



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Arcilla pilarizada con Al-Fe como catalizador para la oxidación de un colorante empleado en la industria de alimentos

Paula Andrea Henao Aguirre
Ingeniera Química

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, 2019



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Pillared clay with Al-Fe as catalyst for the oxidation of a dye used in
food industry

Paula Andrea Henao Aguirre
Chemical Engineer

National University of Colombia- headquarters Manizales
Faculty of Engineering and Architecture
Department of Chemical Engineering
Manizales, 2019

Arcilla pilarizada con Al-Fe como catalizador para la oxidación de un colorante empleado en la industria de alimentos

Tesis de Maestría presentada como requisito para optar al título de:

Magíster en Ingeniería- Ingeniería Química

Paula Andrea Henao Aguirre

Ingeniera Química

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Dr Sc-Qca

Departamento de Ingeniería Química

**Grupo de investigación en
Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos**

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, 2019

*“El hombre más sabio que he conocido en toda mi vida no sabía leer ni escribir.
Somos la memoria que tenemos y la responsabilidad que asumimos, sin memoria no
existimos y sin responsabilidad quizá no merezcamos existir”.*

José Saramago

AGRADECIMIENTOS

A mi directora, Dra. Nancy Rocío Sanabria González por la confianza, paciencia y orientación durante el desarrollo de toda la investigación.

A la Dra. Gloria Inés Giraldo Gómez por su apoyo y contribución científica a este proyecto investigativo.

A mi familia, amigos y compañeros de trabajo, por su compañía, comprensión, apoyo y colaboración para el desarrollo exitoso de este trabajo.

Al Dr. Oscar Hernán Giraldo, Director del Laboratorio de materiales nanoestructurados y funcionales de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales y su equipo de trabajo por la colaboración en la realización de ensayos de sortometría de nitrógeno y DRX.

Al laboratorio de Química- laboratorio de aguas, química cuantitativa y análisis instrumental de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales por la colaboración para la realización de los ensayos de DBO₅-DQO y Absorción atómica.

A la Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales, por el apoyo financiero para el desarrollo de este trabajo a través del proyecto DIMA-UNAL código 38621.

Resumen

La mayoría de procesos industriales relacionados con la industria textil y de alimentos involucra el uso de colorantes sintéticos, los cuales en su mayoría (60-70%) son de tipo azoico (-N=N-). Entre los colorantes más empleados se encuentra el rojo Ponceau 4R (E-124), aditivo en cerezas en conserva, jugos, gaseosas, leches saborizadas, yogures, batidos, helados, jaleas, gelatinas y dulces (caramelos blandos, duros, gomas, cubiertas de pastelería), entre otros. Debido a su estructura compleja ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), este colorante es muy estable en medio acuoso (vida media de 133 días expuesto a la luz solar) y su vertimiento constituye un riesgo para el medio ambiente.

En la presente investigación se evaluó el potencial catalítico de la bentonita pilarizada con Al-Fe (Al-Fe-PILC) y de la bentonita pilarizada con Al y después impregnada con Fe (Fe/Al-PILC) para la oxidación del colorante rojo Ponceau 4R, bajo condiciones suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica). Para las arcillas pilarizadas con Al-Fe con 2, 6 y 10% molar de Fe en la síntesis del agente pilarizante, la remoción de color ($\approx 40\%$) y conversión de COT ($\approx 18\%$) fueron bajas, en tanto que las arcillas pilarizadas con Al (soporte) y luego impregnadas con Fe (0.45 al 10.55% masa) lograron decoloraciones entre el 50 y 100% y mineralización de hasta el 69%.

Empleando la metodología de superficie de respuesta, los resultados de decoloración y conversión de TOC se ajustaron a un modelo de segundo orden. Las mejores condiciones para una decoloración completa (100%) y la máxima mineralización (69% de conversión de TOC) se obtuvieron con una masa de catalizador de 247.56 mg, dosis de H_2O_2 de 0.90 veces la cantidad estequiométrica y un porcentaje de Fe impregnando del 7.6% en masa. El estudio cinético de decoloración encontró que la ecuación de Fermi ajustó bien los datos experimentales y el periodo de inducción durante la reacción se atribuyó al proceso de activación de las especies de hierro soportadas en la arcilla pilarizada con Al. El aumento de la temperatura de 25 a 45 °C, disminuyó el tiempo de decoloración, debido al decrecimiento del tiempo de inducción.

Las arcillas pilarizadas con Al-Fe son catalizadores eficientes para la CWHPO de colorantes con baja área superficial polar ($PSA < 100 \text{ \AA}^2$), en tanto que las arcillas pilarizadas con Al (soporte) y luego impregnadas con Fe pueden ser utilizadas como catalizadores con moléculas de mayor $PSA (\approx 200 \text{ \AA}^2)$. Los resultados de este trabajo mostraron que la CWHPO es una alternativa para el tratamiento de aguas coloreadas, ya sea como tratamiento terciario o como pre-tratamiento para mejorar la biodegradabilidad.

Palabras clave: Rojo Ponceau, Oxidación Catalítica vía Húmeda con Peróxido de Hidrógeno, Ecuación de Fermi, Cinética, Decoloración, Al-Fe PILC, Colorantes Azo, Carbono Orgánico Total.

Abstract

The majority of industrial processes related to the textile and food industry involves the use of synthetic dyes, which mostly (60-70%) are azoic (-N = N-). Among the most used dyes is the Ponceau 4R red (E-124), additive in preserved cherries, juices, sodas, flavored milks, yogurts, smoothies, ice creams, jellies, gelatins and sweets (hard candies, hard candies, gums, covers of pastry), among others. Due to its complex structure ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), this dye is very stable in aqueous medium (half-life media of 133 days exposed to sunlight) and its discharge constitutes a risk to the environment.

In the present investigation the catalytic potential of the pillared bentonite with Al-Fe (Al-Fe-PILC) and of the pillared bentonite with Al and later impregnated with Fe (Fe/Al-PILC) for the oxidation of the Ponceau 4R red dye was evaluated, under mild conditions of temperature and pressure (25 ° C and atmospheric pressure). For the pillared clays with Al-Fe with 2, 6 and 10% molar of Fe in the synthesis of the pillaring agent, the removal of color ($\approx 40\%$) and conversion of TOC ($\approx 18\%$) were low, while the pillared clays with Al (support) and then impregnated with Fe (0.45 to 10.55% mass) achieved decolorization between 50 and 100% and mineralization of up to 69%.

Using the response surface methodology, the results of decolorization and TOC conversion were adjusted to a second order model. The best conditions for complete decolorization (100%) and maximum mineralization (69% conversion of TOC) were obtained with a catalyst mass of 247.56 mg, a dose of H_2O_2 of 0.90 times the stoichiometric amount and a percentage of Fe impregnating the 7.6% in mass. The kinetic study of decolorization found that the Fermi equation adjusted well the experimental data and the period of induction during the reaction was attributed to the activation process of the iron species supported in the pillared clay with Al. The increase of the temperature of 25 at 45 ° C, the decolorization time decreased, due to the decrease in induction time.

The pillared clay with Al-Fe are efficient catalysts for the CWHPO of dyes with low polar surface area ($PSA < 100 \text{ \AA}^2$), while the pillared clay with Al (support) and then impregnated with Fe can be used as catalysts with higher PSA molecules ($\approx 200 \text{ \AA}^2$). The results of this work showed that the CWHPO is an alternative for the treatment of colored waters, either as a tertiary treatment or as a pre-treatment to improve biodegradability.

Keywords: Ponceau 4R, Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation, Fermi's Equation, Kinetic, Decolorization, Al-Fe PILC, Azo Dye, Total Organic Carbon.

