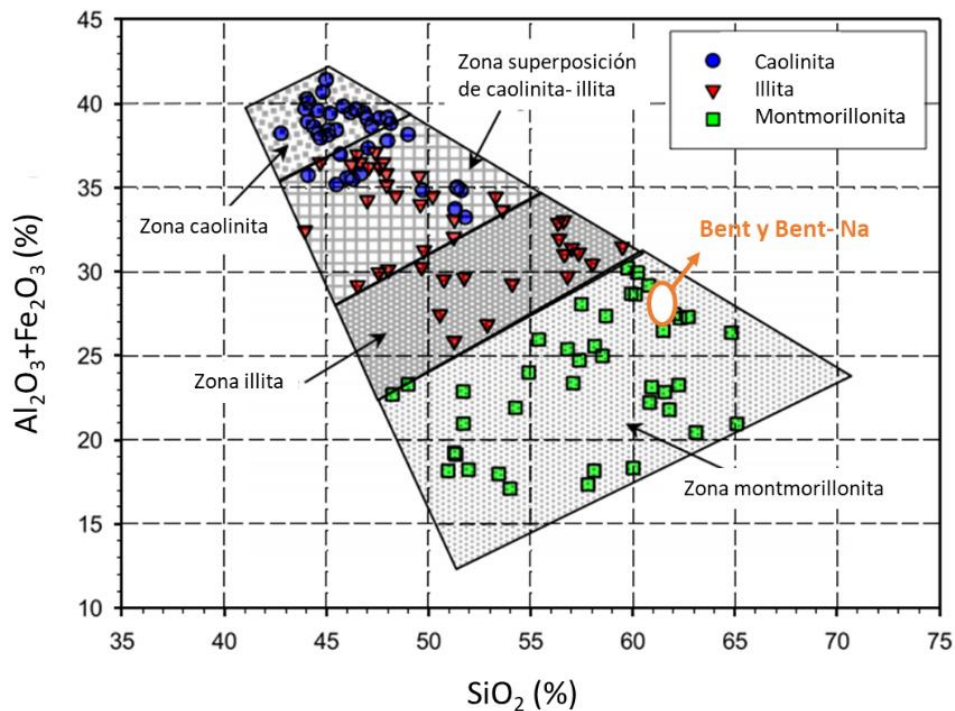


Figura 3.1. Diagrama de relación SiO_2 y $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ para minerales arcillosos comunes. Tomado de *Sivrikaya et al (2017) [3]*.

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X tiene como objetivo estudiar las propiedades estructurales de los materiales [4]. El análisis por DRX se aplica en la caracterización de minerales arcillosos con la finalidad de evaluar los cambios asociados a modificaciones realizadas vía pilarización y/o tratamientos térmicos, entre otros [5].

En la **Figura 3.2** se presentan los patrones de DRX de la arcilla purificada-homoinizada con sodio, así como las dos arcillas modificadas, correspondientes a la arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC, soporte) y la arcilla pilarizada que fue impregnada con cobalto (Co/Al-PILC, catalizador). En los patrones de DRX se observa que la señal correspondiente al espaciado basal (d_{001}) de la bentonita sódica se desplaza hacia ángulos menores, debido al intercambio de las especies poliméricas de aluminio y la posterior formación de los pilares en el espacio interlamilar [6, 7].

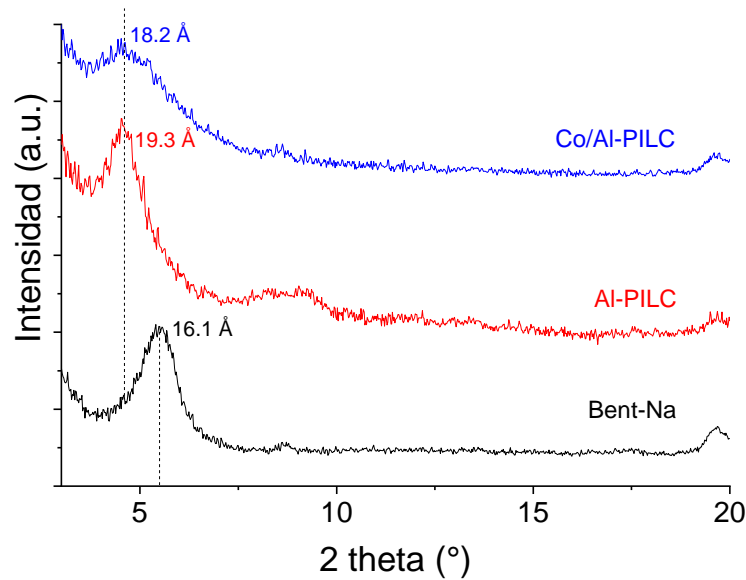


Figura 3.2. Difracción de rayos X de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y la arcilla pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).

La señal característica de la Bent-Na se encuentra en un ángulo 2θ de 5.46° , con un espaciado basal de 16.1 \AA [8]. La modificación estructural de la bentonita por medio del intercambio catiónico de los iones Na^+ con el ion Keggin (Al_{13}^{7+}) y la posterior calcinación del material (proceso de pilarización) se confirma por el cambio de reflexión 001, la cual aumentó a 19.3 \AA para el material Al-PILC. Teniendo en cuenta que el espesor de una lámina TOT es de aprox. 10 \AA , con el valor del espaciado basal en Al-PILC se puede estimar el tamaño de las especies incorporadas, la cual corresponde a 9.3 \AA [9, 10]. El incremento en el d_{001} por el ion Keggin (después de la calcinación) es de aprox. 9.0 \AA [6, 11].

En el patrón de DRX del material Co/Al-PILC no se observan las señales características de los óxidos de cobalto soportados mediante impregnación húmeda incipiente (IHI), lo que se puede atribuir que las especies de cobalto se encuentran en estado amorfo [12]. Markovic et al (2018) sintetizaron y caracterizaron una montmorillonita pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto, y no identificaron señales correspondientes a Co_3O_4 , Co_2O_3 y CoO , aunque por análisis químico se confirmó la presencia de cobalto [12]. Adicionalmente, el material Co/Al-PILC conservó la estructura del soporte Al-PILC, al mantener el espaciado basal similar, sin embargo, se observó un aumento en el ancho a media altura de la señal de la montmorillonita el cual puede asociarse a una pérdida de cristalinidad [13].

3.1.3. Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC) es un valor de pH que indica cuando la superficie del material tiene carga cero, es decir, las cargas positivas y negativas son iguales [14, 15]. Si se considera un proceso de adsorción, los catalizadores que se prueban a condiciones de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ son adecuados para atraer electrostáticamente especies aniónicas; mientras que si el medio tiene un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, se favorece la

interacción con especies catiónicas [14]. El punto de carga cero es un parámetro muy importante en la caracterización de los materiales, puesto que la carga superficial afecta los procesos de adsorción y catálisis.

Las cargas superficiales de un sólido varían con el pH de la solución en que se encuentran, y para el caso específico de las arcillas, las propiedades de la superficie pueden ser atribuidas a la protonación y desprotonación de los grupos X-OH; donde X puede ser un átomo de Al o Si, con la capacidad de capturar o liberar un hidrogenión según el pH de la solución. El anterior proceso se ilustra en la **Figura 3.3** [16].

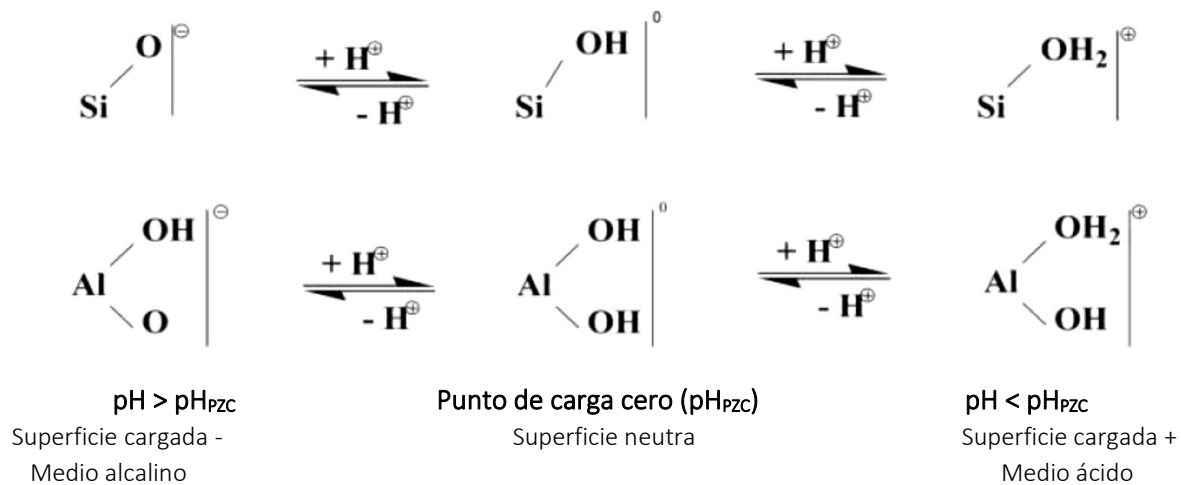


Figura 3.3. Proceso de protonación y desprotonación de la superficie de una arcilla. Tomado de *Goultal et al (2018)* [16].

En la **Figura 3.4** se muestra el comportamiento de la curva de punto de carga cero del material Co/Al-PILC, en donde el pH_{PZC} estimado para el material fue de 6.4. Cuando el $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie del material retiene iones H^+ del medio ($\Delta\text{pH} < 0$) y esta retención de iones H^+ comienzan a disminuir hasta un pH llega a 6.4, donde las cargas positivas y negativas son iguales. Cuando el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, el material comienza a liberar protones y la superficie se carga negativamente. Teniendo en cuenta el valor de pH_{PZC} del material Co/Al-PILC, se tiene que a valores de pH del medio por debajo de pH_{PZC} , la adsorción de especies aniónicas es favorecida, en tanto que a valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ se favorece la adsorción de especies catiónicas [17, 18].

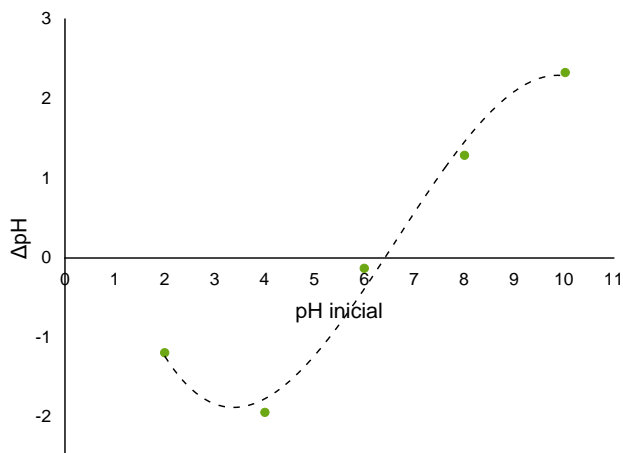


Figura 3.4. Curva de punto de carga cero para la bentonita pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).

3.1.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) es una de las herramientas esencial para el análisis de los grupos funcionales en las muestras [19]. Este método estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio [20]. Los análisis de FT-IR han sido empleados durante décadas para la investigación de la estructura, propiedades químicas y de enlaces en los minerales arcillosos [21]. En la Figura 3.5 se presentan los resultados de FT-IR para la bentonita sódica y las dos arcillas modificadas, Al-PILC y Co/Al-PILC.

