

Preparación y evaluación de la actividad fotocatalítica de materiales basados en hierro inmovilizado sobre polímeros y bentonita

LUIS FERNEY GONZÁLEZ BAHAMÓN, Químico

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias

Director

LUIS NORBERTO BENÍTEZ VÁSQUEZ, Químico, Ph. D.

Profesor asistente de la Universidad del Valle

Co-director

CÉSAR PULGARÍN, Químico, Ph. D.

Profesor titular de la Ecole Polytechnique Federale Lausanne–Suiza

Departamento de Química

Universidad del Valle

Santiago de Cali, Abril 02 de 2014

DECLARACIÓN:

Por la presente declaro que esta Tesis es mi propio trabajo y hasta donde yo conozco, no contiene material previamente publicado o escrito por otra persona, ni que de manera substancial haya sido aceptado para el otorgamiento de premios de cualquier índole o diploma de la Universidad del Valle u otra institución.



Luis Ferney González Bahamón
Santiago de Cali, Abril 02 de 2014

AGRADECIMIENTOS

A mi equipo de trabajo: Carolina Borrero García, Diego Fernando Hoyos Castro y Jhon Jairo Angulo Quiñones por su importante contribución al desarrollo de esta Tesis.

A los profesores Luis Norberto Benítez Vásquez y César Pulgarín, por haberme permitido efectuar este trabajo bajo su orientación, por su continuo acompañamiento y por el inmenso aporte realizado a mi formación tanto profesional como personal.

A los miembros del Grupo de Investigación en Procesos Avanzados de Oxidación, GAOX, quienes brindaron significativas luces durante las primeras etapas de este trabajo.

A mis muy queridas amigas y a mis entrañables amigos...con Uds. el “caminar” nunca es un asunto pesado.

NOTA DE APROBACIÓN

La Tesis titulada “*Preparación y evaluación de la actividad fotocatalítica de materiales basados en hierro inmovilizado sobre polímeros y bentonita*” presentada por el estudiante Luis Ferney González Bahamón como requisito parcial para obtener el título de Doctor en Ciencias, fue aprobada el 02 de Abril de 2014.



Dra. VIRGINIA H. COLLINS

CIMAV, S.C., México

Jurado



Dr. LUIS N. BENÍTEZ

Universidad del Valle, Colombia

Director



Dra. MARTHA I. PAEZ MELO

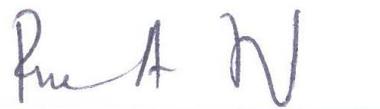
Universidad del Valle, Colombia

Jurado

Dr. CÉSAR PULGARÍN

EPFL, Suiza

Co-director



Dr. RICARDO A. TORRES

Universidad de Antioquia, Colombia

Jurado



JULIAN D. URRESTA ARAGÓN

Universidad del Valle, Colombia

Coordinador de la sustentación

A Oscar Felipe, Oscar Eduardo, Juan Fernando,
Camilo, Stephany, Ana María,
Luis Eduardo, Orlandito,
Isidro y Ana Silvia,
por quienes
fui, soy y
seré.

*"El
peor error
es no hacer nada
por pensar que es poco
lo que se puede hacer" E. Burke*

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	3
1. ANTECEDENTES	5
1.1. Problemática del agua	5
1.2. Sistemas para el tratamiento del agua	6
1.3. Procesos Avanzados de Oxidación	8
1.4. Sistemas tipo Fenton y foto-Fenton “heterogéneo”	10
2. JUSTIFICACIÓN	13
3. HIPÓTESIS	14
4. OBJETIVOS	15
5. PARTE EXPERIMENTAL	16
5.1. Reactivos	16
5.2. Preparación de Fe/bentonita en polvo	16
5.3. Preparación de Fe/bentonita en placa	17
5.4. Bentonita sometida a hidrólisis forzada	17
5.5. Preparación de láminas poliméricas con Fe inmovilizado	17
5.6. Compuesto orgánico modelo, procedimiento fotocatalítico y foto-reactores	18
5.7. Preparación de material natural con Fe inmovilizado	20
5.8. Análisis de las soluciones fototratadas	20
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	21
6.1. Eficiencia fotocatalítica de los materiales basados en bentonita	21
6.1.1. Actividad a largo plazo del catalizador $B_{H-F,P}$	27
6.2. Eficiencia fotocatalítica de los materiales basados en polímeros	27
6.2.1. Eficiencia fotocatalítica de las películas de PE	28
6.2.2. Comparación de la eficiencia catalítica de los diferentes soportes poliméricos	29
6.2.3. Actividad a largo plazo del catalizador PE_{F-F}	30
6.2.4. Funcionalización por foto-Fenton con simultánea Fe-deposición	31
6.3. Lixiviación del Fe desde los catalizadores Fe/bentonita y Fe/polímero	33
6.4. ¿Catálisis heterogénea u homogénea?	34
6.5. Evaluación de un substrato orgánico natural como soporte catalítico de Fe	37
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	41
8. REFERENCIAS	43
ANEXO	49

RESUMEN

En Colombia, así como en otros países en vía de desarrollo, no hay evidencia de tecnologías de tratamiento de residuos líquidos industriales o agro-industriales que garanticen la inocuidad de las aguas, conduciendo al deterioro de los ecosistemas. Además, el hecho de que las comunidades rurales (e incluso pequeñas ciudades) no cuenten con sistemas eficientes de potabilización, hace que sus habitantes sean inminentemente vulnerables a la exposición de contaminantes peligrosos, lo que origina un alto riesgo sanitario especialmente para la población infantil.

Entre los procesos avanzados de oxidación, la fotocatalisis mediante el reactivo de Fenton ha mostrado ser efectiva en la eliminación de una amplia gama de compuestos biorecalcitrantes en aguas. No presenta problemas de transferencia de masa, pero requiere gasto de H_2O_2 , de sal de Fe y de reactivos para ajustar el pH ($\sim 3,0$ antes y $\sim 7,0$ después del tratamiento), siendo estos puntos económica y ambientalmente negativos.

En este trabajo se prepararon catalizadores con Fe inmovilizado sobre polímeros comerciales (polietileno, polipropileno, poliestireno y polimetilmetacrilato) a través de tres métodos: (a) pretratamiento ácido del polímero seguido de impregnación en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ acuoso, (b) pretratamiento fotocatalítico del polímero con TiO_2 seguido por hidrólisis forzada de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y (c) tratamiento por foto-Fenton con concomitante deposición de Fe sobre el polímero. Este último procedimiento originó el catalizador (con polietileno) más foto-activo frente a la degradación de resorcinol (el cual se utilizó como molécula modelo de la materia orgánica) en presencia de H_2O_2 y a pH inicial de 5,5 (no ajustado). Además, dicho procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente, en corto tiempo y con considerablemente menos consumo de reactivos.

Paralelamente se inmovilizaron especies de hierro sobre bentonita comercial mediante reacción de intercambio iónico (Fe^{3+} vs. Na^+) en suspensión acuosa bentonita/ FeCl_3 seguida de fabricación de una placa circular, e hidrólisis forzada de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sobre una placa prefabricada de bentonita. Este último procedimiento condujo a la placa bentonita/óxido-Fe

más foto-activa frente a la degradación de resorcinol en presencia de H_2O_2 y a pH inicial de 5,5 (no ajustado).

Independiente del substrato utilizado (orgánico o inorgánico), todos los catalizadores evidenciaron que el porcentaje de degradación del resorcinol estuvo correlacionado directamente con la cantidad de Fe lixiviado durante el proceso fotocatalítico. Además, las velocidades de degradación obtenidas fueron similares a las de sistemas foto-Fenton homogéneos que tenían la cantidad promedio de Fe lixiviado durante los procesos “heterogéneos”. Lo anterior permite demostrar que en sistemas como los aquí trabajados, las reacciones foto-Fenton homogéneas son las principales responsables de la oxidación de la materia orgánica.

1. ANTECEDENTES

1.1. Problemática del agua

El agua es un elemento indispensable para el desarrollo de la vida y de todas las actividades humanas. A nivel global, cerca del 2,6% corresponde a agua dulce y de esa cantidad se ha estimado que menos del 1% (0,01% del total) concierne a fuentes disponibles para consumo humano^[1]. Los requerimientos impuestos por el desarrollo económico y la sobrepoblación han disparado la contaminación ambiental en el planeta, afectando la calidad del agua (y por extensión la de los alimentos) mediante una amplia gama de compuestos, especialmente los utilizados en actividades agrícolas e industriales.

El sector agrícola es un bastión económico importante para Colombia, tanto así que el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural estimó para el año 2007 una superficie cultivada de $4,44 \cdot 10^6$ hectáreas^[2]. Los lixiviados provenientes de estas zonas cultivadas contienen generalmente altas concentraciones de agroquímicos (pesticidas y fertilizantes) y sólo un bajo porcentaje de estas aguas recibe algún tratamiento, además, el carácter tóxico y/o no biodegradable de muchos de estos contaminantes dificulta su eliminación por procesos biológicos. Las sustancias contaminantes pueden tener un impacto muy negativo en los ecosistemas, especialmente en los acuáticos, los cuales se hallan en contacto con los demás compartimientos ambientales (atmósfera, suelo, etc.) y donde muchos equilibrios ecológicos son frágiles.

La mala calidad del agua de consumo, debida a la alta contaminación de las fuentes hídricas y a que muchos sistemas de potabilización son deficientes, es la razón principal para que las enfermedades diarreicas se ubicaran en la década pasada como la quinta causa de mortalidad y la primera fuente de morbilidad en el mundo, según datos de la Organización Mundial de la Salud. Este ente estima que en todo momento en los países en vía de desarrollo casi el 50% de la población está padeciendo un episodio de diarrea^[3].

El agua que se consume en poblaciones rurales y pequeñas comunidades de Colombia es considerada de baja calidad. Según el Departamento Administrativo Nacional de Estadística, DANE, alrededor de 1,6 millones de viviendas no tienen conexión a acueducto,

siendo más crítica la situación en el sector rural donde el 53% de las viviendas no cuentan con este servicio y esto se traduce en aproximadamente 5,4 millones de personas que pueden estar en alto riesgo por el consumo de agua insegura^[4].

1.2. Sistemas para el tratamiento del agua

La elección de un sistema de tratamiento para agua residual depende no sólo de la clase de contaminantes sino de la concentración en que éstos se encuentran. Asimismo, el proceso pertinente para la potabilización dependerá del tipo de fuente hídrica y de la calidad microbiológica y química del agua.

En pequeñas comunidades puede potabilizarse el agua mediante diferentes etapas^[5, 6]

- Retención de materia orgánica suspendida, arena y arcilla a través de tamices cerámicos o fibrosos. Esta etapa es inefectiva ante coloides y compuestos orgánicos disueltos.
- Remoción de cationes y aniones inorgánicos (As, Ba, Ra, Pb, Hg, Fe, Mg, NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , entre otros) mediante sistemas de destilación, intercambio iónico u ósmosis inversa. Estos métodos son relativamente costosos y los últimos son útiles cuando se tienen concentraciones bajas de iones.
- Adsorción de H_2S , Hg, gas radón, cloro residual, compuestos orgánicos disueltos y microorganismos (a veces) a través de carbón activado. El uso continuo genera problemas de saturación, taponamiento y/o de transferencia de masa, además el material orgánico retenido se convierte en fuente de crecimiento de bacterias.
- Desinfección por adición de cloro que inactiva algunos virus y mata un gran número de bacterias excepto *Cryptosporidium*, *Giardia*, entre otras. El cloro le proporciona al agua tratada un efecto residual pero también un olor y sabor poco agradable, además en contacto con materia orgánica puede generar subproductos, principalmente los peligrosos trihalometanos.

Desinfección con radiación UV que elimina patógenos pero es altamente sensible a la turbidez y relativamente costosa.

Ozonización, en la que el O_3 eléctricamente generado es capaz de oxidar algunos compuestos orgánicos disueltos y de eliminar bacterias y otros patógenos. No imparte olores o sabores desagradables al agua pero no posee efecto residual y sus costos de instalación, operación y mantenimiento son relativamente altos.

En los países en vía de desarrollo el tratamiento de agua para pequeñas poblaciones se reduce escasamente a filtros de mesa (cerámica o CARPOM) o filtración lenta en arena y/o cloración o SODIS (desinfección solar)^[7]. Estos sistemas son simples, requieren poco conocimiento técnico y relativamente tienen bajo costo de fabricación, sin embargo no eliminan completamente los microorganismos patógenos ni retienen la totalidad de la materia orgánica.

De otro lado, el tratamiento de aguas residuales suele involucrar tres niveles:

- El primario utiliza filtros y tanques de sedimentación para retener la mayoría de los sólidos.
- En el secundario son microorganismos los que descomponen sustancias orgánicas, ya sea en presencia o en ausencia de oxígeno.
- Y el terciario consiste en un proceso de desinfección, regularmente con cloro.

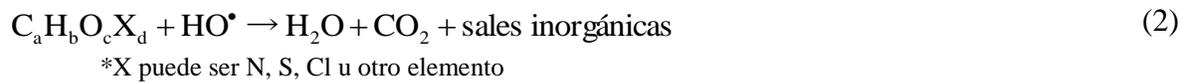
En países como Colombia, donde las normas encaminadas a reducir el impacto de los residuos líquidos son bastante laxas o simplemente no se aplican, los “sistemas de tratamiento” de las aguas residuales generadas en los sectores agrícola e industrial dejan pasar a las fuentes hídricas una cantidad importante de compuestos peligrosos que ponen en alto riesgo a los ecosistemas. Además, los tratamientos biológicos convencionales son ineficaces para la descontaminación de aguas que contienen sustancias tóxicas y biorecalcitrantes^[8] como por ejemplo pesticidas^[9] y colorantes^[10].

Estos hechos exhortan a los investigadores a desarrollar métodos eficientes que complementen los sistemas tradicionales, ya sea para la obtención de agua potable o para el tratamiento de aguas residuales que contengan contaminantes recalcitrantes.

1.3. Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación poseen gran potencial de aplicabilidad en la eliminación de contaminantes en aguas, teniendo en cuenta que no son selectivos y pueden usarse para tratar mezclas complejas^[11-15]. Por ejemplo, la degradación de pesticidas en aguas la han realizado varios investigadores mediante sistemas fotocatalíticos que se encargan, tanto de compuestos individuales en baja concentración como de formulaciones multicompuestas^[16-18].

En el caso de la fotocatálisis homogénea, el proceso foto-Fenton ha sido uno de los más profusamente ensayados y es muy efectivo en la eliminación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. En éste, el reactivo Fenton constituido por Fe^{2+} y H_2O_2 origina el radical hidroxilo (reacción 1) que actúa como agente oxidante sobre moléculas orgánicas y provoca su destrucción parcial o incluso la total mineralización en la que se generan productos inorgánicos como se muestra en la reacción 2.