ÍNDICE

| | Pág |
|---|-----------|
| Resumen | v |
| Abstract | vi |
| Índice de Tablas | ix |
| Índice de Figuras | x |
| Introducción | xi |
| | |
| Capítulo I. Marco Teórico | 1 |
| 1.1 Arcillas y minerales arcillosos | 1 |
| 1.2 Esmeclitas en Colombia | 3 |
| 1.3 Arcillas pilarizadas y agentes pilarizantes | 4 |
| 1.3.1 Arcillas pilarizadas con el sistema Al-Fe | 9 |
| 1.3.2 Impregnación húmeda de arcillas pilarizadas | 10 |
| 1.4 Procesos avanzados de oxidación | 11 |
| 1.5 Modelos cinéticos de decoloración | 16 |
| 1.5.1 Función logística continua y ecuación de Fermi | 17 |
| 1.6 Referencias | 20 |
| | |
| Capítulo II. Metodología | 30 |
| 2.1 Material de partida | 30 |
| 2.2 Acondicionamiento y pre-tratamiento del material | 30 |
| 2.3 Síntesis de arcillas de las arcillas pilarizadas | 31 |
| 2.3.1 Preparación de la solución pilarizante (Al y Al-Fe) | 31 |
| 2.3.2 Proceso de intercalación y pilarización | 31 |
| 2.3.3 Proceso de impregnación | 31 |
| 2.4 Caracterización de los materiales | 32 |
| 2.5 Evaluación de la actividad catalítica | 33 |
| 2.6 Evaluación de biodegradabilidad | 36 |
| 2.7 Determinación de cinética de decoloración | 36 |
| 2.8 Referencias | 38 |
| | |
| Capítulo III. Caracterización de arcillas modificadas | 42 |
| 3.1 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX) | 42 |
| 3.2 Difracción de rayos X (DRX) | 43 |
| 3.3 Análisis textural | 44 |
| 3.4 Impregnación de Al-PILC con hierro | 47 |
| 3.5 Conclusiones | 50 |
| 3.6 Referencias | 51 |
| | |
| Capítulo IV. Evaluación catalítica del colorante rojo Ponceau 4 R empleando arcillas modificadas | 54 |
| 4.1 Espectro de adsorción del rojo Ponceau 4R | 54 |
| 4.2 Curva de calibración | 54 |

| | | |
|-----|--|-----------|
| 4.3 | Actividad catalítica de arcillas pilarizadas | 55 |
| 4.4 | Evaluación catalítica del Fe/Al-PILC | 63 |
| 4.5 | Estabilidad del catalizador | 72 |
| 4.6 | Evaluación de biodegradabilidad | 73 |
| 4.7 | Conclusiones | 75 |
| 4.8 | Referencias | 76 |
| | Capítulo V. Evaluación de parámetros cinéticos y termodinámicos | 78 |
| 5.1 | Efecto de la temperatura | 78 |
| 5.2 | Cinética de decoloración para el rojo Ponceau 4R | 79 |
| 5.3 | Conclusiones | 85 |
| 5.4 | Referencias | 85 |
| | Conclusiones generales | 87 |
| | Recomendaciones | 89 |

Índice de tablas

| | Pág. | |
|------------|---|----|
| Tabla 1.1 | Aplicaciones de las arcillas pilarizadas en diferentes reacciones químicas. | 8 |
| Tabla 1.2 | Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes | 12 |
| Tabla 1.3 | Procesos de oxidación para decoloración de colorante empleando arcillas pilarizadas | 14 |
| Tabla 2.1 | Composición química de arcilla proveniente de Armero-Guayabal | 30 |
| Tabla 2.2. | Técnicas de caracterización | 32 |
| Tabla 2.3. | Niveles máximos y mínimos de los factores | 35 |
| Tabla 2.4. | Niveles de los factores independientes en el diseño experimental central compuesto | 35 |
| Tabla 2.5. | Descripción de ensayos aleatorios, realizados según diseño experimental | 36 |
| Tabla 2.6. | Modelos cinéticos de decoloración del rojo Ponceau 4R | 37 |
| Tabla 3.1. | Composición química de la bentonita y las arcillas modificadas | 42 |
| Tabla 3.2 | Caracterización textural de las arcillas natural y pilarizadas | 45 |
| Tabla 3.3 | Caracterización textural de las arcillas natural y modificadas | 49 |
| Tabla 4.1 | Evaluación del efecto del material soporte y peróxido de hidrógeno | 62 |
| Tabla 4.2 | Concentración de Fe lixiviado por las arcillas pilarizadas | 62 |
| Tabla 4.3 | Niveles de los factores independientes en el diseño experimental | 63 |
| Tabla 4.4 | Resultados de la evaluación del diseño experimental | 64 |
| Tabla 4.5 | Análisis ANOVA para variable de respuesta decoloración (%) | 65 |
| Tabla 4.6 | Análisis ANOVA para variable de respuesta conversión COT (%) | 65 |
| Tabla 4.7 | Puntos de validación del modelo obtenido | 70 |
| Tabla 4.8 | Resultados de validación de los modelos | 70 |
| Tabla 4.9 | Fe lixiviado durante la evaluación catalítica | 73 |
| Tabla 4.10 | DQO y DBO ₅ para colorante rojo Ponceau 4R | 74 |
| Tabla 5.1 | Modelos cinéticos evaluados para la decoloración | 79 |
| Tabla 5.2 | Parámetros cinéticos para la decoloración | 81 |
| Tabla 5.3 | Parámetros cinéticos del modelo de Fermi | 83 |
| Tabla 5.4 | Parámetros termodinámicos | 84 |

Índice de Figuras

| | | Pág. |
|-------------|--|------|
| Figura 1.1 | Estructura típica de una arcilla tipo montmorillonita | 2 |
| Figura 1.2 | Proceso de pilarización para una esmectita | 5 |
| Figura 1.3 | Método de pilarización en medio diluido | 6 |
| Figura 1.4 | La estructura del ion Keggin de aluminio | 6 |
| Figura 1.5 | Estructura y propiedades del colorante azo Ponceau 4R | 15 |
| Figura 1.6 | Función logística continua y ecuación de Fermi | 18 |
| Figura 1.7 | Regiones lineales y ecuación de Fermi | 19 |
| Figura 2.1 | Montaje de reacción para la evaluación catalítica | 33 |
| Figura 3.1 | Diagrama de relación de SiO_2 a $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ para minerales arcillosos comunes | 43 |
| Figura 3.2 | DRX de arcillas natural (Bent-Na) y las arcillas modificadas con Al y Al-Fe | 44 |
| Figura 3.3 | Isotermas de adsorción de bentonita natural y bentonita pilarizada con Al-Fe | 45 |
| Figura 3.4 | Distribución de tamaño de poros de las arcillas pilarizadas | 47 |
| Figura 3.5 | DRX del soporte (Al-PILC) y Fe impregnado en Al-PILC (Fe(%w)/Al-PILC) | 48 |
| Figura 3.6 | Isotermas de adsorción de Fe(%)/Al-PILC y Al-PILC | 49 |
| Figura 4.1 | Espectro UV-VIS para el colorante rojo Ponceau 4R | 54 |
| Figura 4.2 | Curva de calibración para colorante rojo Ponceau 4R | 55 |
| Figura 4.3 | Efecto de la cantidad de H_2O_2 sobre la decoloración | 56 |
| Figura 4.4 | Efecto de concentración de H_2O_2 sobre la conversión de COT | 59 |
| Figura 4.5 | Decoloración del naranja de metilo | 61 |
| Figura 4.6 | Resultados de datos experimentales vs datos predichos | 66 |
| Figura 4.7 | Efectos de H_2O_2 (FE) y carga de catalizador (mg) sobre la decoloración | 68 |
| Figura 4.8 | Efectos de H_2O_2 (FE) y carga de catalizador (mg) sobre la conversión de COT | 69 |
| Figura 4.9 | Optimización del DCC para decoloración y mineralización | 72 |
| Figura 4.10 | Espectro UV-VIS durante la oxidación del colorante rojo Ponceau 4R | 74 |
| Figura 4.11 | Ruta de degradación electrolítica del rojo Ponceau 4R | 75 |
| Figura 5.1 | Efecto de la temperatura sobre la decoloración | 78 |
| Figura 5.2 | Ajuste de los datos de decoloración al modelo cinético de primer orden | 80 |
| Figura 5.3 | Ajuste de los datos de decoloración al modelo cinético de segundo orden | 79 |
| Figura 5.4 | Ajuste de los datos de decoloración al modelo cinético BMG | 79 |
| Figura 5.5 | Ajuste de los datos de decoloración al modelo cinético de Fermi | 82 |
| Figura 5.6 | Correlación de las constantes cinéticas | 84 |

Introducción

En la actualidad, una de las mayores preocupaciones ambientales es la contaminación del recurso hídrico. La disponibilidad del agua en el mundo es limitada, el 97.2% de ella corresponde a agua salada de los océanos, el 2.15% es hielo y nieve, el 0.62% es agua subterránea y tan sólo el 0.0091% corresponde al agua en ríos y lagos (agua dulce) [1]. Según la Organización de las Naciones Unidas, uno de los principales problemas en los países pobres es el suministro de agua de buena calidad a la población, el cual afecta a más del 40% de la población mundial [2]. El crecimiento de las zonas urbanas, así como de las actividades comerciales e industrialización, perjudican y amenazan la disponibilidad del recurso hídrico, ya que el consumo de agua es mayor y al mismo tiempo se producen y vierten grandes cantidades de efluentes contaminados [3].