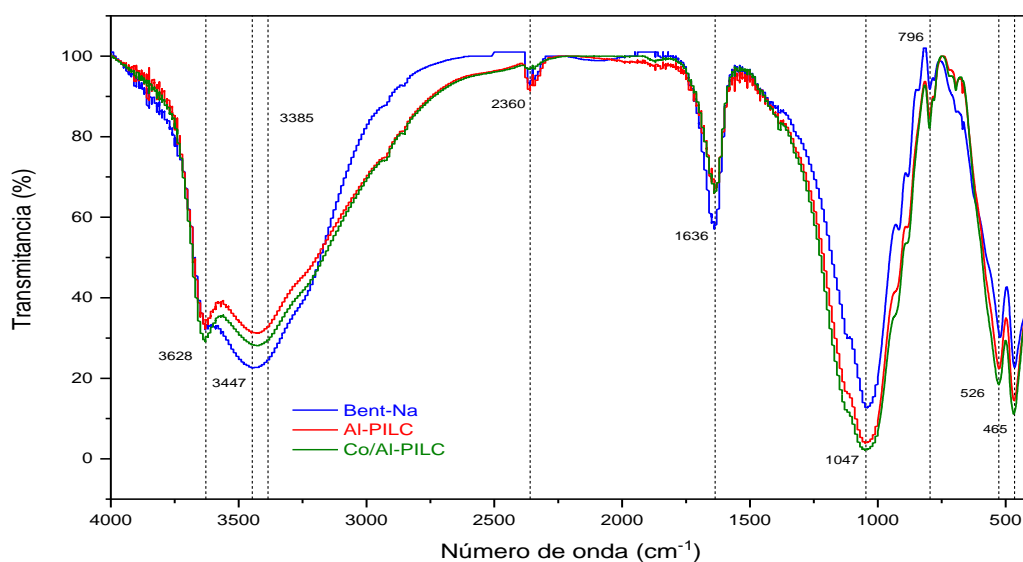


Figura 3.5. Espectroscopía FT-IR de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada impregnada en cobalto (Co/Al-PILC)

Las arcillas modificadas revelaron bandas características del mineral esmectita, presentaron bandas de elongación a 3628 y 3447 cm^{-1} , asociadas a los grupos OH [22, 23]. Las bandas de estiramiento a 1047 y 465 cm^{-1} son características de Si-O [24], en tanto que la señal a 1636 cm^{-1} está atribuida al agua adsorbida en el material [23]. La señal a 2360 cm^{-1} puede atribuirse al CO_2 atmosférico [23]. Además, las bandas a 796 y 526 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de deformación de $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OSi}$ y $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OSi}$ [24]. No se aprecian modificaciones importantes que conlleven a la formación de enlaces covalentes entre las especies de aluminio incorporadas en los sólidos modificados y las especies de cobalto impregnada en los materiales.

3.1.5. Fisisorción de gas nitrógeno a 77K (sortometría)

Por medio de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, se realizó la estimación del área superficial específica para los materiales. Las isothermas de los materiales analizados se pueden clasificar como tipo IVa, correspondiente a materiales mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas y la condensación capilar se acompaña por una histéresis H3, según la clasificación de la IUPAC [25, 26]. Las isothermas IV es característica principalmente en los sólidos porosos de una amplia gama de distribución de tamaño de poro que abarca micro, meso y macroporos, donde la porosidad correspondiente a cada región varía significativamente [27].

La parte inicial de las isothermas ($P/P_0 < 0.1$) de los materiales analizados (Figura 3.6) se puede asociar a una isoterma tipo Ib, característica de materiales con distribuciones de tamaño de poro entre microporos y mesoporos estrechos [25]. La isoterma de adsorción para el material Al-PILC tuvo un aumento en su capacidad de adsorción con respecto a la arcilla de partida (Bent-Na), confirmando la modificación textural por el proceso de pilarización [28].

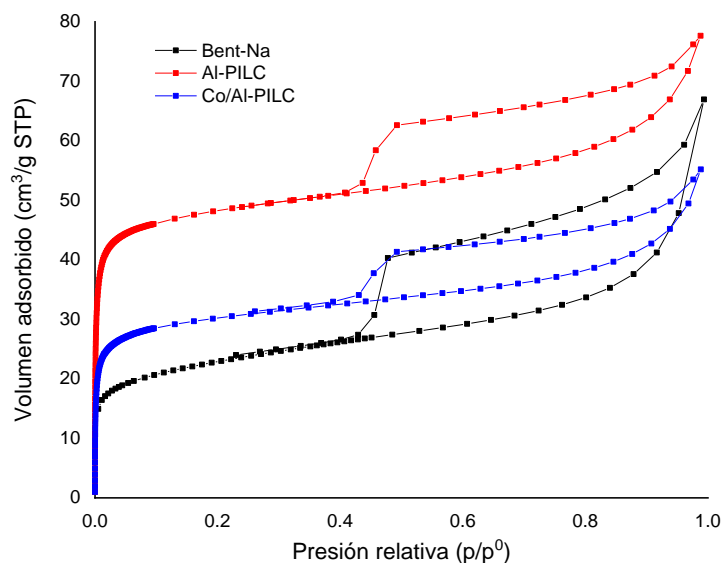


Figura 3.6. Isothermas de adsorción de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada impregnada en cobalto (Co/Al-PILC)

Después de impregnar el cobalto en el material Al-PILC, se observa que hay un descenso en las propiedades texturales y una disminución de histéresis, y esto se puede atribuir que el óxido de cobalto se incorporó dentro de los mesoporos, disminuyendo el efecto de la condensación capilar, adicionalmente, este comportamiento se puede presentar a los pasos adicionales como secado y calcinación [29].

En la **Tabla 3.2** se muestran los resultados de la caracterización textural de los materiales, específicamente las áreas superficiales específica, externa y microporosa, así como el volumen micro y mesoporoso. Los análisis se realizaron de acuerdo con el modelo BET ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$), Langmuir ($P/P_0 \leq 0.05$), BET modificado para arcillas pilarizadas propuesta por *Remy et al (1996)* [30] y las curvas t ($3.5 \leq t \leq 8.5$) por medio de la ecuación propuesta por Harkins-Jura [31].

Tabla 3.2. Caracterización textural de la arcilla sódica (Bent-Na), arcilla pilarizada (Al-PILC) y arcilla pilarizada impregnada en cobalto (Co/Al-PILC).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	BET-Remy			$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	$V_{\mu p+mesoporo}$ (cm^3/g)
			$S_{BET-Remy}$ (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$S_{\mu p}$ (m^2/g)		
Bent-Na	73.1	83.4	-	38.4	34.7	0.01227	0.10100
Al-PILC	184.6	210.3	206.9	37.7	169.2	0.05991	0.12012
Co/Al-PILC	114.5	127.1	127.7	36.4	91.3	0.03231	0.08538

Para los materiales modificados (Al-PILC y Co/Al-PILC) el área de Langmuir fue entre 11 y 13% mayor que el área BET. La constante C del modelo BET para las arcillas modificadas varió entre 397 y 1241, indicando que el modelo no se ajusta bien para materiales microporosos [31]. Las área de Langmuir para las arcillas Al-PILC y Co/Al-PILC son muy similares a las obtenidas con modelo propuesto por *Remy et al (1996)*, además, los valores de la constante C (28.55 y 41.34) confirman su buen ajuste [30].

De acuerdo con los resultados reportados en la **Tabla 3.2** se observa un aumento del área superficial específica del material Al-PILC y Co/Al-PILC con respecto a la arcilla sódica, además, se destaca que para el material Al-PILC el 81.7% del área específica está representada por el área de microporos y para el material Co/Al-PILC este porcentaje corresponde 71.5%. Por otro lado, el volumen de los microporos aumentó al modificar el material, para Bent-Na el 14.28% del volumen total correspondió al volumen de los microporos, y al modificar la arcilla vía pilarización (Al-PILC) e impregnación (Co/Al-PILC), el volumen de los microporos fue del 49.9 y 37.8% del volumen total, respectivamente. Los resultados anteriores confirman la modificación textural de la arcilla mediante la formación de una estructura micro y mesoporosa obtenida en el proceso de pilarización.

Estos resultados tienen un comportamiento similar al obtenido por *Macías et al (2021)*, quienes sintetizaron y caracterizaron una arcilla pilarizada con aluminio que luego fue impregnada con cobalto,

donde las propiedades texturales aumentaron al modificar la bentonita y disminuyeron con la impregnación del soporte. El área superficial específica de la bentonita fue 67 m²/g y aumentó a 176 con la pilarización con aluminio (Al-PILC) y tras la impregnación de cobalto disminuyó a 121 m²/g (Co/Al-PILC) [29].

3.1.6. Análisis termo-gravimétrico (TGA)

En la **Figura 3.7** se aprecian las curvas de TGA y DTG de cada uno de los materiales. El análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) son considerados métodos simples para la evaluación de la estabilidad térmica y los cambios en el mineral después de someterse al calentamiento [31].

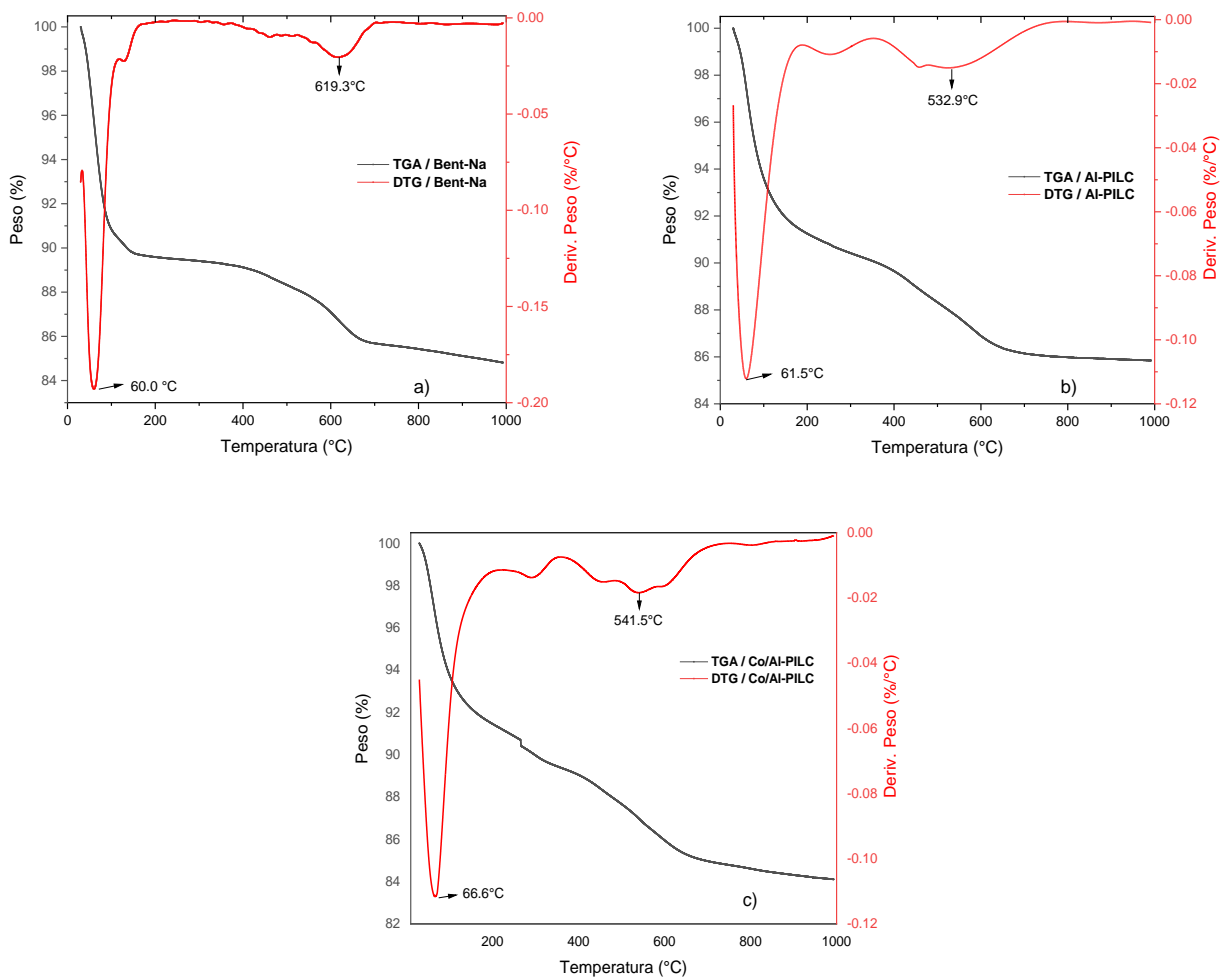


Figura 3.7. Análisis termogravimétrico de las muestras. **a)** Bentonita sódica (Bent Na). **b)** Arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) y **c)** Arcilla pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC).

La pérdida de masa presentada por Bent-Na, Al-PILC y Co/Al-PILC fue del 13.3, 12.1 y 13.0%, respectivamente. La primera inflexión en el DTG centrada en 60.0, 61.5 y 66.6 °C para Bent-Na, Al-PILC y Co/Al-PILC, se asocia con la pérdida de las moléculas de agua fisisorbidas en los materiales [26]. La

segunda inflexión no es tan pronunciada como la primera y está asociada a la deshidroxilación [26], la cual ocurrió a una temperatura media de 619.27, 532.92 y 541.50 °C para Bent-Na, Al-PILC y Co/Al-PLC, respectivamente.