Posteriormente se da la foto-reducción de acuo-complejos férricos como se evidencia en la reacción 3 ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ se refiere a $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$), donde concomitantemente con la producción de otro radical hidroxilo se da la reformación del ion ferroso cerrando de esta manera el ciclo catalítico^[19, 20].



El aumento de la eficiencia del proceso Fenton bajo iluminación se debe a que el H_2O_2 reacciona más rápido con los iones Fe^{2+} , produciendo el radical hidroxilo, que con el Fe^{3+} con el cual forma un radical menos reactivo (perhidroxilo), como puede observarse en las reacciones 1 y 4^[21].



El foto-Fenton ha sido usado para destruir una gran variedad de compuestos recalcitrantes, llevándolos a productos biodegradables que pueden ser sometidos posteriormente a un biotratamiento^[22, 23]. Posee un amplio rango de foto-actividad (hasta 580 nm) debido a que

los iones de hierro (especialmente el Fe^{3+}) forman acu-complejos que bajo irradiación generan radicales hidroxilo mediante procesos de transferencia de carga. La reacción 3 muestra el complejo que es considerado como uno de los más foto-reactivos en términos de producción de radicales hidroxilo^[24, 25].

De otro lado, en experimentos de campo utilizando colector parabólico compuesto, luz solar y el reactivo Fenton se ha obtenido la degradación de pesticidas, cianuro, fármacos, azo-colorantes e incluso la desinfección de agua contaminada con *E. coli*^[26-30].

A pesar de que la economía del proceso foto-Fenton se favorece ostensiblemente con el uso de la luz solar en lugar de lámparas que consumen importantes cantidades de energía eléctrica, la inversión operacional asociada al catalizador, a los reactivos necesarios para ajustes de pH y a la etapa de recuperación del catalizador, sigue siendo superior respecto a los sistemas biológicos para el tratamiento de aguas^[31, 32].

En la Figura 1 aparecen discriminadas las fases del tratamiento de agua residual a través del proceso foto-Fenton. Inicialmente, los afluentes se acidifican y se dopan con una sal de Fe y con H_2O_2 ; luego esta mezcla se somete a irradiación (fuente natural o artificial) provocando la reducción de la carga orgánica; posteriormente se aumenta el pH con el fin de precipitar el catalizador en forma de hidróxidos, que seguidamente son separados (sedimentación/filtración) de la mezcla; finalmente, se realiza una adecuación del pH del efluente con el objeto de dejarlo apto para su disposición en una fuente natural.

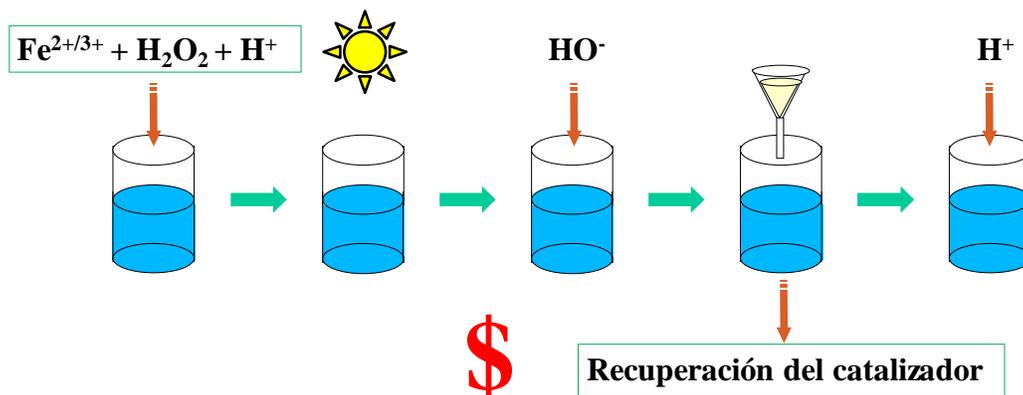


Figura 1. Etapas del tratamiento de aguas mediante el proceso foto-Fenton

Es necesario desarrollar el proceso Fenton en un ambiente ácido ($\text{pH} \sim 3$) para evitar la precipitación del hierro en forma de hidróxidos^[21, 33] y para favorecer la formación de

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ que es la especie más foto-activa de hierro (ver reacción 3). Se ha reportado que esta etapa resulta más costosa que la energía y el oxidante utilizados durante todo el procedimiento^[34].

Para superar estas limitaciones se ha planteado la inmovilización de Fe (como óxidos o complejos) sobre diferentes matrices con el objetivo de realizar catálisis heterogénea.

1.4. Sistemas tipo Fenton y foto-Fenton "heterogéneo"

En el año de 1980 fue reportada la utilización de poliestireno como soporte en la reacción Fenton heterogénea. Para tal efecto, moléculas de catecol fueron acopladas al polímero y luego éste se equilibró con una solución acuosa de Fe^{3+} el cual se enlazó a través del catecol a la fase sólida. Con el catalizador obtenido se experimentó la hidroxilación aromática de anisol con H_2O_2 a pH 4,3^[35].

Flores et al. inmovilizaron Fe^{3+} en ceniza y utilizaron este material para catalizar la oxidación de un colorante a través de H_2O_2 . A pH 2,8 lograron decolorar la solución problema y eliminar el 80% de la DQO (demanda química de oxígeno) en 2 h de tratamiento; según pruebas de estabilidad (en ausencia del compuesto orgánico) más del 99% del Fe permaneció en el catalizador, sin embargo no llevaron a cabo ensayos en fase homogénea con la cantidad de Fe lixiviado^[36].

Por otra parte, se reportó el tratamiento de agua residual proveniente de la extracción de aceite de oliva (diluida 20 veces) con H_2O_2 , zeolita con Fe inmovilizado y sin ajustar el pH (~ 5,2). Al cabo de 12 h el proceso produjo una remoción del 28% del COT (carbono orgánico total), 30% de la DQO, 40% de los fenoles totales y 59% del color. Después del tratamiento la solución quedó con 3,8 mg/L de Fe pero los investigadores no evaluaron el aporte del Fenton en fase homogénea^[37].

Li y sus colaboradores propusieron un sistema electro-Fenton heterogéneo, en el cual usaron un cátodo de fibra de carbono activo cargado con $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ nano-estructurado. A pH neutro y con alimentación de O_2 (para electro generar H_2O_2) obtuvieron 74% de degradación de rodamina B acuosa en 2 h^[38].

En el 2009 se reportó la decoloración de una solución altamente concentrada de Orange II acuoso a través de arcilla laponita impregnada con Fe, en presencia de H₂O₂ e irradiación UV-C a pH controlado de 3,0. Los investigadores observaron que en 300 min de fototratamiento el tinte se mineralizó en un 98% y que el Fe lixiviado evidenció un máximo de 13 mg/L a los 150 min el cual decreció paulatinamente hasta alcanzar ~1 mg/L^[39].

Reacciones Fenton modificadas fueron realizadas por Hanna et al. con cuatro catalizadores que consistieron en mezclas de cuarzo y óxidos de Fe para degradar un compuesto orgánico modelo. Sus resultados señalaron una superior actividad catalítica de los minerales que contuvieron Fe²⁺ (cuarzo/maghemita y cuarzo/magnetita) sobre los que tenían solamente Fe³⁺ y concluyen que la adsorción del contaminante en la superficie del sólido juega un papel importante durante el proceso de oxidación^[40].

También sobre sílice, Huang y Huang inmovilizaron óxidos de Fe en reactores de lecho fluidizado y usaron los materiales obtenidos para descomponer catalíticamente fenol con H₂O₂ a pH 4. Estos investigadores señalaron que la disolución del Fe desde el soporte de sílice se favorece por la presencia de ácido oxálico, mas no por la del fenol y que la adsorción de este último sobre los catalizadores fue despreciable^[41].

El grupo de Muthuvel inmovilizó Fe³⁺ en alúmina (Al₂O₃) y reportó la utilización de este material en la degradación catalítica del azo-colorante AV 7 a pH 3, en presencia de H₂O₂ y bajo irradiación solar. El catalizador perdió 20% de eficiencia después de la tercera fotodegradación, además concluyen que el Fe³⁺ inmovilizado posee similar capacidad de oxidación que el Fe³⁺ en solución y que es mayor la eficiencia usando luz solar que con luz UV^[42].

De otro lado, la polimerización por oxidación química de 3,4-etilen-dioxitofeno sobre nanopartículas de Fe₃O₄ produjo un catalizador (área superficial de 79 m²/g) el cual fue usado para degradar dos colorantes orgánicos en presencia de H₂O₂. Se reportó que este catalizador mantuvo su actividad en un amplio rango de pH (4,5–9,0) y que degradó más rápido los colorantes en comparación con el Fe²⁺ en solución, aunque no se observan resultados que sustenten esta última afirmación^[43].

Una matriz orgánica como soporte catalítico fue utilizada por Cheng y sus colaboradores. Específicamente intercambiaron Fe^{3+} de manera directa sobre una resina (Amberlite IRA200) y la usaron para catalizar la degradación de compuestos orgánicos con H_2O_2 a pH 6 y bajo luz visible. Concluyen que se requiere la pre-adsorción del contaminante para una eficiente oxidación sobre el catalizador y sus resultados evidencian tiempos de reacción exageradamente largos (entre 500 y 1100 min)^[44].

También se han ensayado sustratos orgánicos naturales para fijar Fe. Liu et al. inmovilizaron Fe^{3+} en fibras de colágeno y posteriormente las usaron en la descomposición catalítica de un colorante con H_2O_2 y en presencia de luz UV-C. A pesar de que la lixiviación del ión metálico provoca pérdida de foto-actividad afirman que es posible recuperarla por la re-inmovilización de Fe^{3+} ^[45].

El grupo de Tao desarrolló un interesante trabajo construyendo micro-esferas (huecas) de quitosano-alginato con Fe inmovilizado. Estas micro-esferas fueron capaces de acumular eficientemente los colorantes que se hallaban en soluciones acuosas y posteriormente permitieron que en su interior se diera el proceso Fenton asistido por irradiación visible, incluso a pH 6^[46].

En términos generales, la preparación de los catalizadores tipo Fenton (o foto-Fenton) ha implicado procesos bastante elaborados en los que el alto consumo de energía (etapas de secado y calcinación), las grandes cantidades de materias primas (sales de Fe, ácidos, fuentes de sílice, solventes orgánicos, polímeros, etc.) y la larga duración de las etapas (incluso días) son el común denominador^[21, 36, 37, 40, 47-50].

2. JUSTIFICACIÓN

Múltiples materiales han sido utilizados para la degradación de contaminantes en solución acuosa a través del proceso Fenton o foto-Fenton, incluso a pH cercano a la neutralidad. Sin embargo la estabilidad de muchos de estos catalizadores es cuestionable y algunas veces se reportan altos niveles de Fe lixiviado. Es importante conocer el aporte del proceso homogéneo en los sistemas donde se espera que las reacciones procedan en fase heterogénea. En la literatura científica no se referencia explícitamente el grado de contribución por parte del proceso homogéneo (con el Fe desprendido) y se le asigna toda la degradación a la fase heterogénea.

De otro lado, la utilización práctica de algunos catalizadores resulta económicamente inviable ya que las materias primas, el consumo de energía y/o tiempo invertidos en su fabricación conllevan a costos elevados.

De manera casi invariable, los materiales ensayados en sistemas fotocatalíticos son polvos que se usan en suspensión y por lo tanto implican una etapa de separación/recuperación del catalizador. Además, considerando el escalamiento del proceso, el uso de materiales pulverulentos impone desafíos al momento de diseñar los reactores, especialmente en lo que se refiere a la penetración de la radiación y a la operación en “modo continuo”.

3. HIPÓTESIS

Fe inmovilizado en soportes de bajo costo como polietileno y bentonita pueden catalizar eficientemente la oxidación con H_2O_2 de contaminantes orgánicos en aguas bajo luz (visible). Estos sistemas posibilitan el tratamiento a condiciones suaves de pH, disminuyen el consumo de reactivos, garantizan la reutilización del catalizador y eluden los problemas asociados al trabajo con catalizadores en suspensión.

4. OBJETIVOS

Evaluar la degradación tipo foto Fenton de materia orgánica con Fe inmovilizado sobre sustratos naturales y sintéticos económicos y la contribución homogénea en el proceso global.

Objetivos específicos:

- Preparar catalizadores tipo Fenton heterogéneos (no pulverulento) en sustratos naturales (bentonita y totuma).
- Fijar Fe sobre láminas comerciales de polietileno, polipropileno, poliestireno y polimetilmetacrilato.
- Valorar la actividad de los catalizadores en la degradación de resorcinol con H_2O_2 , a pH moderado y en presencia de radiación UV-A.
- Evaluar la contribución del Fe lixiviado de los catalizadores en el proceso de foto degradación del resorcinol.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos

Resorcinol, H_2O_2 , NaHSO_3 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 y NaCl fueron marca Merck (Buchs, Suiza), bentonita natural del Valle del Cauca fue obtenida de Bentocol (Colombia) y polvo comercial de TiO_2 P-25 (relación anatasa/rutilo ca. 75/25) fue suministrado por Degussa AG (Alemania) y usado como se recibió. Láminas de los polímeros comerciales: polietileno de baja densidad, polipropileno, polimetilmetacrilato (Expoplastic, Colombia) y poliestireno de alto impacto (Estizulia, Venezuela) tuvieron un espesor de 35 μm . El agua desionizada (18 $\text{M}\Omega$ cm y carbono orgánico disuelto (COD) < 0,1 mg/L) que se obtuvo de un sistema Millipore (Milli-Q) fue usada en todos los experimentos.

5.2. Preparación de Fe/bentonita en polvo

Los componentes principales de la arcilla fueron determinados por digestión ácida (HNO_3/HCl (3:1)) y posterior cuantificación de Al, Fe, Mg, Na, K y Ca mediante espectroscopia de absorción atómica.

Con el objetivo de intercalar Fe en la bentonita se desarrolló un procedimiento reportado en la literatura con algunas modificaciones^[51]. La fracción fina de la arcilla (< 53 μm) fue lavada con agua desionizada y suspendida (2% en peso) en NaCl (1 M) acuoso agitándose vigorosamente durante 24 h para asegurar completa dispersión. La bentonita homionizada fue separada por centrifugación, lavada dos veces con agua desionizada y resuspendida (2% en peso) en FeCl_3 (0,5 M) acuoso, la mezcla se envejeció durante 24 h a temperatura ambiente y bajo agitación magnética. Finalmente, la arcilla Fe/bentonita fue separada por centrifugación, lavada con abundante agua desionizada y secada a 100 °C durante toda la noche.

5.3. Preparación de Fe/bentonita en placa

La arcilla Fe/bentonita fue combinada con agua y arena (arcilla:arena, 1:1) y esta mezcla fue moldeada formando una placa circular ($\Phi = 7,8$ cm), la cual se secó de manera controlada a temperatura ambiente (25–30 °C) para evitar la formación de fisuras. El sólido seco fue calcinado a 800 °C por 4 h, este material se llamó B_p.