La mayoría de procesos industriales relacionados con la industria textil y de alimentos involucra el uso de colorantes sintéticos. Se conocen aproximadamente 10,000 tipos de colorantes, de los cuales se estima que se producen 700,000 toneladas anuales y cerca del 15% de ellos son vertidos al ambiente sin ningún tipo de tratamiento [4, 5]. Entre el 60 y 70% de los colorantes que emplea la industria textil y de alimentos son de tipo azoico (-N=N-), y debido a sus estructuras complejas y alta estabilidad en medio acuoso, constituyen un riesgo para el medio ambiente [6-8]. El Banco Mundial estima que del 17 a 20% de la contaminación global de las aguas industriales provienen del tratamiento y teñido de textiles [9]. De allí que algunos colorantes sintéticos presentes en las aguas residuales son considerados contaminantes emergentes, debido a que sus efectos sanitarios y ambientales no son suficientemente conocidos, y no logran ser removidos en los procesos convencionales de tratamiento [10, 11]. Adicionalmente, los colorantes presentes en los cuerpos de agua reducen la penetración de la luz, disminuyen el contenido de oxígeno disuelto y alteran la dinámica de la flora y fauna acuática, generando restricciones en los usos del agua [6, 12].

La mayoría de alimentos que consumimos contienen colorantes y/o aditivos alimentarios. Los colorantes hacen que los alimentos sean visualmente más atractivos para los consumidores, siendo esta la principal razón para su empleo. En la industria de alimentos, los colorantes sintéticos son los más empleados, debido a su bajo costo y alta estabilidad en comparación con los colorantes naturales. Aunque la tendencia es hacia el consumo de alimentos saludables y naturales, aproximadamente dos terceras partes de los productos que consumimos contienen colorantes artificiales, en especial las bebidas, dulces y golosinas [13, 14].

Entre el 2005 y 2009, la industria de confitería en países emergentes (México, Brasil, Colombia y Sudáfrica, entre otros) reportó un crecimiento cercano al 4%, incrementando la participación

en la economía mundial de US\$ 9.71 a 11.3 billones [15]. En el año 2016, el Ministerio de Industria, Comercio y Turismo de Colombia dio prioridad a la industria de alimentos y bebidas, como sector de exportación en la política de diversificación de mercados. Para el año 2018 se proyectó una exportación de US\$ 6473.18 millones, correspondiente a un incremento del 61.5% frente al obtenido durante el año 2014; destacándose productos de confitería, extractos y concentrados de café, cacao y esencias. Los productos de confitería tendrán un aporte del 2.52% a la meta planteada, con 52 destinos potenciales de exportación [16].

Basados en lo anterior, se prevé que el auge de la industria de alimentos también conduzca a un incremento en la cantidad vertimientos de aguas residuales coloreadas. Entre los colorantes más empelados en esta industria se encuentra el rojo Ponceau 4R (E-124), cuyo uso principal es como aditivo en cerezas en conserva, jugos, gaseosas, leches saborizadas, yogures, batidos, helados, jaleas, gelatinas y dulces (caramelos blandos, duros, gomas, cubiertas de pastelería, etc.) [13, 17]. Este colorante presenta una estructura compleja ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), elevado peso molecular (604.47 g/mol) y es altamente estable en medio acuoso (vida media de 133 días, expuesto a la luz solar) [18, 19], por tanto, se dificulta su remoción de los efluentes residuales con tratamientos convencionales [8, 20].

En los últimos años el interés en la química verde ha contribuido al diseño de productos y procesos que reducen y/o eliminan sustancias peligrosas como los colorantes, considerados altamente tóxicos para el medio ambiente [21-26]. Es así como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs o AOP's por sus siglas en inglés Advanced Oxidation Process), se presentan como métodos promisorios para el tratamiento de aguas residuales, pues involucran la aplicación de tecnologías limpias y en algunos casos se puede obtener degradación completa de los contaminantes presentes en los vertimientos [27-29]. Uno de los PAOs de mayor aplicación para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes tóxicos y/o recalcitrantes, es la oxidación catalítica vía húmeda con peróxido de hidrógeno (CWHPO, Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation). La CWHPO logra una alta conversión de los contaminantes y la reacción puede efectuarse en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, disminuyendo así los costos del proceso [20, 30-34]. La fase activa de mayor uso en la CWHPO es el hierro, el cual se ha soportado sobre diferentes materiales, entre ellos, carbón activado, alúmina, sílice, zeolitas y arcillas pilarizadas [20, 31, 35-37].

Las arcillas pilarizadas han recibido considerable atención durante las últimas décadas, debido a las características que presentan: elevada área superficial, volumen y tamaño de poro considerables, alta estabilidad mecánica y térmica [38-42]; junto con la variedad de metales (fases activas) que pueden ser incorporados en la estructura del mineral. La bentonita ha sido la arcilla más empleada en la síntesis de materiales pilarizados, debido a su estructura

expandible y facilidad de modificación con especies oligoméricas de gran tamaño tipo Keggin [27, 40, 41, 43-45].

Uno de los principales sectores económicos en Colombia es la minería, la cual se puede potencializar con la explotación y transformación de minerales arcillosos. Los departamentos de Caldas, Tolima y Valle del Cauca, tienen un potencial geológico para la explotación de minerales esmectíticos [46, 47]. Los yacimientos de esmectitas del Valle del Cauca han sido explotados desde 1972 por Bentocol S.A.S., empresa que beneficia y transforma bentonita para su comercialización en Colombia, Centro América, la Región Andina y el Caribe [46]. Sin embargo, los depósitos ubicados en el norte del Tolima no han sido estudiados en detalle y la comercialización de estos se limita a aditivos para concentrados de animales y arenas para gatos.

Considerando la disponibilidad de esmectitas en Colombia [46-48] y el avance en el conocimiento sobre la síntesis y aplicación de arcillas pilarizadas con sistemas mixtos para la degradación de compuestos orgánicos [49-55], en este trabajo se planteó como objetivo general evaluar el potencial catalítico de la bentonita pilarizada con Al-Fe para la oxidación del colorante rojo Ponceau 4R, bajo condiciones suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica). Como objetivos específicos se propuso determinar los cambios químicos, estructurales y texturales de la bentonita después de la modificación, así como los parámetros cinéticos involucrados en el proceso de decoloración.

Esta tesis se ha estructurado en 5 capítulos. En el capítulo I se presenta un resumen del marco teórico y estado del arte relacionado con minerales arcillosos y su potencial de explotación en el país, síntesis de arcillas pilarizadas, generalidades de los procesos avanzados de oxidación y su aplicación en el tratamiento de aguas coloreadas, además de los principales modelos cinéticos empleados para el estudio del proceso de decoloración en PAOs. El capítulo II corresponde a la metodología para la síntesis de arcillas modificadas y las técnicas de caracterización empleadas, así como el procedimiento utilizado para la oxidación del rojo Ponceau 4R. Los resultados se analizan en tres secciones, el capítulo III incluye los resultados obtenidos en la caracterización química, estructural y textural de las arcillas modificadas (FRX, DRX y sortimetría de N₂ a 77 K) y el capítulo IV muestra el desempeño de los catalizadores en la oxidación del rojo Ponceau 4R (decoloración, conversión de carbono orgánico total y estabilidad de la fase activa). Finalmente, en el capítulo V, se evalúan los parámetros cinéticos del proceso de decoloración [56], empleando varios modelos. Las referencias bibliográficas citadas en cada capítulo se incluyen al final del mismo. Por último, se presentan las conclusiones más relevantes del trabajo de investigación.