3.2. Diseño experimental

3.2.1. Espectro de absorción del rojo allura

En la [Figura 3.8](#) se aprecia el espectro de absorción UV-VIS del colorante rojo allura en una solución acuosa (10 mg/L). Este fue tomado en un espectrofotómetro UV-VIS Genesys 150 (Thermo Scientific, Alemania), en el rango de longitudes de onda de 350 - 700 nm. En el espectro se obtuvo una longitud de máxima absorbancia (λ_{max}) de 499 nm en la región visible. La banda reportada a 499 nm corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo cromóforo de la estructura del colorante (-N=N-) [32, 33].

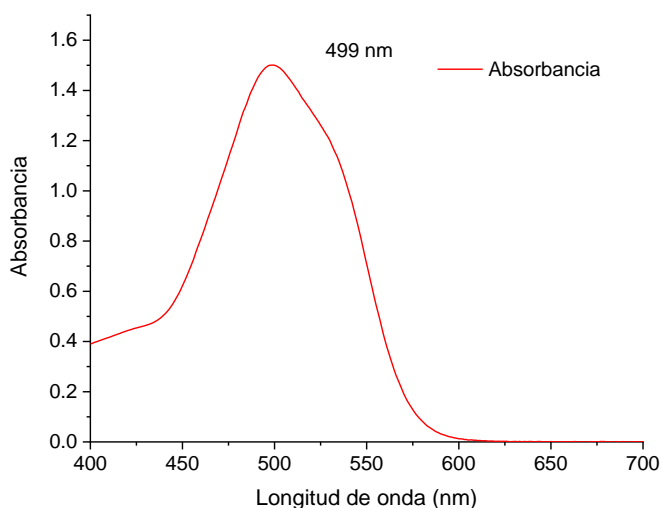


Figura 3.8. Espectro VIS para el colorante rojo allura.

3.2.2. Curva de calibración

La concentración del colorante rojo allura fue determinada por medio de una curva espectrofotométrica de calibración ([Figura 3.9](#)). Para ello se preparó una solución madre de 50 mg/L con la cantidad apropiada del colorante en agua desionizada y a partir de esta se prepararon diluciones respectivas (1.0 - 30.0 mg/L y 0.2 - 2.0 mg/L), a las cuales se le midió la absorbancia a una longitud de onda de 499 nm. El coeficiente de determinación (R^2) determinado con el ajuste lineal fue de 0.9996 y 0.9997 para rangos alto y bajo, respectivamente. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron determinados por la metodología propuesta por [Miller and Miller \(2002\)](#), cuyos resultados para el rango alto y bajo fueron de 0.16 y 0.54 mg/L, y de 0.02 y 0.07 mg/L, respectivamente [34].

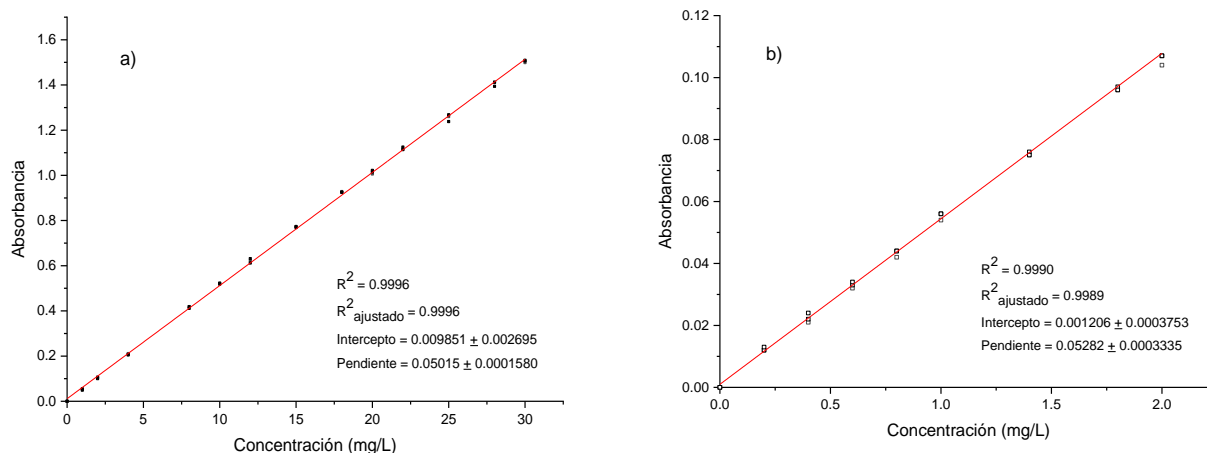


Figura 3.9. Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura.

a) Rango alto (1.0-30.0 mg/L). **b)** Rango bajo (0.2-2.0 mg/L).

3.2.3. Evaluación de la actividad catalítica del material Co/Al-PILC

La actividad catalítica del material Co/Al-PILC se evaluó en la oxidación del colorante rojo allura a 25 °C y presión atmosférica (78 kPa). Las variables analizadas en el proceso fueron la concentraciones de colorante rojo allura, agente oxidante (H₂O₂) y bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y las variables de respuesta fueron las remociones del color, carbono (CT) y nitrógeno total (NT). Los co-factores considerados en el sistema se enuncian a continuación: pH (se monitoreo y se mantuvo alrededor de 8.2), agitación (constante en 250 rpm), temperatura de reacción (constante en 25 °C) y tiempo de reacción (se fijó en 5 h). Los diseños experimentales se establecieron con ayuda del software Design Expert 8.0, requiriéndose de 24 ensayos para solucionar la matriz del DCC. Con el mismo software se realizó el análisis ANOVA (Por sus siglas en inglés ANalysis Of VAriance) con un nivel de confianza del 95% y se identificó la importancia de los factores e interacciones en la oxidación del colorante rojo allura utilizando el sistema BAP. En la [Tabla 3.3](#) se describen los factores y niveles evaluados en el sistema BAP catalizado con Co/Al-PILC.

Tabla 3.3. Niveles de los factores independientes del diseño experimental.

Factores	Nivel				
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
Concentración colorante (mg/L) – X₁	6.89	10.00	17.50	25.00	28.11
Concentración H ₂ O ₂ (mM) – X₂	0.52	1.20	2.85	4.50	5.18
Concentración NaHCO ₃ (mM) – X₃	0.89	1.00	1.25	1.50	1.60

Los resultados de las pruebas catalíticas del material Co/Al-PILC se resumen en la [Tabla 3.4](#), donde se muestra la aleatoriedad de los valores codificados y reales de las variables estudiadas y los resultados

obtenidos para las tres variables de respuesta. La calidad del ajuste de los datos experimentales al modelo se evaluó con los coeficientes de determinación, R^2 y R^2 ajustado.

Tabla 3.4. Resultados de los ensayos del diseño experimental.

Corrida	Factor codificado			Factor real			Respuesta (%)			
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	Decoloración 1 h	Decoloración 5 h*	NT	CT
1	$+\alpha$	0	0	28.11	2.85	1.25	88.85	97.99	70.52	18.47
2	+1	-1	+1	25.00	1.20	1.50	95.38	99.24	55.20	13.96
3	-1	+1	-1	10.00	4.50	1.00	79.23	98.51	50.75	11.10
4	0	0	0	17.50	2.85	1.25	97.67	97.94	72.02	16.42
5	-1	-1	+1	10.00	1.20	1.50	95.12	97.58	39.46	6.022
6	0	0	$+\alpha$	17.50	2.85	1.60	96.02	99.18	71.48	10.46
7	0	0	$-\alpha$	17.50	2.85	0.89	92.51	98.08	69.07	14.10
8	0	0	0	17.50	2.85	1.25	96.85	97.50	74.16	16.18
9	0	0	0	17.50	2.85	1.25	97.38	97.92	72.69	16.73
10	-1	-1	-1	10.00	1.20	1.00	92.69	97.93	33.64	13.28
11	0	$+\alpha$	0	17.50	5.18	1.25	80.7	98.08	63.17	11.97
12	+1	-1	-1	25.00	1.20	1.00	91.48	97.80	68.51	15.34
13	+1	+1	+1	25.00	4.50	1.50	84.54	98.55	73.78	14.23
14	-1	+1	+1	10.00	4.50	1.50	83.58	97.77	66.26	8.930
15	0	$-\alpha$	0	17.50	0.52	1.25	95.61	98.18	38.61	11.79
16	$-\alpha$	0	0	6.89	2.85	1.25	92.51	97.22	39.53	12.28
17	0	$-\alpha$	0	17.50	0.52	1.25	95.75	97.86	48.25	11.93
18	$+\alpha$	0	0	28.11	2.85	1.25	87.46	97.72	73.49	18.60
19	+1	+1	-1	25.00	4.50	1.00	80.15	98.41	70.46	13.07
20	$-\alpha$	0	0	6.89	2.85	1.25	90.19	96.93	43.64	11.98
21	0	0	$+\alpha$	17.50	2.85	1.60	96.57	98.08	70.07	9.96
22	0	$+\alpha$	0	17.50	5.18	1.25	80.21	98.18	62.1	12.96
23	0	0	$-\alpha$	17.50	2.85	0.89	91.24	97.87	70.78	14.84
24	0	0	0	17.50	2.85	1.25	97.18	97.43	73.64	16.94

*Los análisis estadísticos de decoloración se realizaron con los daos obtenidos a 1 h de reacción, aunque el seguimiento se realizó durante toda la reacción (5 horas). Al finalizar la oxidación, todas las muestras presentaron decoloraciones > 97%.

Para el análisis de resultados se utilizó la metodología de superficie de respuesta [35]. Las variables de respuesta se ajustaron al modelo de segundo orden descrito a continuación:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

donde Y es la respuesta predicha, β_0 , β_i y β_{ij} corresponden a una constante, un coeficiente lineal y un coeficiente cuadrático, β_{ij} son los coeficientes de interacción, n es el número de factores estudiados y optimizados en los ensayos, X_i y X_j son los factores independientes y ε es el error aleatorio.

La significancia de cada factor dentro de la función objetivo se determinó a partir de valor $p < 0.05$, por lo tanto, para valores p -valor > 0.05 los factores se consideraron como no significativos. La significancia de los modelos y los factores se reportan en las [Tabla 3.5](#) a [Tabla 3.10](#), donde se muestran los análisis de varianza y los coeficientes de regresión para las tres variables de respuesta: decoloración, remoción de carbono y nitrógeno total.

Tabla 3.5. Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la decoloración.

	Suma de cuadrados	df	Media de los cuadrados	Valor f	p-valor	
Modelo	880.20	9	97.80	100.82	< 0.0001	Significativo
X_1	4.11	1	4.11	4.23	0.0587	No significativo
X_2	508.87	1	508.87	524.56	< 0.0001	Significativo
X_3	47.51	1	47.51	48.98	< 0.0001	Significativo
$X_1 X_2$	1.00	1	1.00	1.03	0.3269	No significativo
$X_1 X_3$	0.29	1	0.29	0.29	0.5963	No significativo
$X_2 X_3$	0.73	1	0.73	0.75	0.4016	No significativo
X_1^2	156.17	1	156.17	160.98	< 0.0001	Significativo
X_2^2	237.63	1	237.63	244.96	< 0.0001	Significativo
X_3^2	24.93	1	24.93	25.69	0.0002	Significativo
Residual	13.58	14	0.97			
Carencia de ajuste	8.48	5	1.70	2.99	0.0730	No significativo
Error	5.10	9	0.57			

Tabla 3.6. Coeficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la decoloración del colorante rojo allura.

Coeficiente de regresión	
R^2	0.9848
R^2 ajustado	0.9750

Tabla 3.7. Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción del CT.

	Suma de cuadrados	df	Media de los cuadrados	Valor f	p-valor	
Modelo	207.68	9	23.08	94.78	< 0.0001	Significativo
X_1	78.23	1	78.23	321.31	< 0.0001	Significativo
X_2	0.011	1	0.011	0.046	0.8334	No significativo
X_3	29.45	1	29.45	120.97	< 0.0001	Significativo
$X_1 X_2$	0.93	1	0.93	3.83	0.0707	No significativo
$X_1 X_3$	10.62	1	10.62	43.62	< 0.0001	Significativo
$X_2 X_3$	7.24	1	7.24	29.76	< 0.0001	Significativo
X_1^2	2.98	1	2.98	12.24	0.0035	Significativo
X_2^2	52.06	1	52.06	213.83	< 0.0001	Significativo
X_3^2	47.72	1	47.72	196.00	< 0.0001	Significativo
Residual	3.41	14	0.24			
Carencia de ajuste	2.12	5	0.42	2.97	0.0745	No significativo
Error	1.29	9	0.14			

Tabla 3.8. Coeficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la remoción del CT.