5.4. Bentonita sometida a hidrólisis forzada

Bentonita en polvo y una placa preparada con arcilla virgen y arena, fueron sumergidas separadamente en una solución acuosa de Fe(NO₃)₃ (32,2 mM) y calentadas a 90 °C por 2 h bajo agitación magnética. Estos materiales fueron llamados B_{H-F,S} y B_{H-F,P}, respectivamente. El análisis del Fe en la bentonita se hizo por digestión en HNO_{3,conc}/HCl_{conc} (3:1), seguida por espectroscopia de absorción atómica (ver Sección 5.8).

5.5. Preparación de láminas poliméricas con Fe inmovilizado

Antes de la modificación, para eliminar contaminantes superficiales, los polímeros fueron lavados con mezcla de acetato de etilo/metanol (1:1) y después en agua desionizada. Tres métodos de deposición fueron utilizados para fijar Fe sobre láminas de polietileno (PE).

a. Pretratamiento ácido seguido por impregnación

El PE fue tratado con solución de HNO₃ (10%) durante 18 h a temperatura ambiente. Luego, el procedimiento descrito por Liu et al.^[45] se aplicó (con leves modificaciones) para cargar Fe sobre la película polimérica: el material se puso en contacto con 30 mL de Fe(NO₃)₃ (82,4 mM) acuoso a pH ca. 2,0 (ajustado con HNO₃) agitándose la mezcla constantemente por 4 h a 48 °C. Con el fin de incrementar el pH hasta 3,0 se adicionó lentamente una solución de NaHCO₃ y la reacción procedió por otras 12 h a 48 °C. Este material se denominó PE_{Imp}.

b. Pretratamiento fotocatalítico con TiO₂ seguido por hidrólisis forzada

El procedimiento descrito por Mazille et al.^[52] se modificó levemente: la lámina de PE fue tratada con una suspensión de TiO₂ (0,8 g/L, pH 3,0) por un periodo de 4 h, en presencia de radiación UV–A (descrita en la Sección 5.6) y bajo agitación magnética. Luego, el

substrato de PE pretratado se sumergió en una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (32,2 mM) durante 2 h a 90 °C y bajo agitación magnética. Este catalizador se llamó $\text{PE}_{\text{Ti H-F}}$.

c. Tratamiento mediante foto-Fenton con simultánea deposición de Fe

La lámina de PE fue inmersa en FeSO_4 (0,2 mM) acuoso por 6 h a pH 3,0, en presencia de H_2O_2 (10 mM) y bajo luz UV-A (ver Sección 5.6). Este material se llamó $\text{PE}_{\text{F-F}}$.

Las películas de polipropileno (PP), polimetilmetacrilato (PA) y poliestireno (PS) fueron tratadas por el método “c” y estos materiales se denominaron $\text{PP}_{\text{F-F}}$, $\text{PA}_{\text{F-F}}$ y $\text{PS}_{\text{F-F}}$, respectivamente.

Todos los catalizadores obtenidos fueron lavados con abundante agua desionizada y cuando las películas mostraron una cubierta polvorienta de óxido de hierro, ésta fue removida con una suave servilleta.

5.6. Compuesto orgánico modelo, procedimiento fotocatalítico y foto-reactores

Se seleccionó el resorcinol para evaluar la actividad catalítica de los materiales preparados. Éste es un compuesto modelo de la materia orgánica natural de las aguas ya que se ha identificado que proviene de la descomposición de sustancias húmicas. Además, su uso masivo en la industria (del caucho, adhesivos, plásticos, etc.) y el hecho de ser un subproducto de degradación de varios contaminantes ambientales antropogénicos (especialmente fenólicos) lo convierte en un componente de alto impacto tanto de aguas residuales domésticas como de industriales^[53].

Todos los experimentos de fotodegradación fueron llevados a cabo con 20 mL de resorcinol acuoso (10 mg/L), a pH inicial de $5,5 \pm 0,1$ (no ajustado), temperatura ambiente (~ 28 °C, con progresivo aumento hasta ~ 32 °C) y en presencia de H_2O_2 a una concentración inicial de 40 mg/L. Durante los tratamientos se garantizó una concentración de H_2O_2 superior a 10 mg/L reajustándola a ~ 40 mg/L cada 20 o 40 min y el H_2O_2 residual fue eliminado con HSO_3^- inmediatamente después de cada muestreo. Los ensayos se realizaron por triplicado bajo agitación magnética y se garantizó que la máxima radiación llegara a los catalizadores usando una mínima capa de solución de resorcinol (< 2 mm). Los reactores se iluminaron con luz UV (Phillips TLD, Holanda) con $42,8 \text{ W/m}^2$ de irradiancia y $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$.

Los experimentos en los que se usó bentonita como soporte, ya sea en suspensión (1 g/L) o con placas, se hicieron en cajas de Petri (Pyrex®) y en el momento del muestreo la placa (o el polvo por centrifugación) fue removida de la caja de Petri. La Figura 2 muestra el arreglo del sistema con placa.

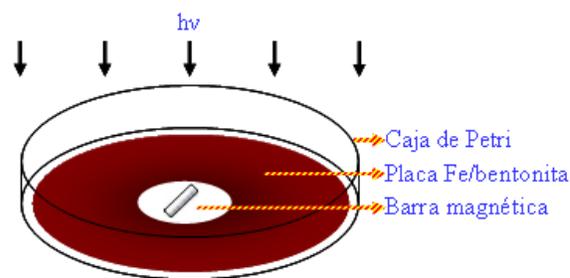


Figura 2. Diagrama esquemático del reactor catalítico con placa Fe/bentonita

Los polímeros fueron usados como soportes catalíticos y además como reactores, logrando de esta manera que sólo una cara de la lámina estuviese expuesta a la radiación. La Figura 3 muestra la sección transversal del sistema, el cual consistió de una caja de Petri soportando la película de polímero ($\Phi = 8$ cm).

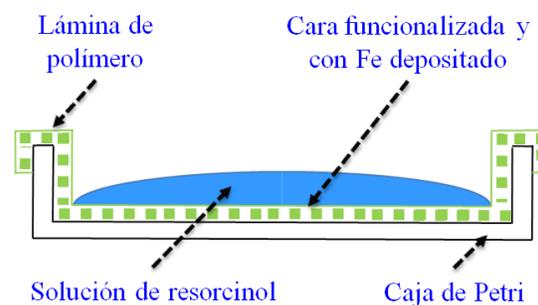


Figura 3. Sección transversal del reactor catalítico con lámina de polímero

Cada punto experimental de las cinéticas de degradación del resorcinol correspondió a una caja de Petri, por lo tanto, al tiempo cero, siete cajas de Petri simultáneamente fueron irradiadas y de manera secuencial cada una se tomó para realizar las determinaciones de resorcinol, Fe y COD.

En los ensayos fotocatalíticos se utilizó una concentración estequiométrica de H_2O_2 para la mineralización total de resorcinol (reacción 5), considerando que un exceso afectaría la eficiencia de la oxidación, porque entraría a competir por los radicales HO^\bullet generando radicales HO_2^\bullet que poseen menor poder oxidante (reacción 6)^[54].



5.7. Preparación de material natural con Fe inmovilizado

La corteza seca de una totuma, fruto del árbol tropical *Crescentia cujete L*, fue seccionada en dos partes y una de ellas se dividió en láminas de 1 cm de ancho por 5 cm de largo. Las caras internas de las láminas y de la otra parte de la corteza se pulieron cuidadosamente con lija suave y luego se lavaron con abundante agua desionizada. Estos materiales fueron sometidos al procedimiento detallado en el inciso “c” de la Sección 5.5 y posteriormente a hidrólisis forzada (Sección 5.4). Las láminas obtenidas se denominaron T_{H-F}.

Se realizaron pruebas de estabilidad colocando T_{H-F} en contacto con 20 mL de H₂O₂ acuoso (350 mg/L) e irradiando con luz UV-A (descrita en Sección 5.6) durante 1 h a pH inicial de $5,5 \pm 0,1$. Luego, con este material se realizaron ensayos de oxidación de resorcinol (100 mg/L) bajo las mismas condiciones citadas y a varios tiempos de irradiación.

La semicorteza con Fe soportado sirvió para realizar la oxidación de resorcinol bajo las mismas condiciones anteriores. Este fue en experimento pseudocontinuo, es decir: para el primer punto la solución se desmontó a los 20 min para realizarle la cuantificación del COD (carbono orgánico disuelto) y del Fe, luego se agregaron 20 mL de solución y se desmontó a los 40 min para determinar el COD y el Fe, y así sucesivamente.

5.8. Análisis de las soluciones fototratadas

El análisis de las soluciones de resorcinol fue llevado a cabo en un cromatógrafo Shimadzu LC-2010 equipado con una columna analítica tipo C-18 (Agilent Technologies, 5 μ m, 250 x 4,6 mm) y usando la fase móvil metanol/agua desionizada (1:1) a 1 mL/min. El resorcinol se detectó a 274 nm y se cuantificó mediante curvas de calibración por patrón externo.

La determinación del COD fue realizada en un instrumento Shimadzu 5050 equipado con automuestreador y usando curvas de calibración por patrón externo de biftalato de potasio.

La concentración del Fe disuelto se midió por espectroscopia de absorción atómica en un espectrofotómetro UNICAM AA-939 (con llama aire-acetileno) y usando curvas de calibración por patrón externo.

La semicuantificación del H₂O₂ se hizo con cintas Merckoquant (entre 0,5 y 25 mg/L).

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. *Eficiencia fotocatalítica de los materiales basados en bentonita*

(*Chemosphere*. 2011. 82, 1185–1189)

La bentonita del Valle del Cauca está conformada principalmente por esmectita que corresponde a aluminosilicatos de estructura tipo 2:1, es decir, láminas compuestas por una capa octaédrica con unidades $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ en medio de dos capas de tetraedros de sílice, como se muestra en la Figura 4. El catión predominante en la capa tetraédrica es el Si^{4+} aunque puede ser sustituido por Al^{3+} y ocasionalmente por Fe^{3+} , mientras que en la capa octaédrica predomina el Al^{3+} .

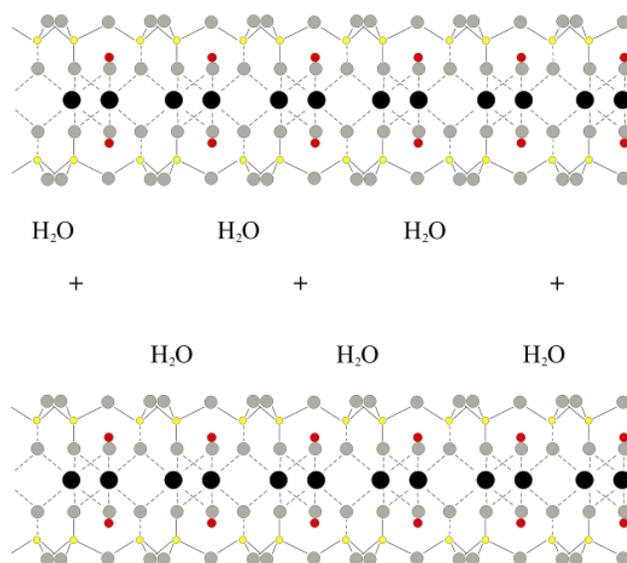


Figura 4. Estructura cristalina de una arcilla tipo esmectita e hidratación interlaminar.

Oxígeno (●), silicio (●), hidrógeno (●) y aluminio (●)

Las sustituciones catiónicas, por ejemplo de Al^{3+} por M^{2+} en capas octaédricas, originan un exceso de carga negativa en la superficie basal de las láminas estructurales de las esmectitas que se neutraliza por la presencia de cationes en la región interlaminar (Na^+ y Ca^{2+} son los más frecuentes). Dichos cationes interlaminares están hidratados (ver Figura 4) por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y son fácilmente intercambiables cuando entran en contacto con soluciones ricas en otro catión.

Las arcillas han sido empleadas como soportes catalíticos para la reacción Fenton caracterizándose por ser materiales abundantes, económicos, naturales y con gran capacidad estructural para fijar Fe^[55-63]. Los componentes principales de la arcilla utilizada en este trabajo se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la bentonita usada como material soporte

	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
%	15,9	1,4	0,1	1,1	3,6	1,0

La Tabla 2 muestra la concentración de Fe en solución y las concentraciones normalizadas de COD (COD/COD₀) y resorcinol (R/R₀), obtenidas después de 2 h de fototratamiento (en presencia de H₂O₂ y a pH inicial de 5,5) con bentonita natural (B), bentonita natural con Fe inmovilizado (B_{Fe}) y bentonita Na-homo-ionizada con Fe inmovilizado (B_{Na/Fe}), todas en suspensión (1 g/L). B_{Fe} y B_{Na/Fe} fueron obtenidas con o sin tratamiento de calcinación.

Tabla 2. Concentración de Fe disuelto y concentraciones normalizadas de COD (COD₀ = 6,5 mg/L) y resorcinol (R₀ = 10 mg/L) al cabo de 2 h de irradiación, en presencia de H₂O₂ (40 mg/L), bentonita suspendida, pH₀ 5,5 (no ajustado) y 28–32 °C

	T _c ^a (°C)	COD/COD ₀ (%)	R/R ₀ (%)	Fe (mg/L)
B	–	99	77	n.d.
B_{Fe}	800	73	10	n.d.
B_{Na/Fe}	800	94	41	n.d.
B_{Fe}	–	44	n.d.	0,1
B_{Na/Fe}	–	37	n.d.	0,1

n.d.: No detectado

^aTemperatura de calcinación

La primera fila de la Tabla 2 muestra que la bentonita natural indujo la transformación del 23% del resorcinol y la mineralización de sólo el 1%. Esto indica que dicho compuesto fue resistente a la fotólisis en presencia de H₂O₂ y que tanto la adsorción en la arcilla, como el efecto del Fe natural presente (ver Tabla 1) fueron despreciables.

Cuando la arcilla se calina (~ 500 °C) su estructura cambia debido a que los polímeros intercalados se convierten en grupos de óxidos del metal correspondiente mediante procesos de deshidratación y deshidroxilación^[59]. Los materiales obtenidos aplicando

calcinación (B_{Fe} y $B_{Na/Fe}$) fueron menos activos en la degradación del resorcinol, comparados con los no calcinados, probablemente porque la mayor estabilidad del Fe en forma de sus óxidos ocasiona una limitada lixiviación desde la bentonita calcinada ($< 0,05$ mg/L, Tabla 2). Miao y sus colaboradores, al preparar catalizadores de Fe_2O_3 soportados en sílice porosa variaron sistemáticamente la temperatura de calcinación (entre 150 y 550 °C) y cuando los usaron para descomponer un tinte acuoso, en presencia de luz visible y H_2O_2 , también observaron un efecto negativo de la calcinación sobre la eficiencia catalítica^[48].