Referencias

1. Srinivas, T. (2008). *Environmental Biotechnology*. Road, A. Ed. New Age International (P) Ltd, New Delhi, India. p. 1-132.
2. Naciones Unidas. Objetivos y Metas de Desarrollo Sostenibles. 17 Objetivos para Transformar Nuestro Mundo. Acceso: 21 de Octubre de 2018. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/>.
3. Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G. (2006). Air and Water Pollution, in *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Desing of Operations and Enviromental Applications* Elsevier, Amsterdam, Netherlands. p. 1-30.
4. Langhals, H. (2004). *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd revised ed. Heinrich Zollinger Ed. John Wiley & Sons, Zürich, Germany. p. 1-593.
5. Lazar, T. (2005). Color chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments, 3rd revised edition. *Color Research & Application*, Vol. 30(4), p. 313-314.
6. Salem, M.A.; Abdel-Halim, S.T.; El-Sawy, A.E.-H.M. and Zaki, A.B. (2009). Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. *Chemosphere*, Vol. 76(8), p. 1088-1093.
7. Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K. and Gürses, M.S. (2016). Colorants in Health and Environmental Aspects, in *Dyes and Pigments*. Sanjay K, S. Ed. Springer Cham, Jaipur, India. p. 69-83.
8. Ejder-Korucu, M.; Gürses, A.; Doğar, Ç.; Sharma, S.K. and Açıkyıldız, M. (2015). Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications, in *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*. Sharma, S.K. Ed. Scrivener Publishing LLC, United States. p. 1-34.
9. Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, Vol. 4(1), p. 22-26.
10. Chekir, N.; Tassalit, D.; Benhabiles, O.; Kasbadji Merzouk, N.; Ghenna, M.; Abdessemed, A. and Issaadi, R. (2017). A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42(13), p. 8948-8954.
11. Birch, G.F.; Drage, D.S.; Thompson, K.; Eaglesham, G. and Mueller, J.F. (2015). Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 97(1-2), p. 56-66.
12. Saxena, S. and Raja, A.S.M. (2014). Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues, in *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing. Eco-friendly Raw*

- Materials, Technologies, and Processing Methods*. Muthu, S.S. Ed. Springer Singapore, Singapore, Republic Singapore. p. 37-80.
13. Kobylewski, S. and Jacobson, M.F. (2010). *Food dyes: A Rainbow of Risks*, 1st ed. Debra Brink Ed. Vol. 75. Center for Science in the Public Interest, Washington D.C, United States. p. 966-980.
 14. Eroski Consumer. El uso de aditivos colorantes. Acceso: 14 de Marzo de 2018. Disponible en: http://www.consumer.es/web/es/alimentacion/aprender_a_comer_bien/infancia_y_adolescencia/2008/01/15/53977.php.
 15. Benincá, C.; Peralta-Zamora, P.; Camargo, R.C.; Tavares, C.R.G.; Zanoelo, E.F. and Igarashi-Mafra, L. (2012). Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 105(2), p. 293-306.
 16. Rodríguez Salcedo, C. (2016). Alimentos y bebidas, la apuesta de las exportaciones. Periódico La República, Sección Economía, 22 de febrero de 2016, Bogotá, Colombia. Disponible en: <https://www.larepublica.co/economia/alimentos-y-bebidas-la-apuesta-de-las-exportaciones-2352391>.
 17. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources Added to Food. (2009). Scientific Opinion on the re-evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive on request from the European Commission. *EFSA Journal*, Vol. 7(11), p. 1328.
 18. National Center for Biotechnology Information. Bismark Brown Y Base. PubChem Compound Database. Acceso: 4 de Abril de 2018. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13981#section=2D-Structure>.
 19. Tarimci, N. (1987). Investigation of stability of the pharmaceutical colorants exposed to sunlight. *Fadad Farm Bilimler Derg*, Vol. 12(4), p. 289-295.
 20. Zrnčević, S. and Gomzi, Z. (2005). CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(16), p. 6110-6114.
 21. American Chemical Society. ACS Green Chemistry Institute. Chemistry for life®. Acceso: 21 de Octubre de 2018. Disponible en: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry.html>.
 22. United States Environmental Protection Agency (EPA). Green chemistry's 12 principles. Acceso: 23 de Octubre de 2018. Disponible en: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#twelve>.
 23. Wang, M.-Y.; Li, X.-Y. and He, L.-N. (2018). Green chemistry education and activity in China. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 13, p. 123-129.
 24. Hanrahan, G. (2012). Green Chemistry and Sustainable Chemical Processes, in *Key Concepts in Environmental Chemistry*. Hanrahan, G. Ed. Academic Press, Boston, United States. p. 297-319.
 25. Haack, J.A. and Hutchison, J.E. (2016). Green Chemistry Education: 25 Years of Progress and 25 Years Ahead. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 4(11), p. 5889-5896.

26. Freeman, H.S. and Edwards, L.C. (2000). Iron-Complexed Dyes: Colorants in Green Chemistry, in *Green Chemical Syntheses and Processes*. ACS Symposium Series. Ed. American Chemical Society, North Carolina, State University. p. 18-32.
27. Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A.A. and Wan Daud, W.M.A. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 64, p. 24-35.
28. Domènech, X.; Jardín, W.F. and Litter, M.I. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Blesa, M.A. Ed. CYTED, La Plata, Argentina. p. 3-26.
29. Deng, Y. and Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, Vol. 1(3), p. 167-176.
30. Tehrani-Bagha, A.R. and Balchi, T. (2018). Catalytic Wet Peroxide Oxidation, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Ameta, S.C. and Ameta, R. Ed. Academic Press, Beirut, Lebanon. p. 375-402.
31. Ribeiro, R.S.; Silva, A.M.T.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L. and Gomes, H.T. (2016). Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 187, p. 428-460.
32. Perathoner, S. and Centi, G. (2005). Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis*, Vol. 33(1-4), p. 207-224.
33. Glaze, W.H.; Kang, J.-W. and Chapin, D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 9(4), p. 335-352.
34. Muñoz, M.; Domínguez, P.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A. and Rodríguez, J.J. (2017). Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 203, p. 166-173.
35. Xiang, L.; Royer, S.; Zhang, H.; Tatibouet, J.M.; Barrault, J. and Valange, S. (2009). Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172(2-3), p. 1175-1184.
36. Ramírez, J.H.; Vicente, M.A. and Madeira, L.M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 98(1), p. 10-26.
37. Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G. and Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4(1), p. 762-787.
38. Pergher, S.B.C.; Corma, A. and Fornes, V. (1999). Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, Vol. 22, p. 693-709.
39. Schoonheydt, R.A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G. and Gangas, N. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 71(12), p. 2367-2371.
40. Kurian, M. and Kavitha, S. (2016). A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Vol. 1, p. 47-54.

41. Molina, C.; Casas, J.; Pizarro, A.H. and Rodriguez, J.J. (2011). Pillared Clays as Green Chemistry Catalysts: Application to Wastewater Treatment, in *Clay: Types, Properties and Uses*. Humphrey, J.P. and Boyd, D.E. Ed. Nova Science Inc., New York, United States. p. 435-474.
42. Mokaya, R. and Jones, W. (1995). Pillared clays and pillared acid-activated clays: A comparative-study of physical, acidic, and catalytic properties. *Journal of Catalysis*, Vol. 153(1), p. 76-85.
43. Jones, W. (1988). The structure and properties of pillared clays. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 357-367.
44. Ding, Z.; Klopogge, J.T.; Frost, R.L.; Lu, G.Q. and Zhu, H.Y. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. *Journal of Porous Materials*, Vol. 8(4), p. 273-293.
45. Bergaya, F.; Aouad, A. and Mandalia, T. (2006). Pillared Clays and Clay Minerals, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F.;Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 393-421.
46. Camacho Gómez, J.A. and Celeda Arango, C.M. (2004). Definición de zonas potenciales para esmectitas en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Instituto Colombiano de Geología y Minería, Bogotá, Colombia. p. 1-44.
47. Laguna E., O.H.; Molina G., C.M.; Moreno, S. and Molina G., R. (2008). Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (noreste del Tolima-Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra*, Vol. 23, p. 14.
48. Laguna E, O.H. (2007). *Efecto del Contenido Esmectítico en Procesos de Pilarización de Minerales Arcilloso Provenientes de la Cordillera Central de Colombia*. (Tesis de Maestría en Ciencias-Química). Universidad Nacional de Colombia. Junio de 2007, Bogotá, Colombia.
49. Cardona, J.A. and Ocampo, G.T. (2016). Degradation study of phenol on pillared clay catalyst. *Revista Científica*, Vol. 2(25), p. 265-279.
50. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, p. 126-132.
51. Carriazo, J.G.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M. and Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. *Applied Clay Science*, Vol. 22(6), p. 303-308.
52. Gil, A.; Gandía, L.M. and Vicente, M.A. (2000). Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews*, Vol. 42(1-2), p. 145-212.
53. Sanabria, N.R.; Molina, R. and Moreno, S. (2008). Recent Tendencies in the Synthesis of Pillared Clays for Phenol Oxidation, in *Focus on Water Resource Research*. Heikkinen, E. Ed. Nova Science Publishers, Inc. p. 123-147.
54. Sanabria, N.R.; Centeno, M.A.; Molina, R. and Moreno, S. (2009). Pillared clays with Al–Fe and Al–Ce–Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 356(2), p. 243-249.
55. Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J. and Zani, L. (2004). Iron catalyzed reactions in organic synthesis. *Chemical Reviews*, Vol. 104(12), p. 6217-6254.