Coeficiente de regresión	
R^2	0.9839
R^2 ajustado	0.9735

Tabla 3.9. Resultados ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción del NT.

	Suma de cuadrados	df	Media de los cuadrados	Valor f	p-valor	
Modelo	4184.74	9	464.97	52.55	< 0.0001	Significativo
X_1	1678.56	1	1678.56	189.72	< 0.0001	Significativo
X_2	881.50	1	881.50	99.63	< 0.0001	Significativo
X_3	11.81	1	11.81	1.33	0.2674	No significativo
$X_1 X_2$	68.33	1	68.33	7.72	0.0148	Significativo
$X_1 X_3$	122.62	1	122.62	13.86	0.0023	Significativo
$X_2 X_3$	86.59	1	86.59	9.79	0.0074	Significativo
X_1^2	574.98	1	574.98	64.99	< 0.0001	Significativo
X_2^2	929.98	1	929.98	105.11	< 0.0001	Significativo
X_3^2	0.25	1	0.25	0.028	0.8687	No significativo
Residual	123.86	14	8.85			
Carencia de ajuste	58.77	5	11.75	1.62	0.2480	No significativo
Error	65.10	9	7.23			

Tabla 3.10. Coeficientes de regresión para el modelo cuadrático de la superficie de respuesta para la remoción del NT.

Coeficiente de regresión	
R^2	0.9713
R^2 ajustado	0.9528

El análisis ANOVA mostró valores de coeficiente de determinación R^2 y R^2 -ajustado mayores a 0.9528, lo que indica que el ajuste de los datos experimentales al modelo cuadrático es satisfactorio, y además que el modelo puede considerarse confiable para la predicción de las tres variables de respuesta. La **Figura 3.10** muestra una relación lineal entre los datos predichos y los datos experimentales para las tres variables de respuestas. En la **Figura 3.11** se aprecia el comportamiento de los valores predichos en función de los residuales, con una distribución aleatoria en torno a cero [36].

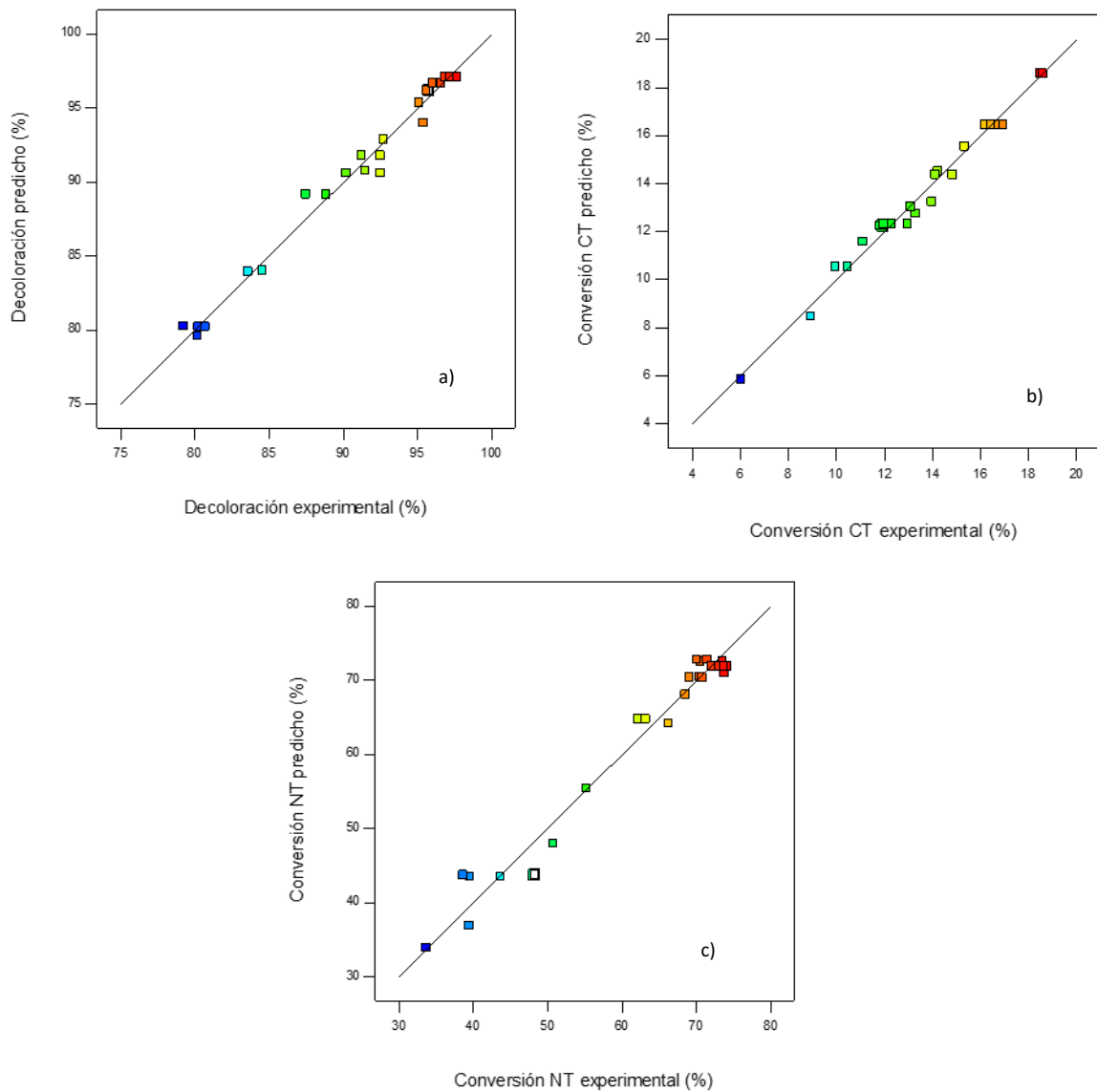


Figura 3.10. Correlación entre los datos experimentales y los predichos para a) Decoloración. b) Remoción de carbono total. c) Remoción de nitrógeno total.

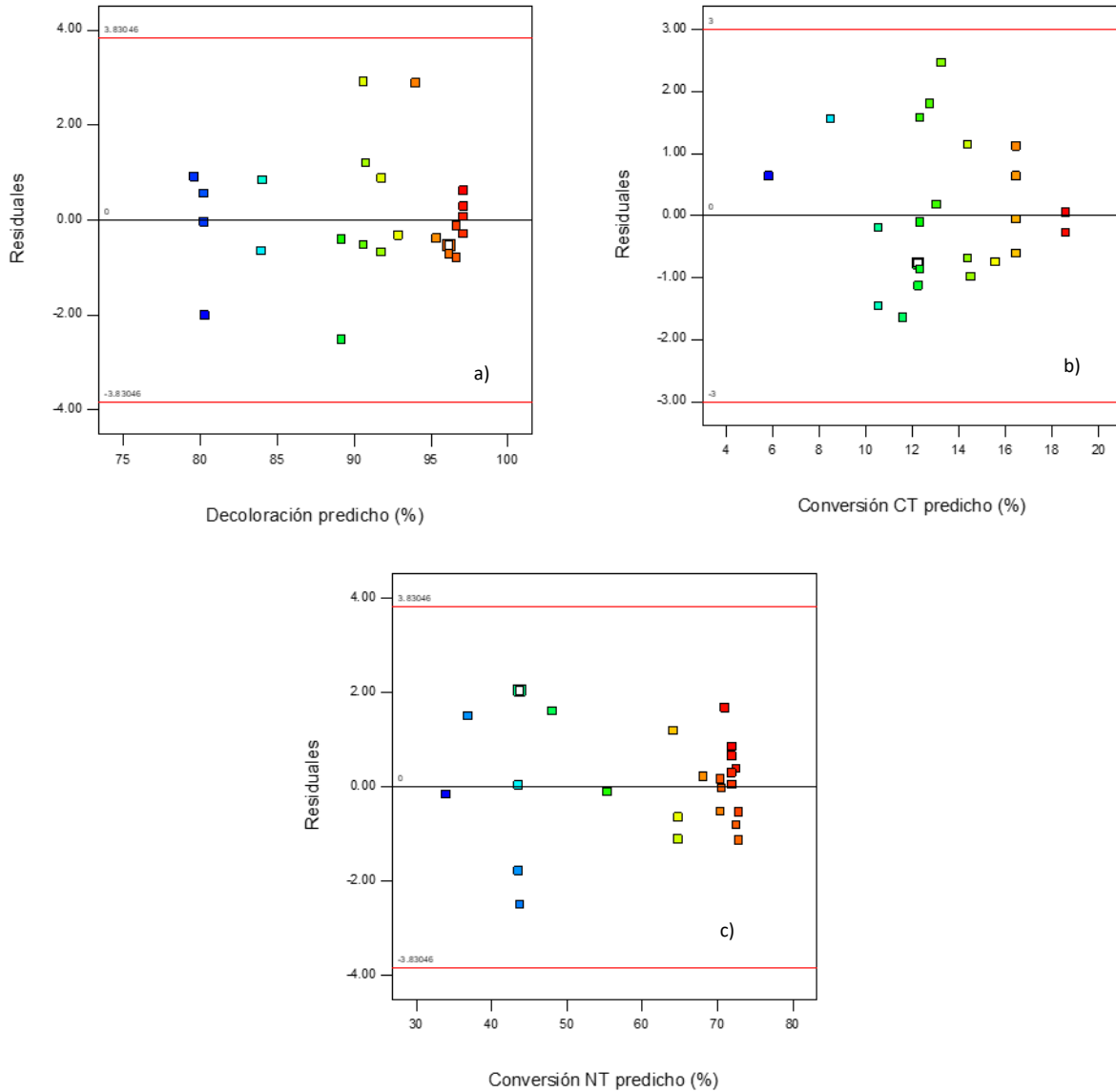


Figura 3.11. Gráficos de residuales vs valores predichos para **a)** Decoloración del rojo allura. **b)** Remoción de carbono total. **c)** Remoción de nitrógeno total.

Las ecuaciones empíricas de segundo orden en función de la concentración del colorante (X_1), concentración de H_2O_2 (X_2) y concentración de $NaHCO_3$ (X_3) para cada variable de respuesta se muestran a continuación:

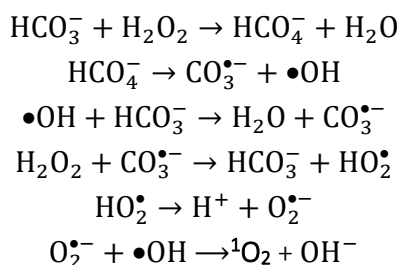
$$\text{Decoloración (\%)} = 36.707 + 4.486 X_2 + 60.700 X_3 - 0.064 X_1^2 - 1.635 X_2^2 - 23.060 X_3^2$$

$$\text{CT (\%)} = -20.467 - 0.085 X_1 + 57.010 X_3 + 0.615 X_1 X_3 + 2.31 X_2 X_3 - 8.86 \times 10^{-3} X_1^2 - 0.765 X_2^2 - 31.901 X_3^2$$

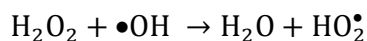
$$\text{NT (\%)} = -65.738 + 8.956 X_1 + 17.092 X_2 - 0.236 X_1 X_2 - 2.088 X_1 X_3 + 7.976 X_2 X_3 - 0.123 X_1^2 - 3.234 X_2^2$$

La magnitud de los coeficientes de las ecuaciones indica que la concentración del NaHCO₃ fue el factor de mayor importancia en las variables de respuesta decoloración y remoción de CT, además presentó un efecto positivo. Para la decoloración y remoción del nitrógeno total, los términos de primer orden tuvieron efectos positivos (X₁, X₂ y X₃), mientras que, en la remoción de carbono total, la concentración de colorante (X₁) tuvo un efecto negativo. Para la decoloración, todas las interacciones de los factores fueron no significativas. Las interacciones en la remoción de carbono total presentaron un efecto positivo, siendo mayor la exhibida entre la concentración H₂O₂ y NaHCO₃ (X₂X₃). En la remoción de nitrógeno total, la interacción entre la concentración de H₂O₂ y NaHCO₃ (X₂X₃) tuvo un efecto positivo, y las otras interacciones presentaron efectos negativos.