Los resultados muestran que no hay grandes diferencias en la degradación y mineralización del resorcinol entre los substratos no calcinados, ya sean homo-ionizados o no. Sin ambigüedad, los sistemas que lixiviaron mayor cantidad de Fe fueron los que proporcionaron mejor degradación, señalando una importante contribución de las reacciones homogéneas en el proceso fotocatalítico global.

Recientemente se han desarrollado sistemas Fenton con Fe soportado en arcillas, las cuales mejoran (mas no eliminan) la recuperación del catalizador y posibilitan trabajar en rangos amplios de pH. Sin embargo, son usadas casi exclusivamente en suspensión^[60, 61] lo que ocasionaría problemas con el diseño de los reactores para sistemas foto-Fenton, en lo referente a la penetración de la luz y a la separación del catalizador al final del tratamiento. Por tal motivo, en este trabajo se fabricaron placas de bentonita cargadas con Fe las cuales son extremadamente prácticas en los sistemas que involucran radiación o que se desarrollan en flujo continuo.

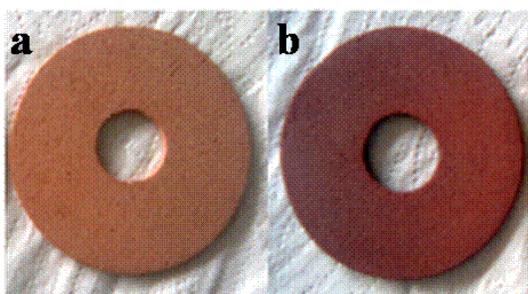


Figura 5. Placas de bentonita-arena, sin (a) y con (b) Fe^{3+} intercambiado

La Figura 5 muestra la diferencia de color entre placas fabricadas a partir de arcilla (a) y de arcilla tratada con $FeCl_3$ acuoso (b), el tono más oscuro se debe a la mayor proporción de óxidos de Fe. A las placas de la Figura 5a y b se les determinó 2,5 y 6,8% de Fe, respectivamente.

En la Figura 6 se observa la evolución de (a) COD/COD_0 , (b) R/R_0 y (c) Fe disuelto, durante los experimentos fotocatalíticos usando B_P en presencia de H_2O_2 . Las líneas a y b

muestran ca. 80% de degradación de resorcinol y muy poca mineralización a 100 min de irradiación. Concentraciones de Fe disuelto $< 0,1$ mg/L fueron detectadas durante los experimentos (línea c) señalando un importante aporte heterogéneo a la degradación. La baja eficiencia catalítica probablemente se debe a la presencia de especies de Fe pobremente activas. De hecho, los cationes de Fe previamente integrados a la estructura de la bentonita, durante el proceso de calcinación se transforman en óxidos tales como magnetita, maghemita o hematita^[62, 64] los cuales poseen una limitada actividad fotocatalítica^[63, 65].

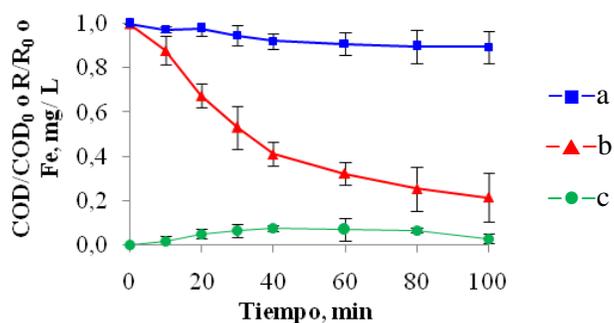


Figura 6. Concentraciones normalizadas de COD (a), resorcinol (b), y concentración de Fe en solución (c), durante la fotodegradación de resorcinol (10 mg/L), a pH₀ 5,5 (no ajustado), en presencia de H₂O₂ (40 mg/L) y B_p

En contraste, la placa B_{H-F,P} mostró mayor velocidad de fotodegradación induciendo a un 55% de mineralización en 100 min y la total desaparición del resorcinol en 80 min (Figura 7i líneas a y b, respectivamente). El Fe en solución aumentó con el tiempo hasta aproximadamente 0,5 mg/L en los primeros 40 min y luego decreció hasta 0,3 mg/L (línea c en la Figura 7i). Es notable la correlación entre la degradación del resorcinol y el Fe lixiviado sugiriendo que la catálisis homogénea tuvo un importante papel en el proceso global. La comparación de las líneas a y b de las Figuras 6 y 7i, señala que el decaimiento del resorcinol y el COD observado para B_{H-F,P} se debe principalmente al proceso de oxidación homo/heterogéneo y no a la adsorción.

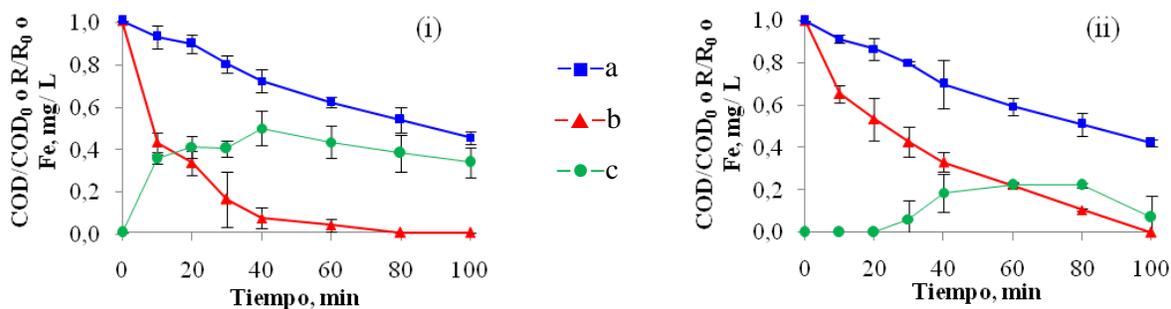


Figura 7. Concentraciones normalizadas de COD (a), resorcinol (b), y concentración de Fe en solución (c), durante la fotodegradación de resorcinol (10 mg/L), a pH₀ 5,5 (no ajustado), en presencia de H₂O₂ (40 mg/L) con (i) B_{H-F,P} y (ii) B_{H-F,S}

Se llevaron a cabo experimentos en suspensión con arcilla tratada mediante hidrólisis forzada (B_{H-F,S}) con el fin de evaluar si un incremento en el área superficial sería beneficioso para el proceso de oxidación. La Figura 7 muestra que la mineralización obtenida con la placa prácticamente fue la misma que la alcanzada con la arcilla suspendida, sin embargo, la desaparición del resorcinol (líneas b) fue más lenta para esta última y la cantidad de Fe lixiviado (líneas c) fue menor durante todo el procedimiento, a pesar de que las partículas de arcilla tuvieron mayor área superficial que la placa.

En el sistema con arcilla suspendida la radiación penetra difícilmente provocando menos foto-reducción del óxido de Fe y, en consecuencia, una menor actividad homogénea, como se expone en la Sección 6.3. Sin embargo, durante los primeros 20 min de irradiación se logró el 46% de degradación del resorcinol, debido principalmente a la oxidación heterogénea ya que en este período no se detectó Fe lixiviado.

Las reacciones foto-Fenton heterogéneas en las que intervienen óxidos de Fe soportados en arcilla (\rightsquigarrow) conducen a la generación de especies reactivas de oxígeno, tales como radicales HO[•] y HO₂[•]. Kwan y Voelker^[66] propusieron un mecanismo en el cual el paso limitante de la velocidad involucra H₂O₂ sorbido en la superficie del óxido de Fe y luego en un proceso de transferencia de carga, el metal se reduce y el H₂O₂ se disocia (reacciones 7 y 8).



La siguiente es la reacción Fenton de la especie ferrosa recién formada:



Acuo-complejos de Fe superficiales pueden foto-activarse para producir más radicales y regenerar el catalizador, como se muestra en la reacción 10. Luego, esos radicales reaccionan con las moléculas de resorcinol en las proximidades de la superficie de la arcilla (10–300 nm, dependiendo del tipo de radical)^[67, 68], conduciendo a la apertura del anillo aromático y a la subsecuente formación de ácidos alifáticos (ver reacción 11).



Estos subproductos generados durante el fototratamiento probablemente se adsorban más fácilmente en la superficie de la arcilla^[69] en comparación con el resorcinol. La mayor área superficial de la arcilla en suspensión hace que este fenómeno sea mucho más relevante y por esta razón se observa una tendencia de pseudomineralización con $B_{\text{H-F,S}}$ similar a la alcanzada con la placa (ver Figura 7, líneas a).

Durante los primeros 20 min de tratamiento el pH en ambos sistemas ($B_{\text{H-F,P}}$ y $B_{\text{H-F,S}}$) disminuyó desde 5,5 hasta 4,3 debido a la producción de los ácidos alifáticos y a la regeneración de los catalizadores (reacciones 8, 10 y 11), después permaneció prácticamente invariable. Este fenómeno de disminución del pH, observado también por otros investigadores^[61], ocasiona la protonación de los átomos de oxígeno en la superficie de la arcilla generando sitios neutros (o positivos) lo cual aumenta la probabilidad de complejación con ácidos orgánicos, es decir, favorece el fenómeno de adsorción^[70].

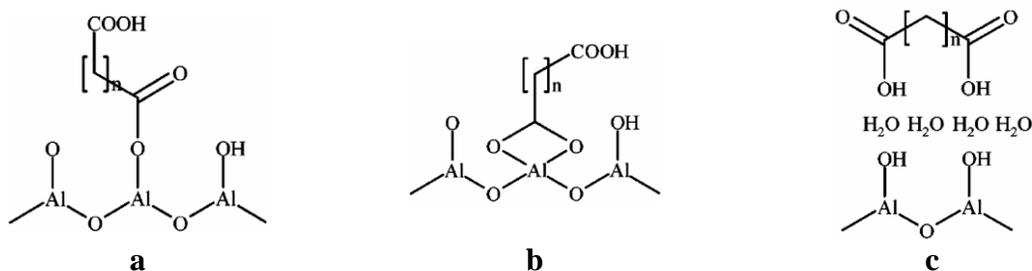


Figura 8. Complejos de adsorción de ácidos orgánicos con un mineral de óxido de aluminio: (a) monodentado, (b) quelato bidentado y (c) adsorción de esfera-externa

La Figura 8 muestra algunos tipos de coordinación de esfera interna y de esfera externa entre los óxidos metálicos de un mineral y un hipotético ácido carboxílico. En el caso de los catalizadores aquí estudiados, tanto el Al como el Fe pueden interactuar con los ácidos alifáticos en la interfase de la bentonita.

6.1.1. Actividad a largo plazo del catalizador B_{H-F,P}

En la Figura 9 se presenta la mineralización del resorcinol utilizando la misma placa B_{H-F,P} durante cinco ciclos fotocatalíticos sucesivos. Este material tuvo la mejor actividad en la primera corrida, donde alcanzó 55% de mineralización en aproximadamente 60 min, pero en subsecuentes oxidaciones su eficiencia disminuyó produciendo cerca de 38% de mineralización en el mismo tiempo. La disminución de la actividad catalítica está asociada al fenómeno de lixiviación del Fe desde el catalizador y probablemente a la desactivación superficial debida a la adsorción de subproductos difícilmente degradables en las corridas previas.

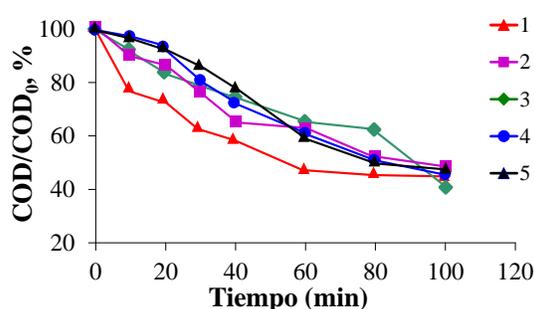


Figura 9. Concentraciones normalizadas de COD durante repetitiva fotodegradación de resorcinol con B_{H-F,P}, a pH₀ 5,5 (no ajustado) y en presencia de H₂O₂

6.2. Eficiencia fotocatalítica de los materiales basados en polímeros

(*J. Photochem. Photobio. A. 2011. 217, 201–206*)

A nivel global se han utilizado soportes orgánicos para inmovilizarles Fe ya sea en forma de acuo-complejos o como óxidos y, en general, se reporta que estos materiales degradan eficientemente contaminantes en aguas a través de procesos tipo Fenton o foto-Fenton, incluso a valores de pH no restringidos^[38, 43, 46, 71, 72]. Sin embargo, algunos catalizadores involucran membranas como nafion^[32], resinas de intercambio iónico (amberlite IRA200)^[44] o aerogeles^[73], las cuales son materias primas de alto valor comercial lo que hace la tecnología poco atractiva para su aplicación en la descontaminación de aguas. En este orden de ideas, se consideró imperante el desarrollo de catalizadores soportados en substratos económicos tales como el PE y el PP, los cuales además presentan buena

resistencia mecánica, aceptable estabilidad térmica y química, son abundantes y pueden ser funcionalizados de tal manera que se conviertan en matrices receptoras de Fe u óxidos de hierro.