56. Huan-Yan, X.; Wei-Chao, L.; Shu-Yan, Q.; Li, Y.; Zhao, Y. and Ji-Wei, L. (2014). Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79(3), p. 361.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1. Arcillas y minerales arcillosos

Desde la teoría del origen de la vida hasta los estudios sobre la formación del petróleo, las arcillas han tenido protagonismo. La biblia en el libro del Génesis (2:7) relata “Entonces Dios formó al hombre con polvo de la tierra (arcilla), e insufló en sus narices aliento de vida, y resultó el hombre un ser viviente” [1], y varios estudios sobre la evolución de la vida establecen que en las arcillas se pudieron haber llevado a cabo reacciones complejas que formaron las proteínas, el ADN y finalmente, toda la maquinaria que hace que una célula funcione [2, 3].

Es indudable la importancia de este mineral, [Castells \(2009\)](#) en el libro *Reciclaje de Residuos Industriales* afirma que “probablemente ningún material extraído de la corteza terrestre tiene tantas aplicaciones como las arcilla”[4]. Entre las aplicaciones más conocidas se encuentran la elaboración de materiales cerámicos (alfarería tradicional, vasijas de barro, tejas, ladrillos, etc.), fabricación de papel (corrección de irregularidades superficiales), elaboración de clinker, barreras impermeabilizantes, cementación de fisuras y rocas (industria cementera e ingeniería civil), fabricación de compuestos excipientes, estabilizantes y agentes de suspensión (industria farmacéutica), producción de lodos de perforación, aditivos para alimentos, fertilizantes y arenas para gatos [3, 5-8]. Entre los años 1980 y 2002 la explotación de minerales no metálicos entre los que se encuentran las arcillas registró un importante crecimiento, lo cual ha contribuido a la economía mundial [9].

La palabra arcilla proviene del latín *argilla*, que se relaciona con la coloración blanca que tiene el material empleado en cerámica y de acuerdo con sus usos se pueden encontrar varias definiciones. El Comité Unificado de Nomenclatura (JNCs, Joint Nomenclature Committees) define la arcilla como un “*material natural compuesto principalmente de minerales de grano fino que tiene propiedades plásticas al ser hidratado y se endurece frente al secado o calcinado*”[2].

Para establecer una definición clara y detallada de lo que es una arcilla, se han determinado algunas características para este tipo de materiales como tamaño de partícula y área superficial, es así como la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA, Association Internationale pour l’Etude des Argiles), la Sociedad de Minerales Arcillosos (CMS, Clay Minerals Society) y el Comité Unificado de Nomenclatura (JNCs) han logrado establecer de manera conjunta un tamaño de grano menor a 2 μm como parámetro esencial para la definición de arcillas [10].

Las arcillas son consideradas materiales laminares, bidimensionales, microporosos, constituidos principalmente por minerales arcillosos cristalinos, asociados a constituyentes no arcillosos (carbonatos, feldespato, cuarzo y otros), materia orgánica y otras impurezas [11, 12]. Los minerales arcillosos tienen arreglos con ángulos fijos y bordes definidos, formando tetraedros si la capa está constituida por unidades de un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno, dispuestos repetidamente en redes hexagonales (capa tetraédrica de sílice); y octaedros si la capa está conformada por unidades de óxidos de aluminio (AlO_6). La estructura de cada lámina puede presentar tres tipos de arreglos, de allí las diferencias en las propiedades físicas y químicas que existen entre las arcillas [13]:

- Biforme o TO: 1 capa tetraédrica + 1 capa octaédrica (1:1)
- Triforme o TOT: 1 capa tetraédrica + 1 capa octaédrica + 1 capa tetraédrica (2:1)
- Tetraforme: 1 capa tetraédrica + 2 capa octaédricas + 1 capa tetraédrica (2:2 o 2:1:1)

Las láminas en las arcillas están débilmente ligadas, principalmente por fuerzas de Van der Waals, dando lugar a regiones interlaminares con carga eléctrica, tal como se muestra en la Figura 1.1. Debido a sustituciones isomórficas, los cationes estructurales de la arcilla pueden ser remplazados por otros de menor valencia, generando una deficiencia de carga, la cual es compensada con cationes en el espacio interlaminar, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} [14].

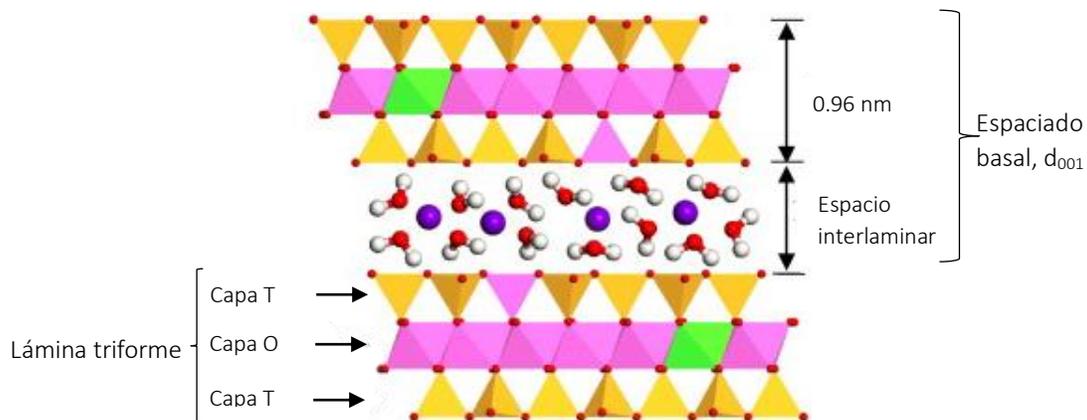


Figura 1.1. Estructura típica de una arcilla tipo montmorillonita [15].

Según la estructura laminar de las arcillas, estas se pueden clasificar en cinco grupos que son caolinita (1:1), mica (2:1), esmectita (2:1), vermiculita (2:1) y clorita (2:1:1), los cuales difieren en su carga neta, área superficial y espaciado basal [16]. Las esmectitas (fórmula idealizada, $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) son un grupo de minerales 2:1 expansibles, con carga negativa entre 0.2 y 0.6, cuyas láminas octaédricas pueden estar ocupadas completamente por cationes

trivalentes (esmectitas dioctaédricas) o solamente dos tercios de ellas están ocupadas por cationes divalentes (esmectitas trioctaédricas) [13, 17]. El grupo de las esmectitas está conformado por montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita y hectorita [13, 18].

La montmorillonita es un subgrupo de las esmectitas, formada por la alteración de los filosilicatos en condiciones alcalinas, tales como la ceniza volcánica. Este mineral presenta sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} y Fe^{2+} , y de Si^{4+} por Al^{3+} , siendo los principales cationes de compensación el Na^+ y el Ca^{2+} [2]. Su nombre proviene de la localidad francesa de Montmorillon, lugar donde en 1847 se encontró un depósito [19]. Bentonita es el nombre común para una arcilla de tipo montmorillonita, y está relacionado con el yacimiento de Fort Benton, situado en Wyoming (USA), lugar donde fue descubierta por primera vez en 1888. La bentonita de Wyoming es explotada desde hace más de 125 años y es popularmente llamada la “arcilla de los 1000 usos”. La comercialización anual de este material ha ido en aumento, pasando de 393 toneladas en 1921 a 4.1 millones de toneladas en el 2013 [20].

1.2. Esmectitas en Colombia

Las esmectitas han sido ampliamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas, como alta capacidad de hidratación e intercambio catiónico [5, 17]. Dada la topografía y conformación geológica de los suelos de Colombia, se ha encontrado alto potencial de explotación de minerales arcillosos. En el año 2004, el Servicio Geológico Colombiano – Ingeominas, realizó un estudio sistemático mineralógico de las zonas de explotación de arcillas esmectitas, específicamente en los valles interandinos de los ríos Cauca y Magdalena, en los departamentos del Valle del Cauca y Tolima. Esta región se caracteriza por la formación de minerales asociados a unidades de rocas volcánicas o sedimentarias con aporte volcánico [21].