El peróxido de hidrógeno al ser activado en presencia de bicarbonato (sistema BAP) genera especies reactivas de oxígeno (ROS) como se muestra en las siguientes reacciones, que poseen la capacidad de oxidar el colorante rojo allura [37]:



Las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 ilustran las superficies de respuesta 3D para la decoloración catalítica del rojo allura y las remociones de CT y NT. Es conocido que dosis elevadas de H₂O₂ pueden disminuir la velocidad de reacción, debido a que el H₂O₂ es un compuesto scavenger de radicales hidroxilos, lo cual disminuye la degradación del contaminante [38]:



Con respecto a la remoción del NT, la concentración de NaHCO₃ no presentó efectos significativos en el rango de estudio, pues la remoción del NT dependió más de la concentración del H₂O₂, siendo mayor para el rango intermedio de concentraciones estudiadas (2.3 – 4.1 mM). Además, un aumento en la concentración del colorante favoreció la decoloración y remoción del NT. La remoción del CT se vio favorecida con el incremento en la concentración del NaHCO₃.

Según Xu et al (2011), los iones Co²⁺ forman un complejo con el HCO₃⁻ y este puede activar el H₂O₂ y formar los radicales •OH. Sin embargo, el ion HCO₃⁻ tiene un efecto scavenger sobre los radicales •OH,

es decir, un aumento en la concentración del NaHCO_3 puede ocasionar la disminución de los radicales $\bullet\text{OH}$ y conllevar a la disminución de la decoloración y remoción de CT y NT [39].

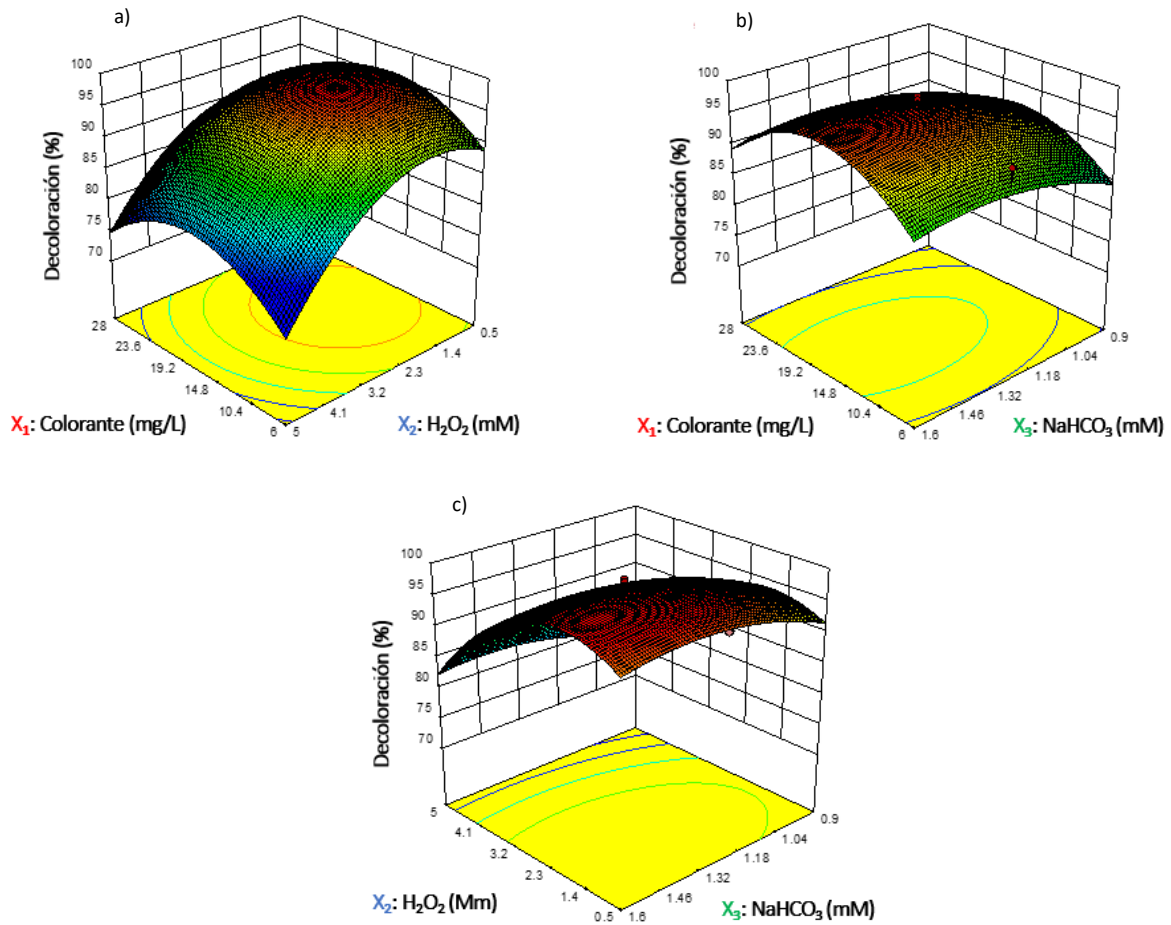
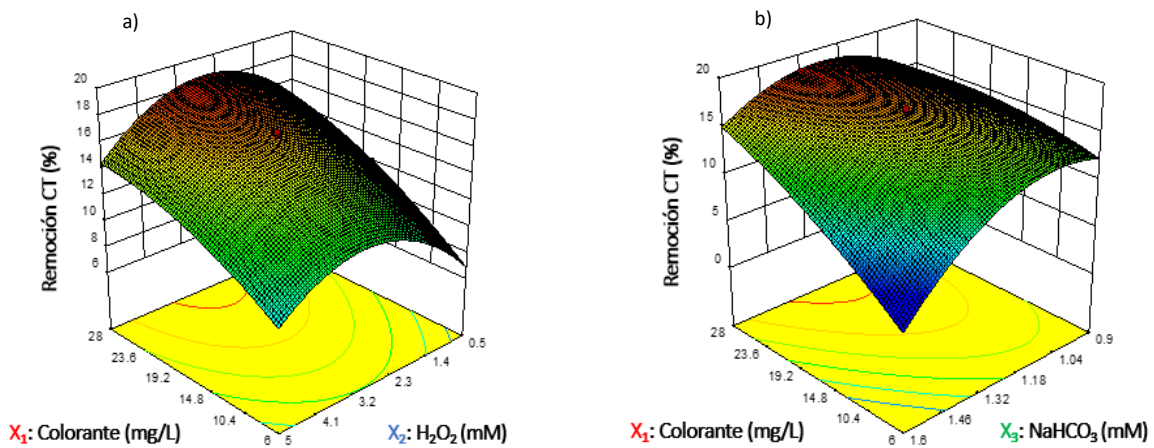


Figura 3.12. Gráfico en 3D para la decoloración catalítica del rojo allura en función de **a)** Concentración de colorante del rojo allura y H_2O_2 . **b)** Concentración del colorante rojo allura y NaHCO_3 . **c)** Concentración de H_2O_2 y NaHCO_3 .



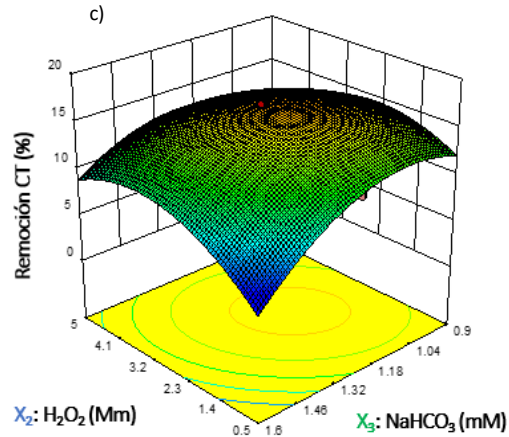


Figura 3.13. Gráfico en 3D para la remoción de carbono total en función de a. Concentración de colorantedel rojo allura y H_2O_2 b. Concentración del colorante rojo allura y $NaHCO_3$ c. Concentración de H_2O_2 y $NaHCO_3$.

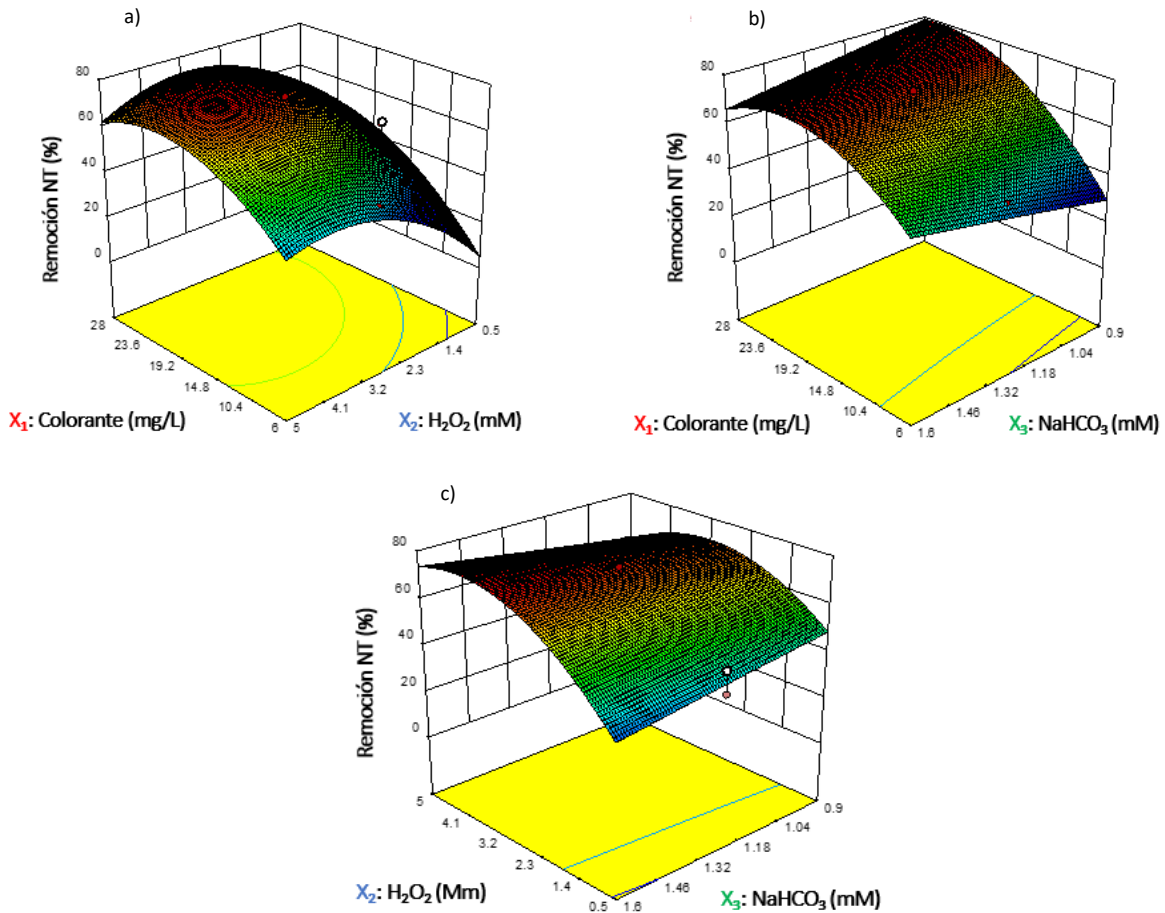


Figura 3.14. Gráfico en 3D para la remoción de nitrógeno total en función de a. Concentración de colorantedel rojo allura y H_2O_2 b. Concentración del colorante rojo allura y $NaHCO_3$ c. Concentración de H_2O_2 y $NaHCO_3$.

3.2.4. Validación del diseño experimental

Mediante ensayos adicionales se validaron los modelos cuadráticos para la predicción de la decoloración y remoción de CT y NT en la degradación del colorante rojo allura. Los factores establecidos fueron diferentes a los utilizados dentro del diseño experimental. En la [Tabla 3.11](#) se muestran los resultados obtenidos para la validación del modelo. Las condiciones de los ensayos de validación fueron la mismas que se plantearon inicialmente en el diseño experimental, es decir, T = 25 °C, P = presión atmosférica (78 kPa), t = 1 h para el seguimiento de la decoloración y 5 h para la remoción del CT y NT, y dosis de catalizador = 2 g/L.