6.2.1. Eficiencia fotocatalítica de las películas de PE

La Figura 10 muestra la evolución de (i) resorcinol, (ii) COD y (iii) Fe en solución durante experimentos fotocatalíticos usando PE_{Imp} , $PE_{Ti\ H-F}$ y PE_{F-F} . En la Figura 10i se observa que el resorcinol fue resistente a la fotólisis en presencia de H_2O_2 (línea d). La degradación de resorcinol mediada por las láminas PE_{Imp} y $PE_{Ti\ H-F}$ (líneas a y b, respectivamente) en presencia de H_2O_2 fue lenta, alcanzando solamente ca. 20% en 40 min de irradiación y la mineralización fue despreciable, incluso después de 100 min de fototratamiento (Figura 10ii líneas a y b). Bajas concentraciones de Fe disuelto ($< 0,2$ mg/L) fueron detectadas (Figura 10iii líneas a y b) en las catálisis con estos materiales. En contraste, la película PE_{F-F} mostró la más alta velocidad de fotodegradación induciendo a la total desaparición del resorcinol en 40 min (Figura 10i línea c) y 50% de mineralización en 60 min (Figura 10ii línea c), sin embargo no se observó más mineralización hasta 100 min de tratamiento. Este hecho refleja la generación de intermediarios altamente oxidados, los cuales son más resistentes a

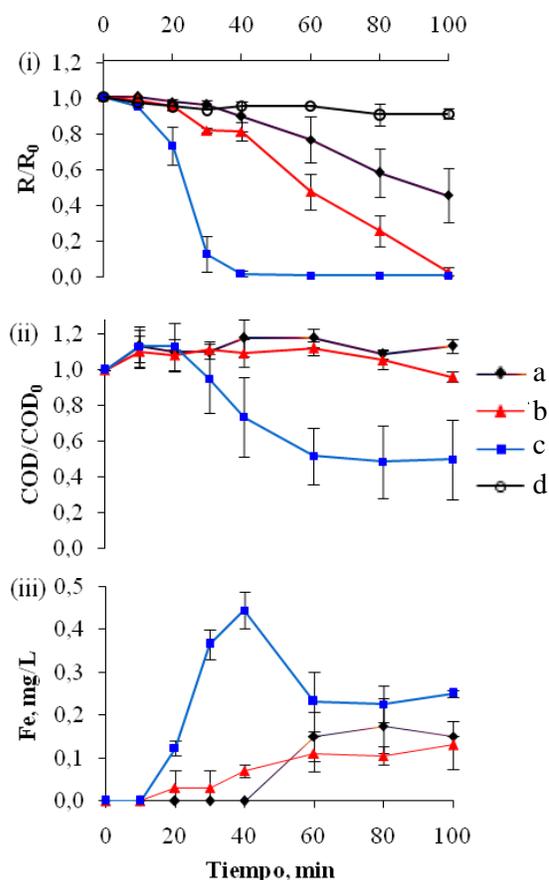


Figura 10. Concentraciones normalizadas de resorcinol (i), COD (ii) y concentración de Fe en solución (iii), durante la fotodegradación de resorcinol con H_2O_2 : (a) PE_{Imp} , (b) $PE_{Ti\ H-F}$, (c) PE_{F-F} y (d) sin catalizador

la degradación bajo estas condiciones operacionales y son los responsables del COD residual. El Fe en solución se incrementó durante los primeros 40 min hasta aproximadamente 0,4 mg/L y luego decreció hasta 0,2 mg/L (Figura 10iii línea c). Notoriamente se observa que la lámina PE_{F-F} fue el mejor material capaz de degradar resorcinol, aunque también fue la que más Fe lixivió, en comparación con los otros polímeros. De nuevo se pone en evidencia que el factor principal de este proceso de degradación puede ser la catálisis homogénea.

6.2.2. Comparación de la eficiencia catalítica de los diferentes soportes poliméricos

Con el fin de establecer si el tipo de material polimérico ejerce alguna influencia en la actividad fotocatalítica, cuatro diferentes polímeros fueron sometidos al proceso de funcionalización/Fe-deposición mediante foto-Fenton y se ensayaron en la degradación foto-asistida de resorcinol. La Figura 11 muestra la evolución de (i) resorcinol, (ii) COD y (iii) Fe en solución durante experimentos fotocatalíticos utilizando PE_{F-F}, PP_{F-F}, PA_{F-F} y PS_{F-F} en presencia de 40 mg/L de H₂O₂. Durante los primeros 10 min de tratamiento la degradación del resorcinol (Figura 11i) pudo ocasionarse principalmente en fase heterogénea, ya que la lixiviación del Fe desde los polímeros fue baja (Figura 11iii). Entre 10 y 20 min se observó una cantidad diferente de Fe lixiviado entre los sistemas con PE_{F-F}, PP_{F-F} y con PA_{F-F}, PS_{F-F}, sin embargo, la degradación del resorcinol no fue significativamente distinta para todos los polímeros.

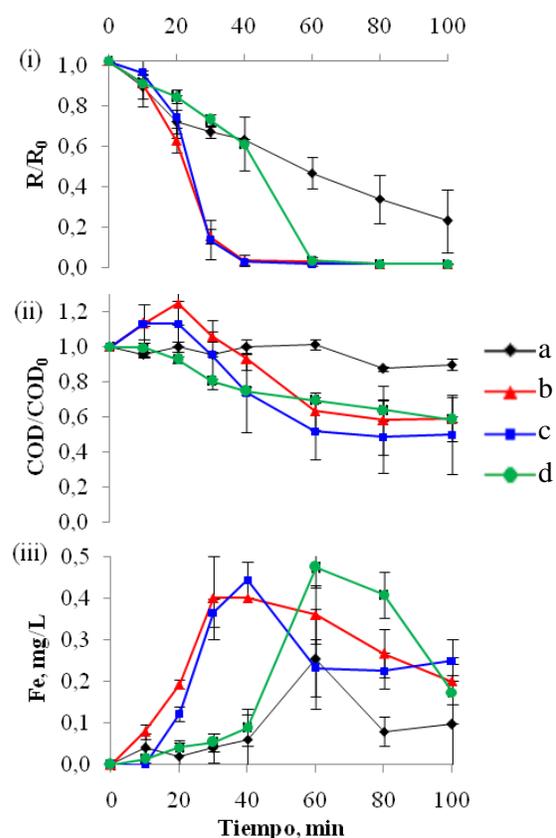


Figura 11. Concentraciones normalizadas de resorcinol (i), COD (ii) y concentración de Fe en solución (iii), durante la fotodegradación de resorcinol con H₂O₂: (a) PS_{F-F}, (b) PP_{F-F}, (c) PE_{F-F} y (d) PA_{F-F}

La Figura 11ii evidencia que el COD aumentó en los sistemas con PE_{F-F} y PP_{F-F} (líneas b y c, respectivamente) debido a la colateral corrosión de los materiales (Fe/polímero), lo que aportó compuestos orgánicos a la solución. La película PP_{F-F} mostró superior autodegradación que la película PE_{F-F} debido a su menor estabilidad química. En estas etapas preliminares las reacciones Fenton y foto-Fenton que se generan en las superficies poliméricas conducen a la degradación del resorcinol, siguiendo probablemente rutas similares a las que se describieron en la Sección 6.1 para los catalizadores basados en bentonita (reacciones 7–11). Entre 20 y 40 min se observó un aumento en la velocidad de conversión del resorcinol con las láminas PP_{F-F} y PE_{F-F} (Figura 11i, líneas b y c, respectivamente) y concomitantemente un incremento en la concentración de Fe disuelto (Figura 11iii, líneas b y c). Una situación similar para la película PA_{F-F} entre 40 y 60 min se muestra en las líneas d de las Figuras 11i y 11iii. Evidentemente existe una marcada correlación entre la degradación de resorcinol y la concentración de Fe en la solución, lo que indica que la actividad fotocatalítica de las diferentes láminas poliméricas depende principalmente de su capacidad para liberar formas solubles de Fe. La degradación de los soportes PP_{F-F} y PE_{F-F} indudablemente ocasiona más fácil liberación de especies de Fe superficiales, en comparación con los otros dos polímeros.

6.2.3. Actividad a largo plazo del catalizador PE_{F-F}

La estabilidad del catalizador PE_{F-F} se evaluó realizando una serie de experimentos de fotodegradación con la misma lámina. La Figura 12 muestra que este material degradó de manera eficiente el resorcinol en cuatro ciclos fotocatalíticos sucesivos, alcanzando la total conversión en aproximadamente 40 min. Durante dos corridas subsiguientes la velocidad de degradación decreció, provocando la eliminación total del resorcinol en 60 minutos. Estos resultados evidencian una reducción de ca. 32% en la velocidad de conversión del resorcinol, coincidiendo con el

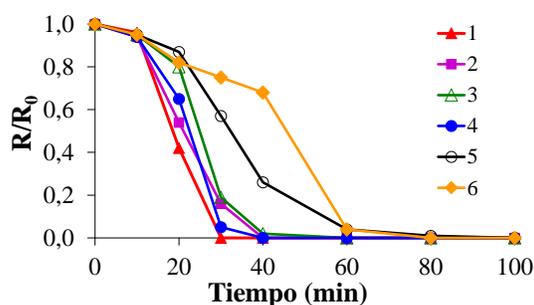


Figura 12. Repetitiva fotodegradación de resorcinol en presencia de H₂O₂ y PE_{p-F}

porcentaje de Fe perdido desde el material (35%) durante los cuatro primeros ciclos. Por lo tanto, el decaimiento de la actividad catalítica está manifiestamente ligado a la lixiviación del Fe desde la superficie del catalizador.

6.2.4. Funcionalización por foto-Fenton con simultánea Fe-deposición

Durante la preparación de los catalizadores, antes de realizar la inmovilización del Fe (u óxidos de Fe) sobre los polímeros, éstos se sometieron a procesos de funcionalización cuyo objetivo fue generar grupos oxigenados superficiales tales como carbonilo, carboxilo, peróxido, éster, *etc.*, que poseen la capacidad de interactuar en mayor o menor grado con iones metálicos, especialmente los de hierro. Es claro que algunos metales forman complejos muy estables con ligandos orgánicos, por ejemplo, las constantes sucesivas de formación de complejos de Fe^{3+} con el acetato y el oxalato son $K_1 = 10^{3.4}$, $K_2 = 10^{3.7}$, $K_3 = 10^{2.6}$ y $K_1 = 10^{7.5}$, $K_2 = 10^{7.0}$, $K_3 = 10^{5.4}$, respectivamente^[74].

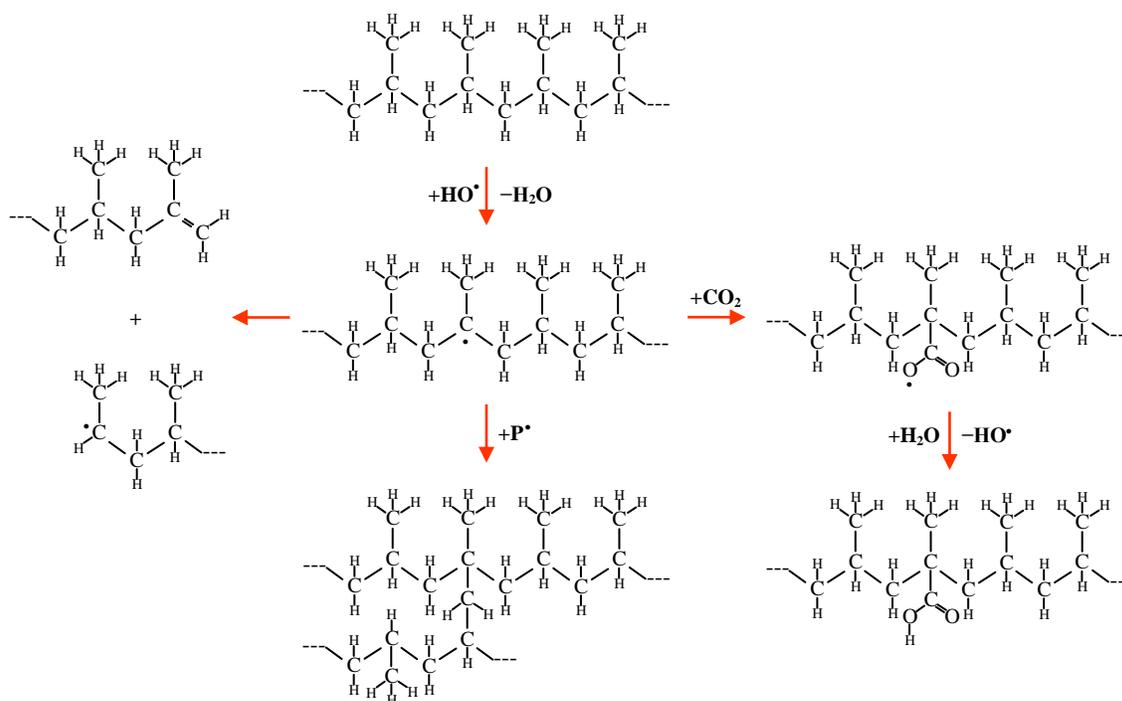


Figura 13. Mecanismos de degradación, entrecruzamiento y funcionalización del PP

Como se ilustra en la Figura 13, el PP puede sufrir un rompimiento homolítico por el ataque de especies altamente reactivas como el radical HO^\bullet . Una vez formado el radical polimérico (P^\bullet) procederán las etapas de propagación y terminación, las cuales conducen

al entrecruzamiento, degradación y funcionalización del polímero. Por ejemplo, se describe una posible etapa de terminación en la que dos cadenas poliméricas radicales reaccionan provocando el entrecruzamiento. Otra posibilidad es que haya una rotura en posición β del radical, formándose uno de cadena más corta y un alqueno. Una tercera opción es que el radical polimérico reaccione con HO^\bullet , O_2 , CO_2 , entre otros, conllevando a la formación de un grupo oxigenado.

Para el caso específico del método “c” (descrito en la Sección 5.5), la Figura 14 ilustra el proceso sugerido de funcionalización/Fe–deposición que dio origen a los materiales $\text{PE}_{\text{F-F}}$, $\text{PP}_{\text{F-F}}$, $\text{PA}_{\text{F-F}}$ y $\text{PS}_{\text{F-F}}$. El sistema Fenton bajo irradiación genera radicales HO^\bullet los cuales reaccionan con el polímero y conducen a la formación de grupos CO , COOH , COH , COC , COOC superficiales y a la eliminación de material carbonáceo en forma de ácidos de cadena corta y CO_2 . Esta hipótesis se fundamenta por la evidencia experimental observada, ya que el COD en el sistema se incrementó considerablemente (entre 1 y 10 mg C/L)

al final del procedimiento. Usando el proceso foto–Fenton, Fan y sus colaboradores funcionalizaron nanotubos de carbono con grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, los cuales fueron identificados por análisis espectral de infra–rojo con transformada de Fourier^[75]. El carácter nucleofílico de estos grupos, debido a los electrones libres que aportan los oxígenos, posibilita el enlace de iones de hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) presentes en la solución. Lo anterior fue confirmado por la notable disminución del Fe disuelto (ca. 50%) al final del procedimiento para los cuatro polímeros ensayados.

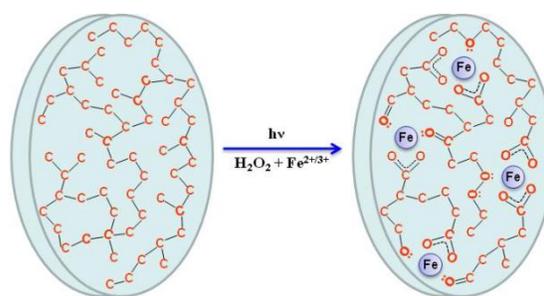


Figura 14. Ilustración del proceso de funcionalización/Fe–deposición superficial en PE a través de foto–Fenton (los hidrógenos no se muestran)

6.3. Lixiviación del Fe desde los catalizadores Fe/bentonita y Fe/polímero

Trabajando con diferentes contaminantes modelo y catalizadores, otros grupos^[39, 76-79] han observado tendencias similares de lixiviación de Fe como las que muestran las líneas c de las Figuras 6 y 7 para los catalizadores Fe/bentonita y la Figura 11iii para los catalizadores Fe/polímero.

Similar a lo que ocurrió en los sistemas con Fe/bentonita (Sección 6.1), durante los primeros 30 min de reacción los catalizadores Fe/polímero también ocasionaron la disminución del pH de la solución en una unidad, permaneciendo constante después. Esto se debe a la generación de productos ácidos de la degradación del resorcinol (reacción 11).