Para el Valle del Cauca se identificaron dos sectores potenciales en donde se encuentran minerales arcillosos ricos en esmectitas, mientras que para el departamento del Tolima nueve zonas fueron identificadas con presencia de estos minerales [21]. En Colombia, actualmente solo se reportan dos zonas de explotación de esmectitas, una en el departamento del Valle del Cauca operada por Bentocol S.A.S. y la segunda operada por Minercol Ltda en el departamento del Tolima. En el Valle del Cauca la formación de La Paila es rica en minerales arcillosos tipo esmectita, debido a los procesos de meteorización que se han dado en el terreno. Guacarí y Zarzal (pertenecientes a las formaciones de la Paila y Zarzal) son zonas promisorias para la explotación de minerales arcillosos. En la formación de la Paila se encontraron materiales arcillosos con contenidos esmectíticos de entre el 12.2 y 71.6 %, con un estimado de explotación de 1.7 a 3.4 millones de m^3 [21].

La formación de Honda en el valle medio del Magdalena muestra niveles de asfálticas intercaladas con arcillas esmectíticas, desde el sector de Rovira-Valle de San Juan hasta el sur del municipio de Mariquita (vía Armero-Líbano), y se estima un recurso de arcillas cercano a 2 millones de m³. Según los afloramientos encontrados, se aproximan capas de esmectitas con espesores hasta de 4 m en cercanías de los municipios de Lérída, Armero y Guayabal. En general, la composición del mineral arcilloso en la formación de Honda oscila entre un 50-70% en esmectita y cerca de un 40% en minerales arcillosos secundarios como caolinita, illita y otros inter-estratificados [21]. En los análisis de difracción de rayos X con etilenglicol realizados por Ingeominas, se encontró entre 30-40% de capacidad expansiva, asignada a la presencia de illita-esmectita. En conclusión, la región del valle medio del Magdalena tiene potencial de minerales arcillosos desde Venadillo-Mariquita, norte del Tolima hasta el municipio de Victoria en el departamento de Caldas, en donde se estiman capas bentoníticas de 70 km largo por 20 km de ancho [21].

1.3. Arcillas pilarizadas y agentes pilarizantes

Los procesos de intercalación con polihidroxidaciones metálicos y sales orgánicas, permiten modificar los minerales arcillosos. Barrer y Macleod (1955) fueron los primeros en incursionar en el concepto de sólidos laminares modificados, mediante la intercalación de surfactantes orgánicos en estructuras de esmectitas, generando materiales con un incremento en la distancia interlaminar [22, 23].

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) la pilarización es un *“proceso mediante el cual un compuesto laminar es transformado en un material térmicamente estable, micro y/o mesoporoso con retención de la estructura laminar”*. De forma similar se define el agente pilarizante como *“cualquier compuesto que puede intercalarse entre capas adyacentes de un compuesto laminar, manteniendo el espaciado entre las capas después de la eliminación del solvente, y que induce una estructura porosa entre las láminas”* [22, 24]. En resumen, la pilarización se basa en la inserción de oligómeros inorgánicos (agente pilarizante) vía intercambio catiónico en el espacio interlaminar del mineral, dando lugar a un incremento del espaciado basal. Posteriormente, el sólido intercalado es sometido a un proceso de calcinación, donde el oligómero se transforma en un óxido estable y el sólido pilarizado desarrolla porosidad, conservando su estructura bidimensional [11, 22]. En la Figura 1.2 se esquematiza el proceso de pilarización de una arcilla tipo esmectita.

De acuerdo con la IUPAC [22] y Bergaya et al. (2006) para que un proceso de pilarización sea exitoso se deben cumplir tres criterios[24]:

- Intercalación cuasi-reversible de varias especies, causando un aumento en el espaciado basal del mineral arcilloso, el cual puede ser verificado mediante XRD.

- Luego del calentamiento a altas temperaturas, el espaciado basal decrece ligeramente sin que ocurra colapso del material. El valor del espaciado basal se mantiene luego de esta operación.
- Incorporación de porosidad en el material modificado.

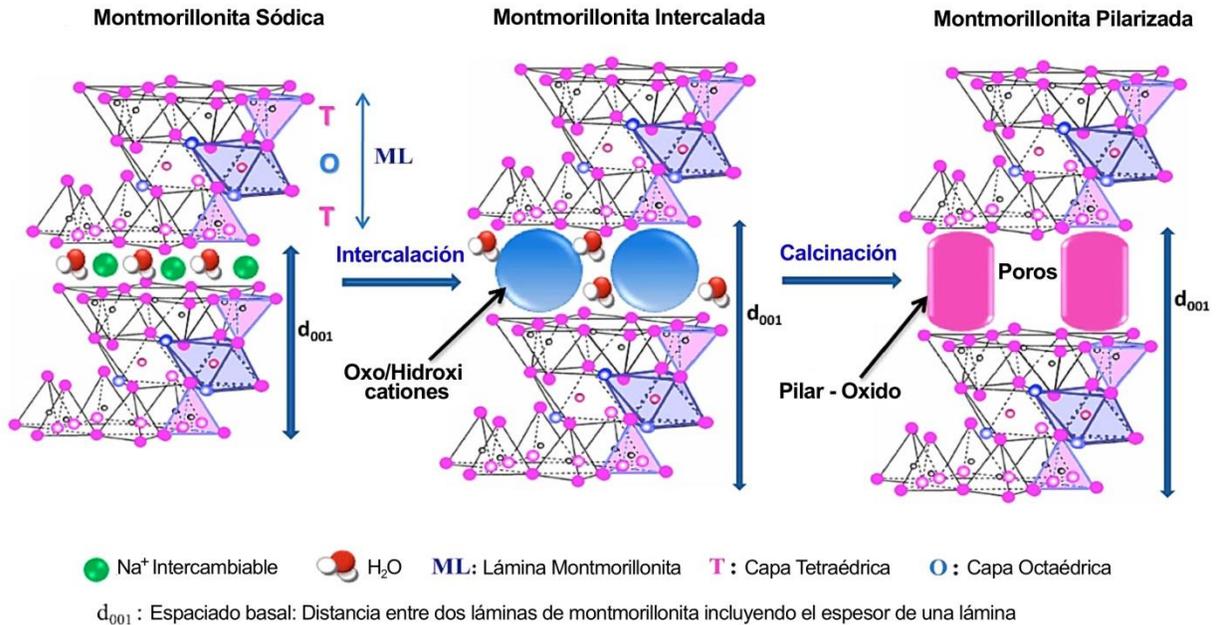


Figura 1.2. Proceso de pilarización para una esmectita [25].

Existen dos metodologías para llevar a cabo el proceso de pilarización, una en medio diluido, tanto de suspensión de arcilla como de agente pilarizante (Figura 1.3) y otra en medio concentrado. El primer método ha sido el más empleado en la síntesis de arcillas pilarizadas, aunque presenta desventajas relacionadas con elevados volúmenes de agua y tiempos de síntesis [16].

Vaughan (1988) fue uno de los primeros autores en reportar la síntesis de arcilla pilarizada con aluminio usando una suspensión concentrada de arcilla al 40% [26] y Molina et al. (1992) realizaron pilarización con suspensiones concentradas, usando membrana de diálisis para mantener en contacto la arcilla con la solución pilarizante [27]. Las comparaciones de los resultados obtenidos para los métodos de pilarización en medio diluido, arcilla concentrada y suspensión de arcilla en membrana de diálisis; muestran que los materiales resultantes tienen características fisicoquímicas similares [28, 29]. Comúnmente los minerales arcillosos pilarizados se denotan como PILC (Pillared Inter Layered Clays), PLS (Pillared Layered Structure) o STE (Expanded Layered Structure) [22, 24].

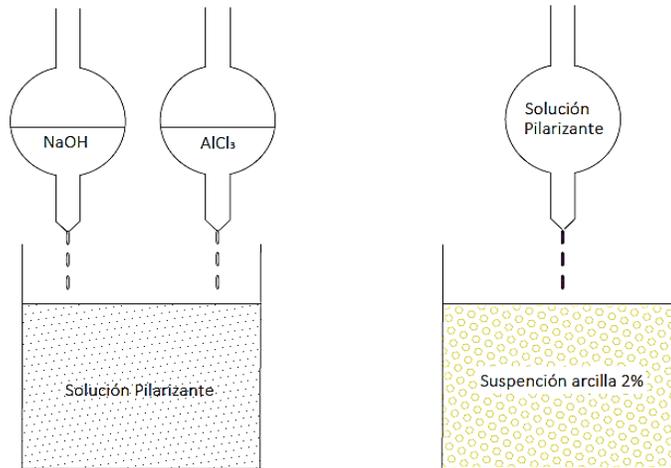


Figura 1.3. Método de pilarización en medio diluido [24].