Tabla 3.11. Valores experimentales y predichos en las validaciones del modelo

Ensayo	Colorante (mg/L)	H ₂ O ₂ (mM)	NaHCO ₃ (mM)
1	8.0	3.0	1.3
2	12.0	1.0	1.3
3	22.0	0.7	1.3
4	27.0	0.7	1.0

Ensayo	Decoloración (%)		Error (%)	Remoción del CT (%)		Error (%)	Remoción del NT (%)		Error (%)
	Experimental	Predicho		Experimental	Predicho		Experimental	Predicho	
1	95.49	91.63	4.21	23.72	22.25	6.61	28.62	26.96	6.15
2	99.64	96.76	2.97	15.43	13.90	11.01	52.86	48.86	8.15
3	92.52	95.26	2.87	12.58	13.83	9.04	75.17	72.04	6.01
4	78.17	86.88	10.02	4.29	4.59	6.56	11.04	12.19	9.43

Los errores en la validación del modelo cuadrático para la decoloración y remoción de CT y NT no exceden el 11.01%, por tanto, el modelo predice en un amplio rango de condiciones.

Los valores de decoloración obtenidos en todos los ensayos de oxidación fueron altos, en tanto que las remociones del CT y NT presentaron una menor magnitud. Esto se debe a que el color es proporcionado por el grupo azo (cromóforo) y las especies reactivas de oxígeno formadas en el sistema BAP atacan inicialmente este enlace. Para transformar los compuestos orgánicos hasta CO₂, NO_x o amonio (NH₄⁺) se requiere de un tiempo mayor, y usualmente no se llega a una mineralización total (CO₂ y H₂O) [38, 40].

[Macías et al \(2020\)](#) estudiaron el sistema Co/Al-PILC-BAP para la degradación de rojo ponceau y obtuvieron resultados con un comportamiento similar al obtenido en este estudio, donde la decoloración fue superior a la remoción del CT y NT [41].

3.2.5. Optimización del diseño experimental

Los factores evaluados en el diseño experimental (concentración de rojo allura, H₂O₂ y NaHCO₃) fueron optimizados mediante la optimización multi-objetivo de las variables de respuesta (decoloración y

remoción de CT y NT) con el software Design – Expert 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) que usa la función de deseabilidad.

Para la optimización del proceso (sistema BAP) los criterios considerados fueron maximizar la decoloración, remoción de CT y NT, manteniendo en el rango del diseño las concentraciones del colorante, peróxido de hidrógeno y bicarbonato de sodio. En la [Figura 3.15](#) se muestran los resultados gráficos de la optimización con una deseabilidad de 0.95, así como los valores de los variables independientes y las variables de respuesta a estas condiciones.

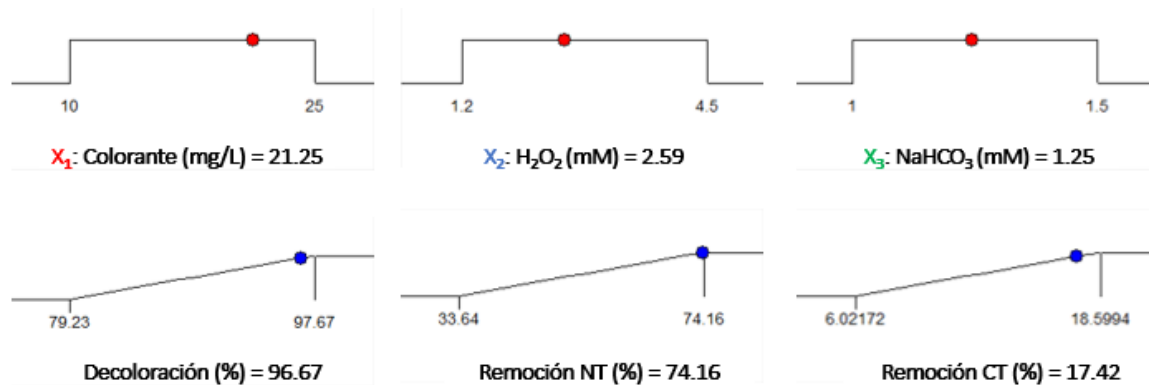


Figura 3.15. Rampa de deseabilidad para la optimización de la decoloración del rojo allura.

Se realizó una validación de los datos obtenidos en la optimización, bajo las mismas condiciones en las que se obtuvo el modelo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, presión atmosférica (78 kPa), agitación = 250 rpm), y los resultados obtenidos se aprecian en la [Tabla 3.12](#).

Tabla 3.12. Valores experimentales y predichos para las condiciones óptimas

Decoloración (%)		Error (%)	Remoción del CT (%)		Error (%)	Remoción del NT (%)		Error (%)
Experimental	Predicho		Experimental	Predicho		Experimental	Predicho	
99.43	96.67	2.85	18.74	17.42	7.01	72.82	74.16	2.54

Los modelos cuadráticos que predicen la decoloración y remoción de CT y NT pueden ser considerados como una herramienta matemática adecuada para predecir el comportamiento del sistema BAP, en especial en las condiciones de optimización multiobjetivo, puesto que los errores en la validación fueron menores al 7.01%. De las variables de respuesta analizadas, la decoloración y remoción de NT son las que menores errores presentan (< 2.85%).

3.2.6. Blancos de reacción

Con el fin de evaluar el papel que ejerce cada uno de los factores estudiados en el sistema BAP, se realizaron cinco blancos de reacción que se resumen en la [Tabla 3.13](#), junto con los resultados de decoloración y remoción de CT y NT. Los ensayos se realizaron bajo las condiciones óptimas del diseño

experimental: carga catalizador = 2.0 g/L, [H₂O₂] = 2.59 mM, [NaHCO₃] = 1.24 mM y [rojo allura] = 21.25 mg/L.

Tabla 3.13. Condiciones óptimas de reacción y de blancos de reacción para la decoloración del rojo allura.

Ensayo	Decoloración (%)	Remoción NT (%)	Remoción CT (%)
Carga catalizador = 2.0 g/L [H ₂ O ₂] = 2.59 mM [NaHCO ₃] = 1.24 mM [rojo allura] = 21.25 mg/L	99.43	72.82	18.74
[NaHCO ₃] = 1.24 mM [rojo allura] = 21.25 mg/L [H ₂ O ₂] = 2.59	36.95	25.18	3.73
[rojo allura] = 21.25 mg/L NaOH = hasta alcanzar pH a 8.7 [H ₂ O ₂] = 2.59 mM	12.38	6.81	1.69
Carga catalizador = 2.0 g/L [NaHCO ₃] = 1.24 mM [rojo allura] = 21.25 mg/L	18.89	2.71	0.81
Carga catalizador = 2.0 g/L [H ₂ O ₂] = 2.59 mM [rojo allura] = 21.25 mg/L	22.71	17.34	4.30
Carga catalizador = 2.0 g/L [rojo allura] = 21.25 mg/L NaOH = hasta alcanzar pH a 8.7 [H ₂ O ₂] = 2.59 mM	24.48	12.36	1.89

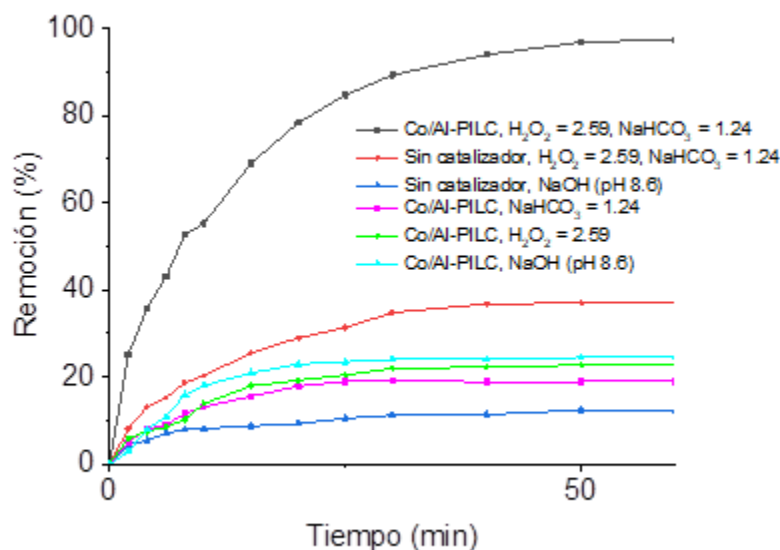


Figura 3.16. Decoloración bajo condiciones óptimas y blancos de reacción del rojo allura.

Los resultados de la oxidación del colorante con sistema BAP en ausencia de un catalizador, sugieren la activación del H₂O₂ en presencia del NaHCO₃ y la generación de especies reactivas de oxígeno. Sin

embargo, la decoloración es inferior a la obtenida con H_2O_2 , NaHCO_3 y catalizador Co/Al-PILC, por lo tanto, para la degradación del rojo allura se requiere de los tres reactivos en las concentraciones adecuadas.

3.3. Cinética de decoloración

Bajo las condiciones óptimas de reacción del rojo allura, se evaluó la influencia de la temperatura sobre la decoloración (Figura 3.17). El aumento de la temperatura de 25 a 45 °C disminuyó el tiempo de decoloración, obteniéndose a 45 °C una decoloración superior del 90% a los 10 min de reacción. Este comportamiento es similar al encontrado por *Punathil et al (2020)* en la oxidación de azul de metileno con un proceso tipo Fenton (hierro impregnado sobre carbón activado), donde un incremento de la temperatura de 30 a 50°C aumentó la decoloración del 70 al 90% [42]. Los estudios de *Fragoso et al (2009)* también reportan un aumento en la decoloración con el incremento en la temperatura de oxidación de los colorantes amarillo 3 y amarillo 4, con peróxido de hidrógeno en medio alcalino [43].

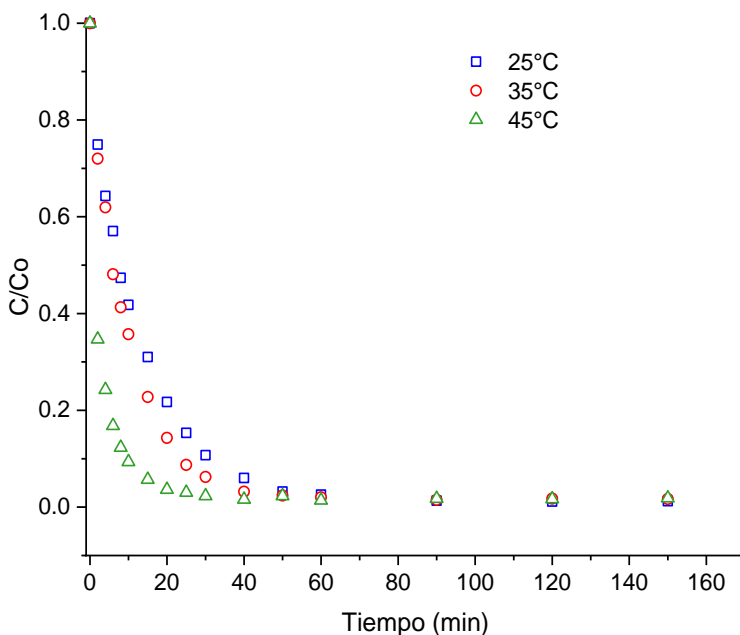


Figura 3.17. Concentración normalizada de rojo allura en función del tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes.

El aumento de la temperatura en el sistema de oxidación favoreció la decoloración, debido al incremento en la velocidad de generación de especies reactivas de oxígeno [44]. *Zuorro et al. (2013)* utilizaron peróxido de hidrógeno y radiación UV para la degradación de verde reactivo 19, y los datos de decoloración los ajustaron a una cinética pseudo primer orden [45]. *Laftani et al. (2019)* estudiaron la degradación del colorante ponceau 4R mediante procesos foto – Fenton, específicamente $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y luz solar– Fe^{2+} , y ajustaron los datos de decoloración para cada uno de los procesos a un modelo cinético de pseudo primer orden [46].

A partir del análisis de la decoloración en función de la temperatura se determinaron los parámetros cinéticos del sistema BAP, considerando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Modelos cinéticos para estudio de decoloración del rojo allura [41, 47, 48].

Modelo	Ecuación
Primer orden	$C_t = C_o \exp(-kt)$
Segundo orden	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt$

En las Figura 3.18 se presentan los resultados del ajuste de los datos de la concentración normalizada en función del tiempo (t) a las tres temperaturas de estudio. En la Tabla 3.15 se presentan los resultados del ajuste a los modelos y los parámetros cinéticos calculados.