Panias et al.^[80] propusieron que el mecanismo de disolución del Fe desde óxidos involucra ácidos orgánicos alifáticos y el grupo de Zazo^[81] reportó la existencia de una correlación lineal entre la cantidad de ácido oxálico acumulado durante la oxidación de fenol con H₂O₂ y la lixiviación del Fe desde el catalizador (Fe/carbón activo). Esto explica el aumento gradual de la concentración de Fe disuelto en los sistemas con Fe/bentonita y Fe/polímero, teniendo en cuenta que los ácidos carboxílicos generados por la fotodegradación del resorcinol (ver reacción 11) pueden sufrir quimisorción en la interfase y formar complejos Fe(III)-carboxilato tal como se muestra en la reacción 12. Subsecuentemente estos complejos podrían experimentar reacciones de transferencia de carga, dando como resultado la oxidación de los ligandos y la reducción del Fe(III) (reacción 13).



Finalmente, la disolución de Fe(II) ocurre concomitantemente con la desorción de los productos de oxidación (p. o.) del ligando, como puede verse en la reacción 14. Por esta vía la disolución del Fe(II) es muy lenta, sin embargo, la iluminación del sistema incrementa la velocidad de la reacción 13 ya que los complejos Fe-ácidos carboxílicos son fotosensibles en el rango de longitudes de onda utilizado, favoreciendo la transferencia de carga ligando-metal^[80, 82, 83].



Por simplicidad se han representado en estas reacciones principalmente acuo-complejos, pero vale la pena mencionar que en las condiciones de pH a las que se desarrollaron las fotodegradaciones, especialmente en las primeras etapas, la concentración de iones hidróxido no fue despreciable ($[\text{HO}^-]_0 = 3,2 \text{ nM}$) ni tampoco lo fue la ionización de los ácidos carboxílicos generados, de esta manera es muy probable que HO^- , carboxilatos e incluso H_2O_2 , se encuentren quimisorbidos en la superficie de los catalizadores y hagan parte del complejo disuelto (reacción 14).

La concentración de Fe en solución alcanza un máximo (probablemente coincidiendo con la máxima producción de ácidos) y subsiguientemente disminuye debido a que el medio se acidifica, lo que desfavorece el equilibrio de quimisorción que se mostró en la reacción 12, y además, la degradación de los complejos $[\text{Fe(II)} - (\text{OOC} - \text{A})_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{6-x-y}]^{2-x-y}$ disueltos libera iones de Fe los cuales pueden oxidarse por reacción Fenton o con O_2 y retornar a la superficie del catalizador o precipitar en forma de coloide.

6.4. *¿Catálisis heterogénea u homogénea?*

Reiterativamente se discutió en las secciones precedentes el hecho de que las mayores eficiencias de conversión del resorcinol estaban invariablemente ligadas a un aumento en la concentración de Fe en solución y que por ende, las reacciones homogéneamente catalizadas podrían ser las principales promotoras de la degradación. Estos resultados plantean serios cuestionamientos a los que han obtenido ciertos investigadores en trabajos enmarcados dentro de los procesos Fenton o foto-Fenton en fase “heterogénea”, ya que algunos no realizan el seguimiento al Fe disuelto durante las degradaciones^[21, 42, 61, 84-86] y otros^[37, 43-46, 48, 50, 72] solamente reportan la concentración final de Fe, ignorando que ésta suele ser poco representativa teniendo en cuenta que la lixiviación muchas veces sigue los patrones descritos por los sistemas aquí estudiados, como se mencionó al inicio de la Sección 6.3. De otro lado, Flores y sus colaboradores^[36] evaluaron la lixiviación del Fe desde un catalizador basado en ceniza, mientras que el grupo de Amorim^[87] hizo lo propio para polvo residual de la industria siderúrgica, el cual fue utilizado para la degradación foto-asistida de un tinte. Desafortunadamente ninguno de estos experimentos incluyó el contaminante orgánico y como fue discutido en la sección inmediatamente anterior, los

productos de la degradación impactan de manera importante el grado de lixiviación del Fe y en consecuencia, las conclusiones reportadas por dichos investigadores, que hacen referencia a la estabilidad del catalizador y/o al aporte homogéneo merecen mayor soporte experimental.

Durante la degradación catalítica de un compuesto es difícil cuantificar de manera exacta el aporte que dan las reacciones en fase homogénea a la velocidad de conversión global, teniendo en cuenta que la extensión de Fe lixiviado, y consecuentemente su concentración en la solución, cambia en función del tiempo, además, en el caso de los procesos fotoasistidos las propiedades ópticas del sistema se modifican considerablemente dependiendo si se dan en fase homogénea o heterogénea.

Para evaluar la contribución homogénea del Fe lixiviado en la fotodegradación del resorcinol, se llevaron a cabo experimentos con Fe^{3+} disuelto a las concentraciones promedio que se obtuvieron en los sistemas con $\text{B}_{\text{H-F,S}}$, $\text{B}_{\text{H-F,P}}$, $\text{PE}_{\text{F-F}}$, $\text{PP}_{\text{F-F}}$, $\text{PA}_{\text{F-F}}$ y $\text{PS}_{\text{F-F}}$. La Figura 15 muestra que las velocidades de degradación y de mineralización del resorcinol

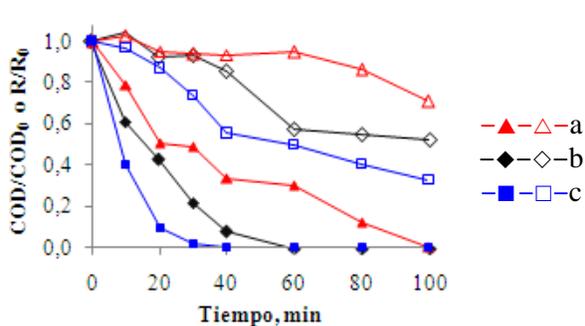


Figura 15. Concentraciones normalizadas de COD (símbolos vacíos) y resorcinol (símbolos llenos) durante la fotodegradación de resorcinol a pH_0 5,5 y catalizada por Fe^{3+} : (a) 0,1, (b) 0,2 y (c) 0,3 mg/L

alcanzadas por el proceso de oxidación homogénea ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, H_2O_2) fueron similares a las que se obtuvieron con los sistemas “heterogéneos” Fe/bentonita y Fe/polímero. Solamente el grado de pseudomineralización (58%) proporcionado por la arcilla suspendida ($\text{B}_{\text{H-F,S}}$) en

100 min de tratamiento, fue considerablemente diferente de la mineralización obtenida en el mismo tiempo por el sistema homogéneo (30%, línea $-\triangle-$ de la Figura 15). Lo anterior confirma la buena capacidad de adsorción de las partículas de bentonita hacia los subproductos oxidados, como se mencionó en la Sección 6.1. El grupo de Xu, que estudió la fotodegradación de un tinte orgánico acuoso catalizada con un material en suspensión (Fe soportado en bentonita), obtuvo similares resultados al evaluar el aporte homogéneo del Fe lixiviado. Es decir, la desaparición del tinte prácticamente fue la misma ya sea con el Fe en

solución (0,53 mg/L) o con el catalizador suspendido (ver Figura 16i) y hay una diferencia significativa entre el grado de mineralización obtenido con el sistema homogéneo y la pseudomineralización que arrojó el de la arcilla cargada con Fe (Figura 16ii)^[88]. Sin embargo, los autores concluyen que la mineralización del tinte por el proceso foto-Fenton “heterogéneo” es mucho más rápida que por el homogéneo, y en consecuencia la contribución del primero es mayor hacia la oxidación del tinte, todo esto a pesar de que la Figura 16ii muestra prácticamente un paralelismo entre las líneas a y b después de 20 min de fotodegradación. Además, en dicha figura puede observarse inequívocamente cómo los sistemas en los cuales está ausente el catalizador suspendido (líneas b, c y g) muestran tendencias suaves de mineralización, mientras que las de todos los sistemas en los que se tiene el catalizador sólido (líneas a, d, e y f) existe una abrupta caída en la “mineralización” durante los primeros 20 min que evidentemente está asociada a fenómenos de adsorción.

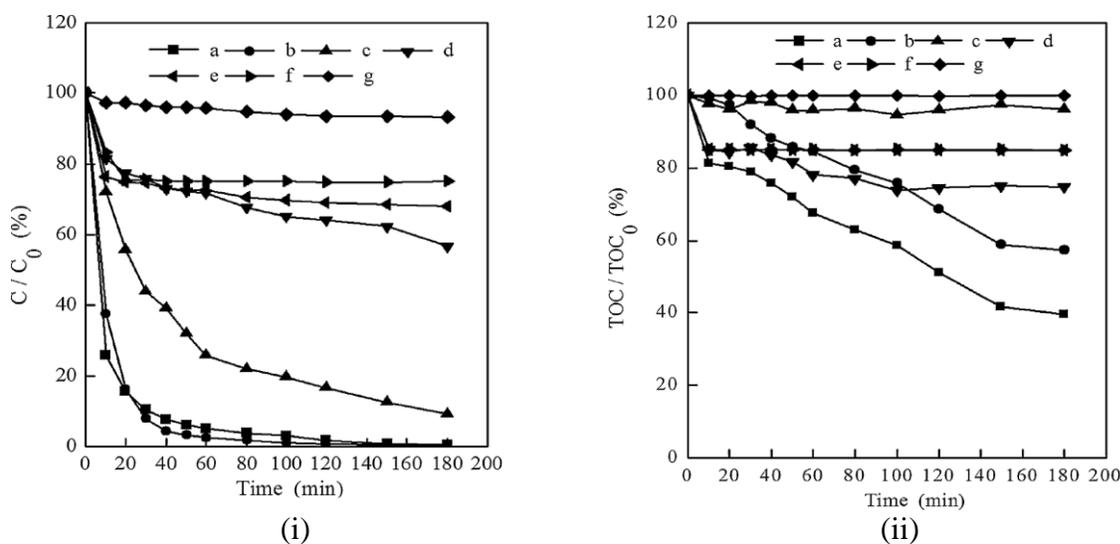


Figura 16. Desaparición del tinte (i) y Mineralización (ii) a pH 4.

- (a) H-Fe-Al-B/H₂O₂/UV (foto-Fenton heterogéneo); (b) Fe³⁺/H₂O₂/UV (foto-Fenton homogéneo);
(c) UV/H₂O₂; (d) H-Fe-Al-B/H₂O₂; (e) H-Fe-Al-B/UV; (f) H-Fe-Al-B; (g) UV.

Cuando haya lugar, H₂O₂ a 13 mM. Reimpreso de [88] con permiso de Elsevier. Copyright (2013), ver anexo

No cabe duda que los procesos hetero/homogéneos aquí estudiados son tan eficientes como los homogéneos, y podría pensarse que los primeros son ventajosos porque: a) los catalizadores son re-utilizables durante varios ciclos de fotodegradación (Secciones 6.1.1 y 6.2.3) y b) la concentración de Fe en la solución al final del tratamiento es considerablemente baja, incluso, comparada con lo obtenido típicamente con otros tipos de

catalizadores (2–14 mg/L)^[37, 39, 41, 76, 77, 79, 81]. Sin embargo, los costos y las enormes cantidades de sales de Fe utilizadas generalmente en la fabricación de estos materiales hacen que sea mucho más práctico realizar el proceso homogéneo con bajas concentraciones de Fe.

6.5. Evaluación de un substrato orgánico natural como soporte catalítico de Fe

Pocas investigaciones se han encaminado hacia la fijación de Fe en materiales orgánicos naturales con el fin de utilizarlos en catálisis tipo foto-Fenton, a pesar de que las características estructurales y químicas de algunos de ellos parecen una buena alternativa en la inmovilización de metales.

La corteza del fruto de *Crescentia cujete* L (totumo) es rígida cuando está seca y se conforma principalmente por lignina y celulosa (ver Figura 17). La lignina es un polímero natural amorfo de estructura tridimensional, caracterizada por ser un complejo aromático, insoluble en ácidos y resistente al ataque de microorganismos y la celulosa es un polisacárido de baja toxicidad. Ambas poseen una funcionalidad polihidroxilo y una estereoquímica muy adecuada para la coordinación de metales, especialmente Fe.

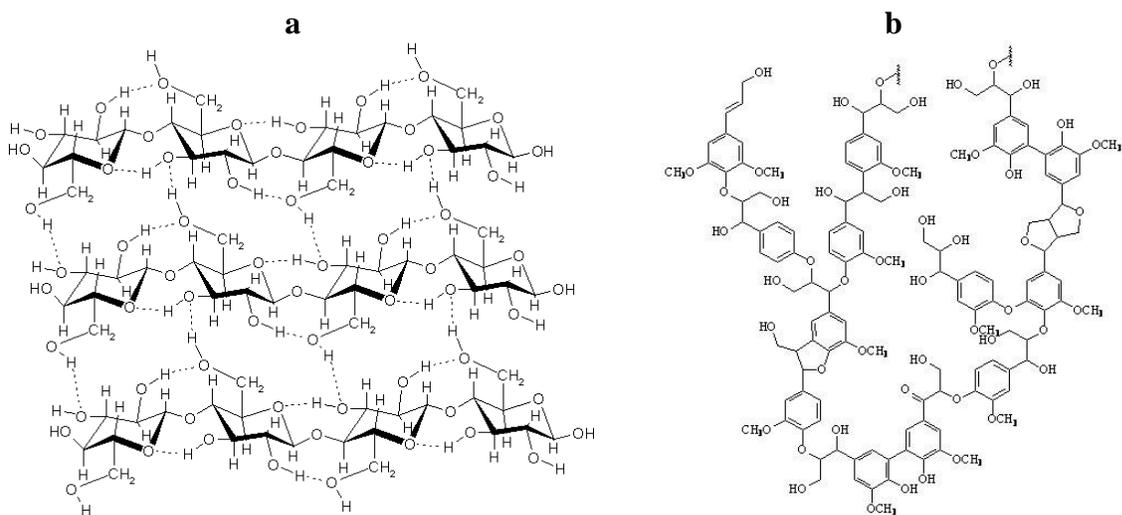


Figura 17. Estructura de la celulosa (a) y de la lignina (b)

Inicialmente se buscó generar más grupos oxigenados superficiales en la totuma, de tal manera que se favoreciera la posterior coordinación del Fe y/o de sus óxidos. Por esta razón, los materiales se sometieron al proceso foto-Fenton (método descrito en la Sección

5.5), después de haberles eliminado físicamente las impurezas y de suavizar su superficie con la lija.