Las arcillas pilarizadas han recibido considerable atención durante las últimas décadas debido a las características que presentan, elevada área superficial, volumen y tamaño de poro considerable, estabilidad mecánica y térmica [30], junto con la variedad de metales (fases activas) que pueden ser incorporadas en la estructura del mineral [17]. El pilar más estudiado ha sido el de aluminio, debido a que este metal forma especies poliméricas de gran tamaño y elevada carga (polihidroxitación), que pueden ser intercambiadas con los cationes de compensación de la arcilla. Adicionalmente, el aluminio es el tercer elemento más abundante en la tierra [24, 31]. La especie polimérica de aluminio empleada en los procesos de pilarización se denomina ion Keggin (Figura 1.4) y su estructura está formada por una unidad tetraédrica central de $\text{Al}(\text{OH})_4$ rodeada de doce grupos octaédricos de $\text{Al}(\text{OH})_6$. Se han encontrado cinco isómeros estructurales del ion Keggin de aluminio, siendo el isómero $\epsilon\text{-Al}_{13}$ el comúnmente usado como agente pilarizante [31].

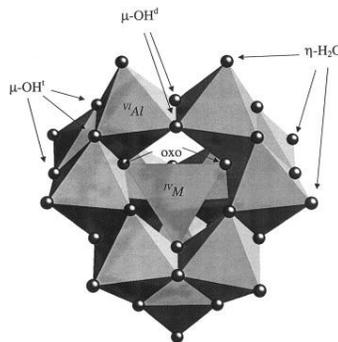


Figura 1.4. La estructura del ion Keggin de aluminio. Estructura con tetraedro central (MO_4 : AlO_4), rodeado por 12 octaedros de AlO_6 dispuestos en cuatro subunidades triméricas, con 12 sitios $\eta\text{-H}_2\text{O}$ de agua ligada y dos conjuntos de sitios $\mu\text{-OH}^t$ y $\mu\text{-OH}^d$ conectados a las subunidades triméricas [32].

La síntesis del ion Keggin se realiza mediante hidrólisis de una sal de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una base que generalmente es NaOH o Na_2CO_3 , empleando relaciones molares OH/Al entre 2.0 y 2.4, y temperatura entre 60 y 80 °C. Sterte (1988) observó que el Al^{3+} puede ser ampliamente hidrolizado sin precipitación hasta relaciones de OH/Al de 2.5 [33]. Experimentalmente se ha encontrado que en soluciones con basicidad igual o menor a 1.5, la formación del catión polimérico de aluminio no se ve favorecida [22]; por lo tanto se considera que el grado de hidrólisis o basicidad es una de las variables más importantes para el control de las especies de aluminio formadas.

Johansson et al. (1960) y Johanson (1962) dedujeron la estructura del sulfato de Al_{13} mediante análisis de difracción de rayos X y establecieron su fórmula como $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [34, 35]. Una de las principales características de la estructura Keggin de aluminio en las PILC es el aumento de la distancia interlaminar, lo que aporta estructura porosa y gran área superficial a los materiales. Se han encontrado valores de espaciado basal para esmectitas intercaladas con Al_{13} cercanos a 1.8 nm, correspondiente a un Δd de 0.9 nm [24].

Otros cationes metálicos polivalentes han sido empleados en la síntesis de agentes pilarizantes mixtos, entre ellos Fe, Cu, Cr, Zr, Co, Ti y Ga [11, 36]. En 1988, la revista *Catalysis Today* dedicó una edición a la síntesis, estructura y propiedades de arcillas pilarizadas con zirconio y hierro, destacando ventajas de estos materiales como aumento del espaciado interlaminar entre 0.6-1 nm, buena estabilidad térmica y elevada área superficial (200-500 m^2/g) [24, 37-41].

El inicio del uso de materiales laminares como catalizadores data del siglo XIX en procesos de cracking, encontrándose potencialidad de la arcilla natural y modificada [20]. Las arcillas pilarizadas son materiales promisorios en la química verde, debido a que pueden generar sólidos con alta selectividad y rendimiento para fines específicos, con la ventaja de ser sustancias no peligrosas y de fácil recuperación [16, 42]. Las PILCs han sido empleadas como soportes catalíticos en reacciones de etilación, alquilación, isomerización, esterificación, oxidación e hidrodesealquilación, entre otras [11, 16, 24, 43, 44]; así como catalizadores en la reducción de NO_x y procesos Fischer-Tropsch. También han sido patentadas sus aplicaciones en la síntesis de productos químicos [43, 44]. En la Tabla 1.1 se resumen algunas aplicaciones de arcillas pilarizadas.

La actividad catalítica de las arcillas pilarizadas depende de la cantidad y naturaleza de la fase activa incorporada, así como de la metodología empleada para la síntesis; de manera que el material obtenido presente propiedades físicas y químicas adecuadas para procesos catalíticos específicos. Según Molina et al. (2011), el 22% de las arcillas pilarizadas se emplean en

reacciones petroquímicas y el 29% en procesos de oxidación, y el 85% de las publicaciones sobre arcillas y pilarización están relacionadas con procesos catalíticos [42].

Tabla 1.1 Aplicaciones de las arcillas pilarizadas en diferentes reacciones químicas.

| Proceso | Material | Ref |
|---|---|-------------|
| Craqueo | Al-montmorillonita Al-Zr-PILC–hectorita Ni/Al-saponita Ce-Al-montmorillonita Ga-montmorillonita Cr-montmorillonita | [37, 45-47] |
| Hidrocraqueo n-alcanos | Pt-Ga/Al-PILC Pt-Ce/Al-PILC | [30, 48] |
| Síntesis de Fisher Tropsch | Ru/Al- montmorillonita | [49] |
| Hidroxilación de fenol y eterfenol | Ti-montmorillonita Al-bentonita | [50] |
| Alquilación | Al-montmorillonita | [51, 52] |
| Reducción catalítica selectiva de NOx | V-montmorillonita Ti-montmorillonita Ti-Cu-saponita Fe-bentonita Fe-Cr/TiO ₂ -PILC Al-PILC | [53-56] |
| Deshidratación de glucosa y ácidos orgánicos | Fe-Al- montmorillonita Cr-Al-motmorillonita | [57, 58] |
| Deshidratación de 1-butanol, 1-pentanol, metanol, hidrocarburos | Al-montmorillonita Ti-montmorillonita | [59, 60] |
| Isomerización parafinas, hexano, heptano, m-xileno, buteno/iso-buteno | Al-montmorillonita Al-beidellita Pt/Al-PILC Ga-montmorillonita | [48, 61-63] |
| Reformado de metano | Ni/La/Al-PILC | [64] |
| Hidrogenación | Pt-Pd/Al-PILC Zn/Al-PILC Zn/Ga-PILC Ni/Al-PILC | [65] |
| Fotoquímicos | Ti-montmorillonita | [66] |
| Oxidación húmeda- Fenton, foto-Fenton. Procesos de oxidación avanzada (PAO's) | Cu-Fe-montmorillonita Al-Fe-PILC Al-Cu-PILC Al-Fe-Cu-PILC Al-Ce-Fe-PILC Cu/Al-PILC Fe/Al-PILC | [42, 67-75] |

1.3.1. Arcillas pilarizadas con el sistema Al-Fe

El hierro es el metal de transición más abundante en la tierra y el cuarto de todos los elementos en la corteza terrestre. Este metal puede oxidarse del estado +2 a +3 o +6. Rara vez se encuentra como metal puro, porque se oxida fácilmente en presencia de oxígeno y humedad [76, 77]. Se conocen cerca de 16 óxidos e hidróxidos de hierro (hematita α -Fe₂O₃, magnetita Fe₃O₄, goetita α -FeOOH, bernalita Fe(OH)₃ y maghemita γ -Fe₂O₃, entre otros) [78], ampliamente utilizados en procesos de catálisis. Gracias a las características fisicoquímicas de estos óxidos (área superficial, volumen de poro y estructura cristalina), se han empleado en reacciones oxidativas [79], junto con oxidantes fuertes como el oxígeno o peróxido de hidrógeno [29]. Partículas y nano partículas metálicas de hierro (Fe⁰), han demostrado actividad catalítica en la eliminación de sustancias tóxicas y colorantes en medio acuoso [80].