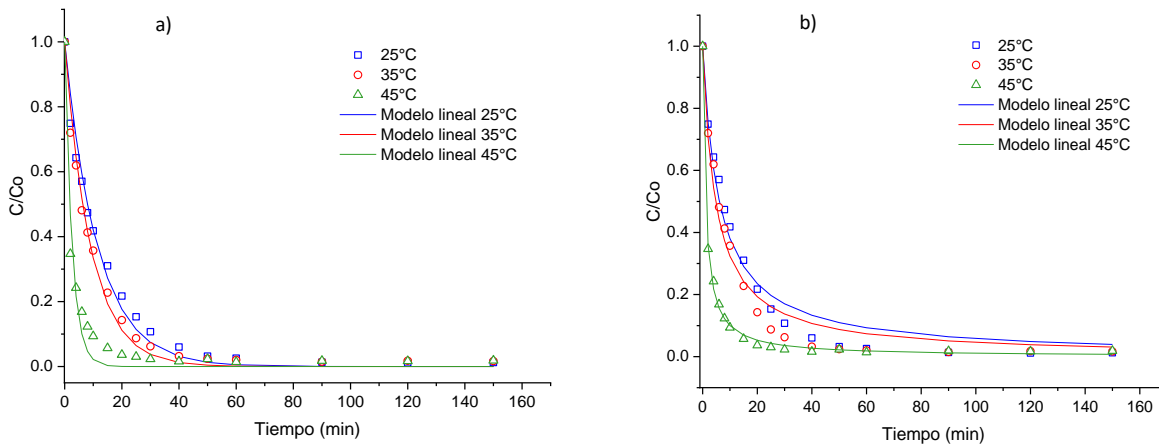


Figura 3.18. Ajuste de los datos de decoloración del rojo allura al modelo cinético de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.

Tabla 3.15. Parámetros cinéticos del modelo pseudo primer y pseudo segundo orden para la decoloración del rojo allura.

Temperatura (°C)	Primer Orden		Segundo Orden	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
25	0.08667	0.98511	0.00767	0.97536
35	0.10958	0.98946	0.00987	0.97280
45	0.38253	0.95936	0.04228	0.99784

Para las temperaturas 25 y 35 °C, la decoloración se ajustó al modelo de pseudo primer orden, en tanto que a 45 °C el mejor ajuste fue en el pseudo segundo orden. La constante de velocidad de reacción aumentó 1.26 veces cuando la temperatura del sistema pasó de 25 a 35°C, y entre 4.41-5.51 veces

cuando la temperatura aumentó de 25 a 45 °C. Lo anterior se asocia a la ley de Arrhenius, debido a la dependencia exponencial de las constantes cinéticas aparentes con la temperatura de reacción [49].

3.4. Identificación de subproductos en la oxidación del rojo allura

Durante la oxidación del rojo allura a las condiciones óptimas determinadas en el diseño experimental se realizó el seguimiento del colorante mediante cromatografía líquida (HPLC). En la **Figura 3.19** se muestra el cromatograma con una señal definida en un tiempo de retención de 7.96 min. El seguimiento se realizó durante 120 min y en función del área bajo la curva se obtuvo la concentración del colorante (concentración inicial de 21.2 mg/L, área de 22.04 mAU). A los 30 min de reacción se obtuvo una degradación del 80% y a los 60 min esta fue superior al 95%, demostrando la efectividad de la oxidación del rojo allura con el sistema Co/Al-PILC-BAP.

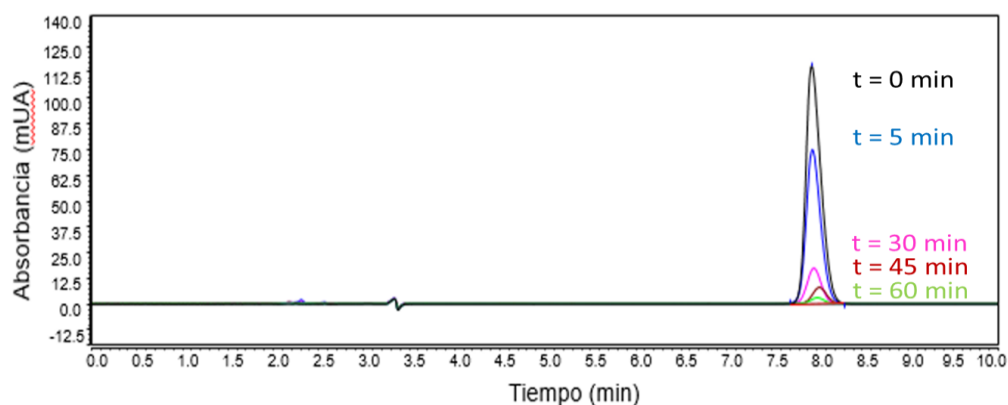


Figura 3.19. Monitoreo por HPLC del rojo allura durante la oxidación bajo condiciones óptimas.

En la **Figura 3.20** se muestran los cromatogramas de los compuestos aromáticos (extracción por SPME) al inicio ($t = 0$) y después de 60 min de reacción. La aparición de al menos 20 señales en el cromatograma está relacionada con subproductos que no estaban al inicio de la reacción.

Se identificaron preliminarmente varios intermediarios en la oxidación del rojo allura (**Tabla 3.16**), a partir de la relación masa/carga (m/z) por comparación con la biblioteca Nist 2010. La escisión del grupo azoico y el anillo de benceno puede generar hidroxilaciones en varias posiciones del anillo aromático, generando intermediarios con $m/z = 150$ y $m/z = 148$. Del mismo modo, pueden ocurrir transformaciones para dar compuestos con grupos $-COOH$ y $-COR$ ($m/z = 194$, $m/z = 150$). También puede darse la ruptura del enlace $-N=N-$, y la generación de derivados nitrogenados ($m/z = 151$) y heterociclos ($m/z = 156$) [50].

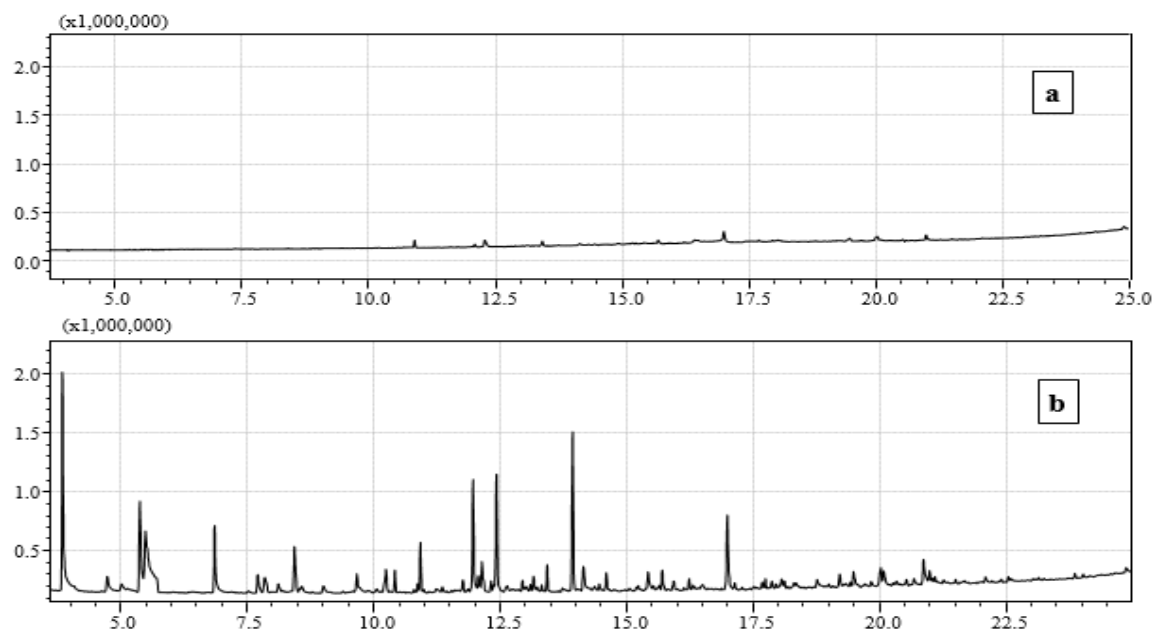
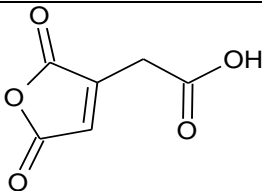
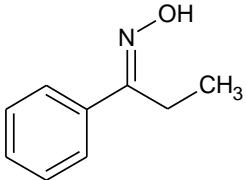
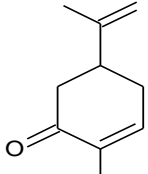
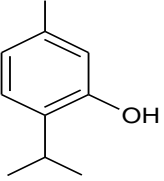
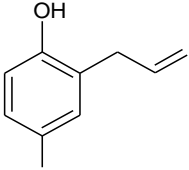
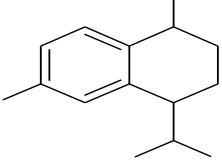
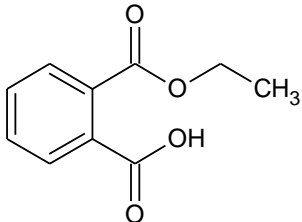


Figura 3.20. Cromatogramas CG-EM del proceso de degradación del rojo allura **a)** antes de iniciar la reacción **b)** transcurridos 60 min de reacción

Tabla 3.16. Posibles subproductos de oxidación formados durante la degradación del colorante. Resultados obtenidos mediante análisis CG-EM.

Tr (min)	Fórmula molecular	m/z	Estructuras químicas	Nombre químico
3,572	$C_6H_4O_5$	156		Anhídrido acónico
6,885	$C_8H_9NO_2$	151		Oxima metoxifenilo
12,445	$C_{10}H_{14}O$	150		Carvona

Tr (min)	Fórmula molecular	m/z	Estructuras químicas	Nombre químico
13,180	$C_{10}H_{14}O$	150		Timol
14,161	$C_{10}H_{12}O$	148		2-Alil-4-metilfenol
16,260	$C_{15}H_{22}$	202		4-isopropil-1,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno
17,005	$C_{10}H_{10}O_4$	194		Ácido ftálico Éster monoetílico

En la [Figura 3.21](#) se muestran los cromatogramas HPLC para los primeros 240 min de reacción. Se identificaron ácidos de cadena corta como los ácidos maleico y oxálico. Después de los 300 min de reacción, se identificaron ácidos tartárico, fórmico, málico y propiónico. Los resultados anteriores indican que la escisión de los compuestos aromáticos y compuestos alifáticos de cadena larga obtenidos durante la degradación del rojo allura condujeron a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular [\[51\]](#).

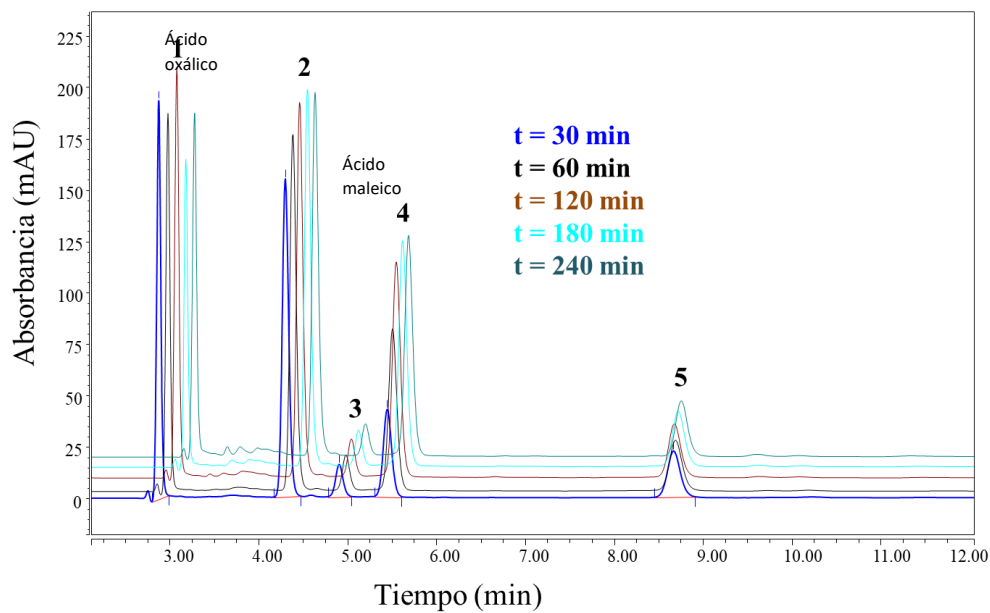


Figura 3.21. Cromatograma HPLC para la identificación de ácidos carboxílicos. 1. Ácido oxálico, 2. No identificado, 3. No identificado, 4. Ácido maleico, 5. No identificado

3.5. Conclusiones

Los resultados de la caracterización química, estructural y textural confirmaron la modificación de la bentonita vía pilarización y la obtención del material Co/Al-PILC.