La Figura 18a evidencia el cambio de color suscitado cuando el polímero natural se somete al procedimiento de hidrólisis forzada. Las pruebas de estabilidad del catalizador T_{H-F} se realizaron sometiéndolo a una serie de oxidaciones con H_2O_2 y luz UV-A, los resultados se muestran en la Figura 18b. Como era de esperarse, el catalizador se degradó durante todos los experimentos (columnas azules) liberando a la solución material carbonáceo y la magnitud del COD fue casi constante (ca. 19 mg/L). De otro lado, las columnas rojas muestran que en la primera prueba se midieron aproximadamente 2 mg Fe/L y gradualmente se fue lixiviando menos hasta que en el quinto experimento no se detectó en la solución. Este Fe lixiviado correspondió al que se encontraba más débilmente ligado a la superficie y fue necesario discriminarlo para poder evaluar la foto-actividad del material frente a la degradación del resorcinol. Bajo estas condiciones oxidantes también fue sometida una lámina virgen, para la cual se observó en la primera prueba cerca de 50 mg/L de COD (columnas verdes), pero en los experimentos subsecuentes esta lámina liberó considerablemente menos material carbonáceo en comparación con T_{H-F} . Esto resulta razonable teniendo en cuenta que este último material se debilitó por el relativamente drástico proceso de hidrólisis forzada.

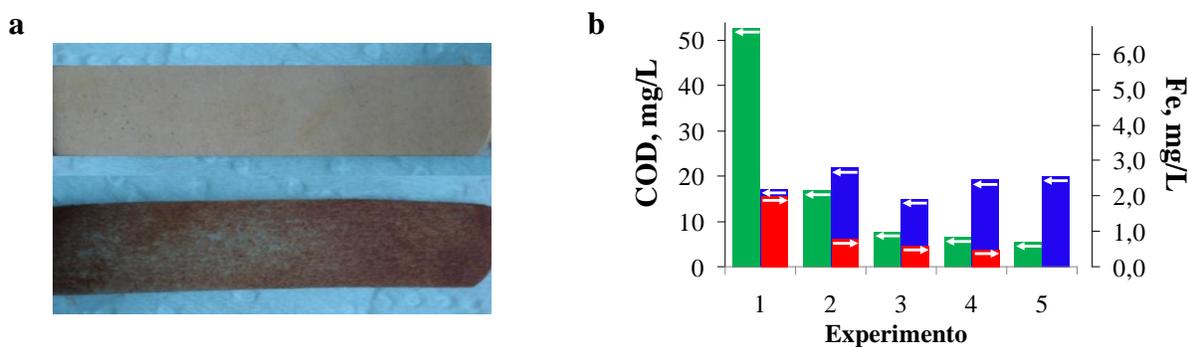


Figura 18. (a) Imágenes de la totuma antes y después de la hidrólisis forzada. (b) COD y concentración de Fe disuelto después de irradiar (1 h) 20 mL de H_2O_2 (350 mg/L) en presencia de T_{H-F} (azul y rojo) y totuma virgen (verde)

Con los materiales anteriores se pretendió realizar la oxidación foto-asistida de resorcinol con H_2O_2 . En el primer experimento, el cual duró media hora, no se observó una disminución del COD (Figura 19), por ello se cuadruplicó el tiempo de irradiación

(experimentos 2 y 3) pero muy poca mineralización se alcanzó con T_{H-F} , sin embargo se halló en solución cerca de 1,2 mg/L de Fe. Los experimentos subsiguientes se hicieron a 4,0 h y en el último se obtuvieron concentraciones de Fe y COD de 2,2 y 36 mg/L, respectivamente.

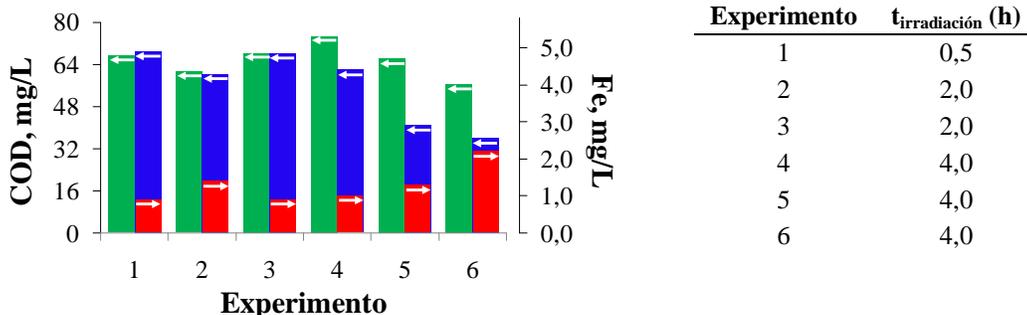


Figura 19. COD y concentración de Fe disuelto después de irradiar 20 mL de una mezcla de resorcinol ($COD_0 = 65,5$ mg/L) y H_2O_2 (350 mg/L) en presencia de T_{H-F} (azul y rojo) y totuma virgen (verde)

Las columnas verdes de la Figura 19 muestran que la acción del H_2O_2 sobre la degradación del material orgánico (resorcinol + totuma virgen) fue prácticamente despreciable y por ende, el hecho de observar disminución considerable de COD en presencia de T_{H-F} solo durante periodos largos, es una evidencia sólida de que el catalizador aporta carbono a la fase acuosa debido a su corrosión. Además, pueden observarse dos fenómenos interdependientes: 1) a mayor corrosión del soporte, mayor liberación del Fe a la solución y 2) a mayor Fe disuelto, más HO^\bullet en fase homogénea y mayor generación de subproductos ácidos que acomplejarán al Fe soportado facilitando su lixiviación.

Las degradaciones realizadas con T_{H-F} pueden conducir a conclusiones inexactas porque sólo una porción de la solución problema se halla en contacto con la superficie activa del catalizador y justamente el proceso que sucede en esa interfase es al que se quiere dar seguimiento. Además, las otras caras de la lámina proporcionan una importante fuente de carbono a la solución y es necesario que sean discriminadas. Por estas razones se buscó que el mismo soporte catalítico actuara como foto-reactor (ver Figura 20a), similar a los de tipo Fe/polímero mostrados en la Figura 3. Estos sistemas completamente iluminados y sin compartimientos oscuros (como tubos de recirculación) limitan los errores asociados a las reacciones Fenton parásitas que se generan por Fe (o sus óxidos) involuntariamente adherido a partes no iluminadas y/o a las paredes del reactor, como sí ocurre en otros

sistemas. Además, se logra monitorear el Fe sin ambigüedad, ya que se garantiza que la solución problema está todo el tiempo en contacto sólo con la superficie catalítica.

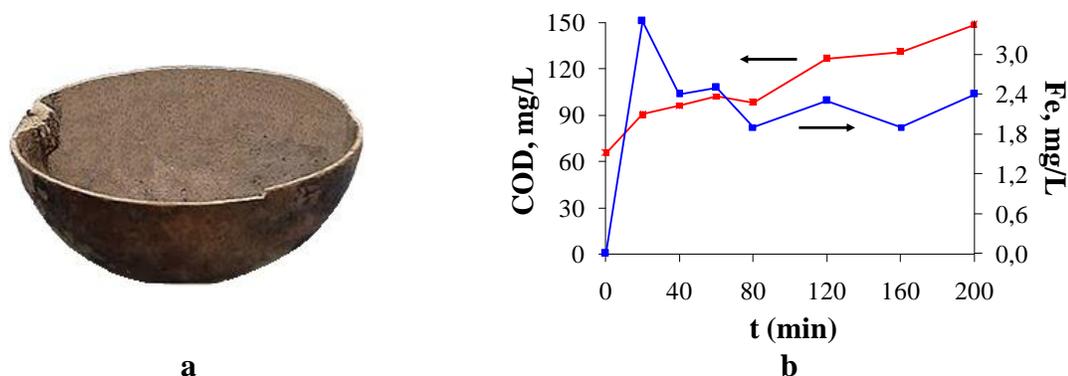


Figura 20. (a) Semicorteza de totuma usada como soporte catalítico-reactor. (b) Evolución pseudocontinua del COD y del Fe durante la fotodegradación de resorcinol ($\text{COD}_0 = 65,5 \text{ mg/L}$) con H_2O_2 (350 mg/L) en el catalizador-reactor mostrado en (a)

La Figura 20b evidencia cómo el soporte sufrió una potente autodegradación durante la oxidación foto-asistida del resorcinol con H_2O_2 . A los 20 min ya estaba en solución una cantidad importante de Fe, el cual posiblemente se separó del sólido ayudado por la coordinación con los ácidos que se generaron durante la degradación tanto del resorcinol como del soporte. Posteriormente se observó una concentración de Fe aproximadamente constante pero el COD se incrementó considerablemente hasta alcanzar 150 mg/L en el experimento de 200 min. Una mayor superficie catalítica condujo a una mayor fuente de carbono. Estos resultados ponen de manifiesto la imposibilidad de postular este tipo de polímeros naturales como substratos catalíticos para un sistema tipo Fenton, por lo menos en solución acuosa.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- La hidrólisis forzada que se realizó sobre la placa de bentonita–arena produjo un material que tuvo buena eficiencia en la oxidación del resorcinol, sin embargo ésta disminuyó debido a la lixiviación del Fe y al posible envenenamiento del catalizador.
- En el PE, el proceso de funcionalización/Fe–deposición mediante foto–Fenton originó el material más foto–activo, sin embargo la eficiencia decreció notablemente en el quinto experimento de oxidación, lo que se atribuye a la pérdida del Fe desde la superficie del soporte.
- La foto–actividad de los polímeros sintéticos ensayados está supeditada a la capacidad intrínseca de estos materiales para liberar formas solubles de Fe. La mayor corrosión de PP_{F-F} y PE_{F-F} ocasionó más fácil lixiviación de especies de Fe superficiales.
- Según las tendencias de lixiviación del catalizador desde los sustratos inorgánicos u orgánicos, la máxima concentración de Fe coincide con la máxima producción de ácidos alifáticos durante la oxidación del resorcinol.
- La acción de la catálisis heterogénea desarrollada en los sistemas aquí estudiados se limita a las primeras etapas de la degradación del resorcinol, ya que la lixiviación del Fe desde los soportes conlleva a que las reacciones catalizadas homogéneamente sean las que predominen en el proceso, eclipsando el aporte de las reacciones producidas en las interfases.
- La corteza de la totuma no es un soporte adecuado para la catálisis por foto–Fenton de la degradación de resorcinol en agua, debido a que su corrosión aporta considerables cantidades de Fe y carbono a la solución.
- En lo sucesivo, los estudios enmarcados en la preparación de catalizadores Fenton heterogéneos, deben hacerse caracterizando de manera objetiva el aporte real de la catálisis que realiza el Fe lixiviado durante los procesos. Los catalizadores obtenidos en esta investigación, a pesar de que pueden ser eficientes en la degradación de materia orgánica en

solución acuosa y que liberan poco Fe, son poco aplicables ya que su valor económico se eleva por el consumo de energía y de reactivos usados en su preparación.

- Bajas concentraciones de Fe ($< 0,5$ mg/L) son suficientes para degradar MO en aguas mediante el proceso foto-Fenton a pH's moderados. En consecuencia es recomendable estudiar sistemas bajo estas condiciones con el fin de aplicarlos en la descontaminación (incluso desinfección) de fuentes de agua naturales, adicionando H_2O_2 y usando luz solar.

8. REFERENCIAS

- 1 Nebel B.J. Wrigth R.T. Ciencias ambientales. Ecología y desarrollo sostenible. 6ª ed. Prentice Hall. México, **1999**. 264.
- 2 Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Estadísticas sector agropecuario. Bogotá D.C., **2007**.
- 3 Solsona F. Méndez J.P. Water disinfection. CEPIS, OPS. Lima, **2003**. 2–3.
- 4 <http://www.dane.gov.co>. Actualización Julio 17 de **2007**.
- 5 www.extension.usu.edu/waterquality. Utah State University. Water Quality Toolbox. **2005**.
- 6 Daniels B. Mesner N. Drinking Water Treatment Systems. NR/WQ/2005–24, Utah State University Water Quality Extension, Utah State University. **2005**.
- 7 Tecnologías para abastecimiento de agua en poblaciones dispersas. Unidad de Apoyo Técnico para el Saneamiento Básico del Área Rural. CEPIS, OPS. Lima, **2005**. 28–41.
- 8 Giordano G. Perathoner S. Centi G. De Rosa S. Granato T. Katovic A. Siciliano A. Tagarelli A. Tripicchio F. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu–zeolite and Cu–pillared clay catalysts. *Catal. Today*. **2007**. 124, 240–246.
- 9 Al Momani F.A. Shawaqfeh A.T. Shawaqfeh M.S. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Sol. Energy*. **2007**. 81, 1213–1218.
- 10 Khadhraoui M. Trabelsi H. Ksibi M. Bouguerra S. Elleuch B. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.* **2009**. 161, 974–981.
- 11 Pandiyan T. Martínez O. Orozco J. Burillo G. Martínez–Carrillo M.A. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *J. Photoch. Photobio. A*. **2002**. 146, 149–155.
- 12 Bittkau A. Geyer R. Bhatt M. Schlosser D. Enhancement of the biodegradability of aromatic groundwater contaminants. *Toxicology*. **2004**. 205, 201–210.
- 13 de Morais J.L. Zamora P.P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* **2005**. 123, 181–186.
- 14 Schrank S.G. José H.J. Moreira R.F.P.M. Schröder H.Fr. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*. **2005**. 60, 644–655.
- 15 Ahmed B. Limem E. Abdel–Wahab A. Nasr B. Photo–Fenton Treatment of Actual Agro–Industrial Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**. 50, 6673–6680.
- 16 Kwan C.Y. Chu W. A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4–dichlorophenoxyacetic acid by oxalate–mediated photooxidation. *Water Resour.* **2004**. 38, 4213–4221.

- 17 Farré M.J. Franch M.I. Malato S. Ayllón J.A. Peral J. Doménech X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*. **2005**. 58, 1127–1133.
- 18 Bavcon Kralj M. Trebše P. Franko M. Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation. *TrAC–Trends Anal. Chem.* **2007**. 26, 1020–1031.
- 19 Pignatello J. Dark and photoassisted iron(3+)–catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **1992**. 26, 944–951.
- 20 Pignatello J. Liu D. Huston P. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.* **1999**. 33, 1832–1839.
- 21 Li Y.C. Bachas L.G. Bhattacharyya D. Selected Chloro–Organic Detoxifications by Polychelate (Poly(acrylic acid)) and Citrate–Based Fenton Reaction at Neutral pH Environment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**. 46, 7984–7992.
- 22 Ghaly Montaser Y. Härtel G. Haseneder R. Integrated coupled systems as biodegradability enhancement of textile wastewater by photo–fenton process. *Afinidad*. **2009**. 66, 420–428.
- 23 Mendoza–Marín C. Osorio P. Benítez N. Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo–Fenton and biological treatments. *J. Hazard. Mater.* **2010**. 177, 851–855.
- 24 Poulain L. Mailhot G. Wong–Wah–Chung P. Bolte M. Photodegradation of chlortoluron sensitised by iron(III) aquacomplexes. *J. Photoch. Photobio. A*. **2003**. 159, 81–88.
- 25 Měšťánková H. Mailhot G. Pilichowski J.F. Krýsa J. Jirkovský J. Bolte M. Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution. *Chemosphere*. **2004**. 57, 1307–1315.
- 26 Rincón A. Pulgarin C. Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catal. Today*. **2007**. 124, 204–214.
- 27 Prato–Garcia D. Buitrón G. Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes. *Water Sci. Technol.* **2009**. 59, 965–972.
- 28 Durán A. Monteagudo J.M. San Martín I. Aguirre M. Decontamination of industrial cyanide–containing water in a solar CPC pilot plant. *Sol. Energy*. **2010**. 84, 1193–1200.
- 29 Navarro S. Fenoll J. Vela N. Ruiz E. Navarro G. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo–Fenton treatment. *Chem. Eng. J.* **2011**. 167, 42–49.
- 30 Almeida L.C. Garcia–Segura S. Bocchi N. Brillas E. Solar photoelectro–Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air–diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Appl. Catal. B–Environ.* **2011**. 103, 21–30.
- 31 Centi G. Perathoner S. Torre T. Verduna M.G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton–type catalysts. *Catal. Today*. **2000**. 55, 61–69.

- 32 Parra S. Henao L. Mielczarski E. Mielczarski J. Albers P. Suvorova E. Guindet J. Kiwi J. Synthesis, Testing, and Characterization of a Novel Nafion Membrane with Superior Performance in Photoassisted Immobilized Fenton Catalysis. *Langmuir*. **2004**. 20, 5621–5629.
- 33 Stasinakis A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—A mini review. *Global Nest J*. **2008**.10, 376–385.
- 34 Bauer R. Fallmann H. The Photo–Fenton Oxidation—A cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermediat*. **1997**. 23, 341–354.
- 35 Suh J. Kim K.Y. An Immobilized Fenton Catalyt. *B. Kor. Chem. Soc*. **1980**. 1, 113–114.
- 36 Flores Y. Flores R. Alvarez Gallegos A. Heterogeneous catalysis in the Fenton–type system reactive black 5/H₂O₂. *J. Mol. Catal. A–Chem*. **2008**. 281, 184–191.
- 37 Najjar W. Azabou S. Sayadi S. Ghorbel A. Screening of Fe–BEA catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of crude olive mill wastewater under mild conditions. *Appl. Catal. B–Environ*. **2009**. 88, 299–304.
- 38 Li J. Ai Z. Zhang L. Design of a neutral electro–Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater*. **2009**. 164, 18–25.
- 39 Feng J. Hu X. Yue P.L. Qiao S. Photo Fenton degradation of high concentration Orange II (2 mM) using catalysts containing Fe: A comparative study. *Sep. Purif. Technol*. **2009**. 67, 213–217.
- 40 Hanna K. Kone T. Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton–like oxidation. *Catal. Commun*. **2008**. 9, 955–959.
- 41 Huang C.P. Huang Y.H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. *Appl. Catal. A–Gen*. **2008**. 346, 140–148.
- 42 Muthuvel I. Swaminathan M. Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. **2008**. 92, 857–863.
- 43 Shin S. Yoon H. Jang J. Polymer–encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catal. Commun*. **2008**. 10, 178–182.
- 44 Cheng M.M. Ma W.H. Li J. Huang Y.P. Zhao J.C. Visible–Light–Assisted Degradation of Dye Pollutants over Fe(III)–Loaded Resin in the Presence of H₂O₂ at Neutral pH Values. *Environ. Sci. Technol*. **2004**. 38, 1569–1575.
- 45 Liu X. Tang R. He Q. Liao X. Shi B. Fe(III)–Immobilized Collagen Fiber: A Renewable Heterogeneous Catalyst for the Photoassisted Decomposition of Orange II. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2009**. 48, 1458–1463.
- 46 Tao X. Su J. Wang L. Chen J.F. A new heterogeneous catalytic system for wastewater treatment: Fe–immobilized polyelectrolyte microshells for accumulation and visible light–assisted photooxidative degradation of dye pollutants. *J. Mol. Catal. A–Chem*. **2008**. 280, 186–193.
- 47 Ramirez J.H. Maldonado F.J. Pérez A.F. Moreno C. Costa C.A. Madeira L.M. Azo-dye Orange II

- degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Appl. Catal. B–Environ.* **2007**. 75, 312–323.
- 48 Miao Z. Tao S. Wang Y. Yu Y. Meng C. An Y. Hierarchically porous silica as an efficient catalyst carrier for high performance vis-light assisted Fenton degradation. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**. 176, 178–185.
- 49 Liu T. You H. Photoassisted Fenton-like degradation of polyacrylamide aqueous solutions using iron oxide/TiO₂/Al₂O₃ heterogeneous catalysts. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2013**. 109, 233–246.
- 50 Soon A.N. Hameed B.H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. A–Gen.* **2013**. 450, 96–105.
- 51 Skoularikis N.D. Coughlin R.W. Catalytic performance of iron (III) and chromium (III) exchanged pillared clays. *Appl. Catal.* **1988**. 39, 61–76.
- 52 Mazille F. Schoettl T. Pulgarin C. Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1. Effect of preparation parameters on photo-catalytic degradation of organic pollutant at neutral pH. *Appl. Catal. B–Environ.* **2009**. 89, 635–644.
- 53 Hahn S. Kielhorn J. Koppenhöfer J. Wibbertmann A. Mangelsdorf I. Resorcinol. Concise International Chemical Assessment. Document 71. World Health Organization. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, Germany, **2006**. pp. 72.
- 54 Buxton G.V. Greenstock C. Hellmann W.P. Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1988**. 17, 513–886.
- 55 Navalon S. Alvaro M. Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B–Environ.* **2010**. 99, 1–26.
- 56 Zhang G. Gao Y. Zhang Y. Guo Y. Fe₂O₃-Pillared Rectorite as an Efficient and Stable Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Photodegradation of Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **2010**. 44, 6384–6389.
- 57 Ramirez J.H. Vicente M.A. Madeira L.M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. B–Environ.* **2010**. 98, 10–26.
- 58 Sanabria N. Molina R. Moreno S. Development of Pillared Clays for Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Phenol and Its Application in the Posttreatment of Coffee Wastewater. *Int. J. Photoenergy.* **2012**. 2012, 1–17.
- 59 Garrido–Ramírez E.G. Theng B.K.G. Mora M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Appl. Clay Sci.* **2010**. 47, 182–192.
- 60 Li Y. Lu Y. Zhu X. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *J. Hazard. Mater.* **2006**. 132, 196–201.

- 61 Gao Y. Gan H. Zhang G. Guo Y. Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst. *Chem. Eng. J.* **2013.** 217, 221–230.
- 62 Sum O.S.N. Feng J. Hu X. Yue P.L. Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1. *Chem. Eng. Sci.* **2004.** 59, 5269–5275.
- 63 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. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B–Environ.* **2007.** 71, 44–56.
- 64 Beydoun D. Amal R. Low G. McEvoy S. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide. *J. Mol. Catal. A–Chem.* **2002.** 180, 193–200.
- 65 Du W. Xu Y. Wang Y. Photoinduced degradation of orange II on different iron (hydr)oxides in aqueous suspension: rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride. *Langmuir.* **2008.** 24, 175–181.
- 66 Kwan W.P. Voelker B.M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ. Sci. Technol.* **2003.** 37, 1150–1158.
- 67 Roots R. Okada S. Estimation of life times and diffusion distances of radicals involved in X-ray-induced DNA strand breaks or killing of mammalian cells. *Radiat. Res.* **1975.** 64, 306–320.
- 68 Yuranova T. Enea O. Mielczarski E. Mielczarski J. Albers P. Kiwi J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Appl. Catal. B–Environ.* **2004.** 49, 39–50.
- 69 Gu B. Mehlhorn T.L. Liang L. McCarthy J.F. Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1996.** 60, 1943–1950.
- 70 Kang S. Xing B. Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by in situ ATR–FTIR and ex situ DRIFT. *Langmuir.* 2007. 23, 7024–7031.
- 71 Fernandez J. Nadtochenko V. Enea O. Bozzi A. Yuranova T. Kiwi J. Testing and performance of immobilized Fenton photoreactions via membranes, mats and modified copolymers. *Int. J. Photoenergy.* **2003.** 5, 107–113.
- 72 Parra S. Nadtochenko V. Albers P. Kiwi J. Discoloration of Azo–Dyes at Biocompatible pH–Values through an Fe–Histidine Complex Immobilized on Nafion via Fenton–like Processes. *J. Phys. Chem. B.* **2004.** 108, 4439–4448.
- 73 Duarte F. Maldonado–Hódar F.J. Pérez–Cadenas A.F. Madeira L.M. Fenton–like degradation of azo–dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Appl. Catal. B–Environ.* **2009.** 85, 139–147.
- 74 Harris D.C. *Quantitative Chemical Analysis.* 5^a ed. W. H. Freeman y Cia. Nueva York, **1998.** Apéndice I.
- 75 Fan C.L. Li W. Li X. Zhao S. Zhang L. Mo Y.J. Cheng R.M. Efficient photo–assisted Fenton oxidation treatment of multi–walled carbon nanotubes. *Chin. Sci. Bull.* **2007.** 52, 2054–2062.

- 76 Bozzi A. Yuranova T. Mielczarski J. Lopez A. Kiwi J. Abatement of oxalates catalyzed by Fe–silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo–Fenton reactions. *Chem. Commun.* **2002**. 2202–2203.
- 77 Feng J. Hu X. Yue P.L. Zhu H.Y. Lu G.Q. Degradation of Azo–dye Orange II by a Photo–assisted Fenton Reaction Using a Novel Composite of Iron Oxide and Silicate Nanoparticles as a Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**. 42, 2058–2066.
- 78 Bobu M. Yediler A. Siminiceanu I. Schulte–Hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl. Catal. B–Environ.* **2008**. 83, 15–23.
- 79 Huang C.P. Huang Y.H. Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H₂O₂ for the mineralization of phenol in a batch photo–fluidized bed reactor. *Appl. Catal. A–Gen.* **2009**. 357, 135–141.
- 80 Pnias D. Taxiarchou M. Paspaliaris I. Kontopoulos A. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy.* **1996**. 42, 257–265.
- 81 Zazo J.A. Casas J.A. Mohedano A.F. Rodríguez J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal. B–Environ.* **2006**. 65, 261–268.
- 82 Waite T.D. Morel F.M.M. Photoreductive Dissolution of Colloidal Iron Oxide: Effect of Citrate. *J. Colloid. Interface Sci.* **1984**. 102, 121–137.
- 83 Borer P. Hug S.J. Sulzberger B. Kraemer S.M. Kretzschmar R. Photolysis of Citrate on the Surface of Lepidocrocite: An in situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C.* **2007**. 111, 10560–10569.
- 84 Huang Y.H. Su C.C. Yang Y.P. Lu M.C. Degradation of Aniline Catalyzed by Heterogeneous Fenton-Like Reaction Using Iron Oxide/SiO₂. *Environ. Prog. Sust. Energ.* **2013**. 32, 187-192.
- 85 Castro C.S. Guerreiro M.C. Gonçalves M. Oliveira L.C.A. Anastácio A.S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *J. Hazard. Mater.* **2009**. 164, 609–614.
- 86 Ganesan R. Thanasekaran K. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel Scrap/H₂O₂. *Clean–Soil, Air, Water.* **2013**. 41, 267–274.
- 87 Amorim C.C. Leao M.M.D. Moreira R.F.P.M. Fabris J.D. Henriques A.B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chem. Eng. J.* **2013**. 224, 59–66.
- 88 Xu T. Liu Y. Ge F. Liu L. Ouyang Y. Application of response surface methodology for optimization of azocarmine B removal by heterogeneous photo-Fenton process using hydroxy-iron-aluminum pillared bentonite. *Appl. Surf. Sci.* **2013**. 280, 926–932.

ANEXO

15/08/13

Rightslink Printable License

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 15, 2013

This is a License Agreement between Universidad del Valle ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Universidad del Valle
Customer address	Calle 13 # 100-00 Dpto. de Química Cali, CO 760032
License number	3210460572183
License date	Aug 15, 2013
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Applied Surface Science
Licensed content title	Application of response surface methodology for optimization of azocarmine B removal by heterogeneous photo-Fenton process using hydroxy-iron-aluminum pillared bentonite
Licensed content author	Tianyuan Xu, Yun Liu, Fei Ge, Lin Liu, Yuting Ouyang
Licensed content date	1 September 2013
Licensed content volume number	280
Licensed content issue number	
Number of pages	7
Start Page	926
End Page	932
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	print
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Order reference number	

Title of your thesis/dissertation	Preparación y evaluación de la actividad fotocatalítica de materiales basados en hierro inmovilizado sobre polímeros y bentonita
Expected completion date	Oct 2013
Estimated size (number of pages)	56
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0.00 USD
VAT/Local Sales Tax	0.0 USD / 0.0 GBP
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://nyaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol/edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. **License Contingent Upon Payment:** While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. **Warranties:** Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. **Indemnity:** You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. **No Transfer of License:** This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. **No Amendment Except in Writing:** This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. **Objection to Contrary Terms:** Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. **Revocation:** Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article. If this

license is to re-use 1 or 2 figures then permission is granted for non-exclusive world rights in all languages.

16. Website: The following terms and conditions apply to electronic reserve and author websites:

Electronic reserve: If licensed material is to be posted to website, the web site is to be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course if

This license was made in connection with a course,

This permission is granted for 1 year only. You may obtain a license for future website posting.

All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image,

A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>, and

Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

17. Author website for journals with the following additional clauses:

All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image, and the permission granted is limited to the personal version of your paper. You are not allowed to download and post the published electronic version of your article (whether PDF or HTML, proof or final version), nor may you scan the printed edition to create an electronic version.

A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx>. As part of our normal production process, you will receive an e-mail notice when your article appears on Elsevier's online service

ScienceDirect (www.sciencedirect.com). That e-mail will include the article's Digital Object Identifier (DOI). This number provides the electronic link to the published article and should be included in the posting of your personal version. We ask that you wait until you receive this e-mail and have the DOI to do any posting.

Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

18. Author website for books with the following additional clauses:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only.

A hyper-text must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version.

Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

19. Website (regular and for author): A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or for books to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>

20. Thesis/Dissertation: If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published

commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission.

21. Other Conditions:

v1.6

If you would like to pay for this license now, please remit this license along with your payment made payable to "COPYRIGHT CLEARANCE CENTER" otherwise you will be invoiced within 48 hours of the license date. Payment should be in the form of a check or money order referencing your account number and this invoice number RLNK501091526. Once you receive your invoice for this order, you may pay your invoice by credit card. Please follow instructions provided at that time.

**Make Payment To:
Copyright Clearance Center
Dept 001
P.O. Box 843006
Boston, MA 02284-3006**

For suggestions or comments regarding this order, contact RightsLink Customer Support: customercare@copyright.com or +1-877-622-5543 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Gratis licenses (referencing \$0 in the Total field) are free. Please retain this printable license for your reference. No payment is required.