De acuerdo con la caracterización realizada por FRX, la arcilla de Armero- Guayabal se compone principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , en proporciones típicas de una montmorillonita. La modificación de Bent-Na mediante pilarización disminuyó la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.58 a 2.40, respectivamente, confirmando la incorporación de especies poliméricas de aluminio, aumentando así el contenido de Al_2O_3 en el sólido pilarizado. También se confirmó la incorporación del cobalto (Co) con un porcentaje másico de 1.05%, valor ligeramente superior a la concentración teórica empleada en la impregnación (1.00%). La modificación de la bentonita vía pilarización aumentó el área superficial del material y tras la incorporación de cobalto se presentó una disminución en las propiedades texturales del catalizador con respecto al soporte.

El material Co/Al-PILC mostró actividad catalítica en el sistema BAP para la decoloración del rojo allura, con una concentración de cobalto impregnado del 1.0%. En el sistema BAP el ion bicarbonato desempeñó un papel importante para la activación del peróxido de hidrógeno y la generación de especies reactivas de oxígeno.

La oxidación de colorante rojo allura requiere de H_2O_2 , NaHCO_3 y Co/Al-PILC, y el efecto de estas variables se evaluó satisfactoriamente mediante un diseño central compuesto, considerando como variables de respuesta la decoloración y remoción de CT y NT. Los datos experimentales se ajustaron a

ecuaciones empíricas cuadráticas para las respuestas estudiadas, obteniendo modelos coeficientes de determinación R^2 y R^2 -ajustado mayores a 0.9528.

Los efectos de las concentraciones de los reactivos en la degradación del rojo allura empleando Co/Al-PILC como catalizador fueron exitosamente evaluados usando un diseño central compuesto y la metodología superficie de respuesta. Bajo las condiciones de optimización multiobjetivo (21.25 mg/L de colorante, 2.59 mM de H_2O_2 y 1.25 mM de $NaHCO_3$) se logró una decoloración del 99.43%, y remociones de NT y CT del 72.82 y 18.74%, respectivamente, con la ventaja adicional de tener lixiviaciones de cobalto menores a 0.01 mg/L.

Los datos experimentales de la cinética de decoloración a 25 y 35 °C tuvieron un buen ajuste al modelo de pseudo primer orden, sin embargo, a 45 °C el mejor ajuste fue al modelo de pseudo segundo orden. La decoloración del rojo allura se vio favorecida con el incremento de la temperatura entre 25 y 45°C.

Mediante los análisis de cromatografía HPLC y CG-EM se evidenció la oxidación del colorante rojo allura, y a los 60 min de reacción está había alcanzado el 95%. Además, la formación de compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, asociado a la remoción de carbono total y nitrógeno total confirma la degradación del colorante.

La oxidación de rojo allura usando cobalto impregnado en una bentonita pilarizada con aluminio (Co/Al-PILC) como catalizador del sistema BAP, demostró ser un método efectivo para la degradación y mineralización parcial de soluciones que contengan este colorante.

3.6. Recomendaciones

Por la potencial aplicación del sistema BAP-metal (Co/Al-PILC), es importante considerar el empleo de un catalizador extruido, pues todos los ensayos de este trabajo se realizaron con muestras en polvo, requiriéndose de filtración para la separación-recuperación del catalizador.

Se recomienda complementar la identificación de los intermediarios y productos finales de reacción, así como su cuantificación, esto con el fin de establecer una posible ruta de oxidación del rojo allura. Además, evaluar la toxicidad de la solución coloreada inicial y al finalizar el tratamiento utilizando el sistema BAP-metal (Co/Al-PILC).

Debido a los buenos resultados obtenidos en este estudio para la degradación del rojo allura, se recomienda estudiar el sistema BAP-metal con muestras de agua residual industrial, y complementar el estudio con análisis de la remoción de DQO.

3.7. Bibliografía

1. Camacho, J. A., Celada, C. M. (2004). *Definición de Zonas Potenciales para Esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas*. Instituto Colombiano de Geología y Minería: Bogotá, COL, pg. 43.
2. Silva, L. C. A., da Silva, E., Monteiro, M. R., Silva, C., Teleken, J. G., Alves, H. (2014). Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Applied Clay Science*, 102: 121-127.
3. Sivrikaya, O., Uzal, B., Ozturk, Y. E. (2017). Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Applied Clay Science*, 135: 532-537.
4. Amigó, J. (1994). Caracterización y control de materiales por DRX. *Cerámica Información*, 199: 29-41.
5. Tuesta, E., Huaypar, Y. Aplicación de la técnica de difracción de rayos X (DRX) en la industria minera. Laboratorio de caracterización mineralógica. Buenaventura Ingenieros.
6. Carriazo, J., Saavedra, M., Molina, M. F. (2009). XRD study on the intercalation-pillaring of a 2:1 clay mineral with aluminum polyoxocationic species. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8: 299-305.
7. Sanabria, N., Molina, R., Moreno, S. (2008). Effects of ultrasound in the synthesis of aluminum pillared clay in concentrated media. *Revista Colombiana de Química*, 37: 325-335.
8. Ma, H., Yao, Q., Fu, Y., Ma, C., Dong, X. (2010). Synthesis of zeolite of type A from bentonite by alkali fusion activation using Na_2CO_3 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(2): 454-458.
9. Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123: 239-258.
10. Fossum, J. (2020). Clay nanolayer encapsulation, evolving from origins of life to future technologies. *The European Physical Journal Special Topics*, 229(17-18): 2863-2879.
11. Vicente, M. A., Lambert, J.-F. (2003). Al-pillaring of saponite with the Al polycation $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clays & Clay Minerals*, 51: 168-171.
12. Marković, M., Marinović, S., Mudrinić, T., Mojović, Z., Ajduković, M., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P. (2018). Cobalt impregnated pillared montmorillonite in the peroxymonosulfate induced catalytic oxidation of tartrazine. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(2): 827-841.
13. Vicente, M. A., Belver, C., Trujillano, R., Rives, V., Álvarez, A. C., Lambert, J. F., Korili, S. A., Gandía, L. M., Gil, A. (2004). Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. *Applied Catalysis A: General*, 267(1-2): 47-58.
14. Mushtaq, M., Tan, I., Ismail, L., Nadeem, M., Sagir, M., Azam, R., Hashmet, M. (2014). Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the static adsorption of anionic surfactants on a Malaysian sandstone. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(3): 343-349.
15. Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8): 7823-7833.
16. Gouttal, K., Benghalem, A., Mimanne, G., Karim, B. (2018). Removal of organic matter from wastewater using M/Al-pillared clays (M = Fe or Mn) as coagulants. *Water Science & Technology*, 78(3): 534-544.

17. Mnasri, S., Hamdi, N., Frini-Srasra, N., Srasra, E. (2017). Acid–base properties of pillared interlayered clays with single and mixed Zr–Al oxide pillars prepared from Tunisian-interstratified illite–smectite. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(8): 1175-1183.
18. Lambert, J. F., Poncelet, G. (1997). Acidity in pillared clays: Origin and catalytic manifestations. *Topics in Catalysis*, 4(1): 43-56.
19. Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismal, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A. (2017). *Chapter 1. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy: development, techniques, and application in the analyses of fats and oils*, In: Fourier Transform Infrared Spectroscopy Elsevier, pg. 1-36.
20. Piqué, T. M., Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y Cemento: Investigación y Desarrollo*, 3(2): 62-71.
21. Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1): 1-10.
22. Djongoue, P., Njopwouo, D. (2013). FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 03: 275-282.
23. Rezende, J. C. T., Ramos, V. H. S., Oliveira, H., Oliveira, R., De Jesus, E. (2018). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using clay from calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum*, 912: 1-6.
24. Louati, S., Baklouti, S., Samet, B. (2016). Geopolymers based on phosphoric acid and Illito-Kaolinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016: 1-7.
25. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87: 1052-1069.
26. Macías-Quiroga, I. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *The Scientific World Journal*, 2018: 1-11.
27. Kumar, K. V., Gadipelli, S., Wood, B., Ramisetty, K. A., Stewart, A. A., Howard, C. A., Brett, D. J. L., Rodriguez-Reinoso, F. (2019). Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(17): 10104-10137.
28. Kadeche, A., Ramdani, A., Adjdir, M., Guendouzi, A., Taleb, S., Kaid, M., Deratani, A. (2020). Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 46(11): 4985-5008.
29. Macías-Quiroga, I. F., Pérez-Flórez, A., Arcila, J. S., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-Gonzalez, N. R. (2021). Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. *Catalysis Letters*, 7: 152.
30. Remy, M. J., Vieira Coelho, A. C., Poncelet, G. (1996). Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Microporous Materials*, 7(6): 287-297.
31. Faraldos, M., Goberna, C. (2011). *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. CSIC Consejo Superior de Investigación Científicas: ESP, pg. 1023.
32. Bevziuk, K., Chebotarev, A., Snigur, D., Bazel, Y., Fizer, M., Sidey, V. (2017). Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *Journal of Molecular Structure*, 1144: 216-224.

33. Rodríguez, M. C., Schenone, A., Silvina, S., Marsili, N. (2013). Cuantificación simultánea de colorantes en bebidas deportivas utilizando espectroscopia visible y PLS-1. *Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas*, 17: 74-84.
34. Miller, J. N., Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall: Madrid, ESP, pg. 286.
35. Behera, S. K., Meena, H., Chakraborty, S., Meikap, B. C. (2018). Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28(4): 621-629.
36. Gutiérrez Pulido, H., Salazar, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. Mc Graw Hill: MEX, pg. 506.
37. Jawad, A., Chen, Z., Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6): 810-825.
38. Guo, X., Li, H., Zhao, S. (2015). Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55: 90-100.
39. Xu, A., Li, X., Ye, S., Yin, G., Zeng, Q. (2011). Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2): 37-43.
40. Herney-Ramirez, J., Lampinen, M., Vicente, M. A., Costa, C. A., Madeira, L. M. (2008). Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2): 284-294.
41. Macías-Quiroga, I. F., Rojas-Méndez, E. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. (2020). Experimental data of a catalytic decolorization of ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. *Data in Brief*, 30: 105463.
42. Punathil, S., Ghime, D., Mohapatra, T., Thakur, C., Ghosh, P. (2020). Fixed bed reactor for removal of methylene blue dye using heterogeneous fenton catalyst. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24: 04020037.
43. Fragoso, C. T., Battisti, R., Miranda, C., de Jesus, P. C. (2009). Kinetic of the degradation of C.I. Food Yellow 3 and C.I. Food Yellow 4 azo dyes by the oxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301(1): 93-97.
44. El Haddad, M., Abdelmajid, R., Rachid, L., Rachid, M., Nabil, S. (2014). Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5: 2028-2508.
45. Zuorro, A., Lavecchia, R. (2014). Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 52(7-9): 1571-1577.
46. Laftani, Y., Boussaoud, A., Chatib, B., El Makhfouk, M., Hachkar, M., Khayar, M. (2019). Comparison of advanced oxidation processes for degrading Ponceau S dye. Application of photo-Fenton process. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 38(2): 197-205.
47. Attri, P., Garg, S., Ratan, J. K., Giri, A. S. (2022). Comparative study using advanced oxidation processes for the degradation of model dyes mixture: Reaction kinetics and biodegradability assay. *Materials Today: Proceedings*, 57: 1533-1538.
48. Kumar, V., Singh, K., Shah, M. P. (2021). *Chapter 1. Advanced Oxidation Processes for Complex Wastewater Treatment*, In: *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*. Shah, M. P. (Ed). Elsevier: Oxford, GBR, pg. 1-31.

49. Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., López-Peinado, A. J., Martín-Aranda, R. M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(1): 44-56.
50. Thiam, A., Sirés, I., Brillas, E. (2015). Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. *Water Research*, 81: 178-187.
51. Zhou, Z., Liang, Z., Liu, Y., Ma, Y., Zhu, X., Zhang, X., Li, Q., Ren, Z. J. C. E., Intensification, P. P. (2017). Intensification of degradation of Sunset Yellow using packed bed in a pulsed high-voltage hybrid gas-liquid discharge system: Optimization of operating parameters, degradation mechanism and pathways. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 115: 23-33.