La importancia del hierro en catálisis homogénea y heterogénea ha incidido en varias disciplinas científicas [78]. La catálisis heterogénea del hierro ha tomado relevancia en la obtención de productos en el mundo, por ejemplo, en las reacciones de Haber-Bosch se emplean catalizadores de Fe para convertir el nitrógeno molecular en amoníaco. De similar importancia económica están los procesos de Fischer-Tropsch, las reacciones de gas de síntesis y la polimerización para la obtención de poliestireno y poliacrilatos [77, 81].

La síntesis de arcillas con pilares mixtos Al-Fe data desde 1989, cuando Lee et al. (1989) obtuvieron una montmorillonita pilarizada, usando una relación de Al/Fe igual a 2.5 e hidrolizando con Na₂CO₃. El material obtenido fue caracterizado por medio de espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X, microscopía de transmisión de electrónica, capacidad de intercambio catiónico y adsorción de gas nitrógeno; encontrando estabilidad térmica de los cristales de hierro formados, soportados principalmente en la superficie de los pilares de óxido de aluminio [82]. Pálinkó et al. (1997) sintetizaron y caracterizaron una montmorillonita pilarizada con el sistema mixto Al/Fe, encontrando que la expansión en las capas de la arcilla fue debida a la presencia de iones tipo Keggin y óxidos de hierro hidratados [83]. En resumen, las ventajas y características de este metal se han aprovechado para la síntesis de pilares mixtos Al-Fe, en donde el Fe puede actuar como fase activa en los procesos catalíticos. Cuando el hierro es un componente de los pilares, este otorga propiedades redox al material [83] y la formación de pilares mixtos de Al-Fe genera un aumento del área superficial específica del material laminar. Se ha pilarizado montmorillonita y laponita con Al-Fe, obteniéndose materiales meso y macroporosos [84]. Las PILCs han sido empleadas principalmente como catalizadores o soporte de otras fases activas, sin embargo, también se han utilizado como adsorbentes de gases y vapores (COV's, CH₄) [85, 86].

Las arcillas pilarizadas con Al-Fe se han empleado en Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) para la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos [42, 67, 74, 79, 84, 87, 88].

Entre los contaminantes más estudiados se destacan el fenol [29, 75, 89-92], cloro-nitrofenoles [67], colorantes [70, 88, 93], pesticidas-herbicidas [94] y compuestos orgánicos volátiles [14, 95]. Del total de publicaciones relacionadas con PILCs para el tratamiento de aguas mediante PAOs, el 22 y 23% están centrados en la remoción de fenol y colorantes, respectivamente [42].

1.3.2. Impregnación húmeda de arcillas pilarizadas

Muchos catalizadores consisten en un componente activo depositado en un soporte específico (por ejemplo, sílice, alúmina, carbón). El rol del soporte puede ser mejorar las propiedades (por ejemplo estabilidad) del componente activo, o participar directamente en la reacción catalítica (por ejemplo, proporcionando sitios ácidos) [96]. La deposición de elementos activos sobre sólidos porosos ha sido una de las técnicas más empleadas en la preparación de catalizadores y dentro de esta, la impregnación ha sido el método más utilizado, debido a que es un proceso sencillo y económicamente viable. Consiste en poner en contacto el sólido poroso con una solución (generalmente acuosa) que contiene el metal a soportar, seguido de un secado y posterior activación del catalizador. Los procesos de impregnación pueden desarrollarse por dos vías, impregnación seca o impregnación húmeda. En la impregnación en seco, los poros del soporte absorben el solvente por capilaridad, mientras que, en la impregnación húmeda, el volumen del poro es saturado y el soluto se transfiere al soporte por medio difusión. Las propiedades de los catalizadores dependerán del tipo de distribución y dispersión que tengan las especies catalíticas (metales) sobre la superficie del soporte, así como tiempo y temperaturas de secado y calcinación [97, 98].

La impregnación húmeda incipiente ha sido ampliamente reportada como método para la preparación de catalizadores a partir de arcillas pilarizadas. Generalmente soluciones de sales metálicas se ponen en contacto con el mineral, en donde el volumen de la solución de impregnación coincide con el volumen de poros del soporte, garantizando el uso de una mínima cantidad de solvente. De esta manera, la carga del metal es controlada por la concentración de los iones metálicos presentes en la solución y la arcilla será el soporte físico de los mismos [98, 99].

Las arcillas pilarizadas impregnadas con metales han sido evaluadas en procesos de reducción y oxidación. Lin et al. (2007) sintetizaron Al-Ce-PILC y posteriormente la impregnaron con Cu (2%) para la reducción catalítica selectiva de NOx con hidrocarburos en presencia de oxígeno. El material sintetizado presentó un área superficial específica BET de 168 m²/g y un volumen de poro de 0.21 m³/g, alcanzando conversión de NOx del 56% a 623 K [100]. Ramírez et al. (2007) realizaron impregnación de Fe en una saponita previamente pilarizada con el polihidroxidación Al₁₃. Se evaluaron incorporaciones de Fe del 7.5, 13.0 y 17.0 %, mediante impregnación húmeda incipiente con acetato de hierro. Los materiales obtenidos se probaron

en el proceso Fenton para la degradación y mineralización de soluciones acuosas de naranja II, obteniéndose un 99% de decoloración y 91% de remoción de carbono orgánico total a 70 °C. Adicionalmente, la fase activa de Fe tuvo alta dispersión en el soporte, logrando áreas superficiales entre 130 y 170 m²/g, características favorables para el desarrollo de catalizadores en procesos de oxidación [101].

1.4. Procesos avanzados de oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) o AOP's (por sus siglas en inglés Advanced Oxidation Process), son una alternativa para el tratamiento de contaminantes orgánicos (fenoles, productos farmacéuticos y agroquímicos, entre otros) en medio acuoso [79, 102]. Estos emplean oxidantes fuertes como ozono, oxígeno o peróxido de hidrógeno, en combinación con catalizadores (metales de transición o sólidos semiconductores) y pueden ser asistidos con fuentes de radiación o ultrasonido [74, 103]. Glaze et al. (1987) establecieron el concepto de PAOs como tecnologías que involucran la generación radicales hidroxilo (HO•), los cuales son especies altamente reactivas y no selectivas en los procesos de oxidación [104, 105]. Actualmente, los PAOs están relacionados con procesos fisicoquímicos capaces de generar cambios en la estructura química de los compuestos a degradar [102, 106].

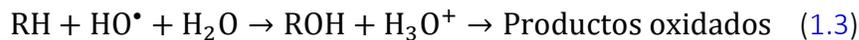
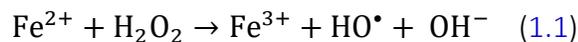
La versatilidad de aplicación de los PAOs se ve favorecida debido a su factibilidad termodinámica y velocidad de oxidación incrementada por la participación de los radicales hidroxilos. El radical HO• es el segundo oxidante con más alto potencial y puede reaccionar de 106 a 1012 veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono [102, 107]. En la Tabla 1.2 se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies oxidantes.

Los PAOs se pueden diferenciar según la fase en que se lleva a cabo la reacción (homogénea o heterogénea), el tipo de agente que emplean para la generación del radical HO• (O₃/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, TiO/H₂O₂) y de la asistencia o no con radiación (UV, US y electroquímicos). Estos procesos presentan ventajas frente a los sistemas de tratamiento convencionales de contaminantes, debido a que la oxidación puede llevar a mineralización parcial o total de las sustancias, es aplicable a contaminantes recalcitrantes presentes en concentración baja y media, presenta bajos consumos de energía y se proyecta como una de las alternativas para limitar uso de oxidantes residuales como el cloro [102, 105, 108].

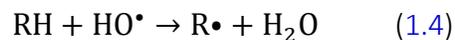
Tabla 1.2. Potenciales de reducción de algunos agentes oxidantes [106]

| Oxidante | Potencial de oxidación $E^\circ (V, 25^\circ C)$ |
|-------------------------|---|
| Flúor | 3.03 |
| Radical hidroxilo | 2.80 |
| Oxígeno atómico | 2.42 |
| Ozono | 2.07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1.78 |
| Permanganato de potasio | 1.68 |
| Cloro | 1.36 |
| Bromo | 1.09 |
| Yodo | 0.54 |

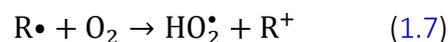
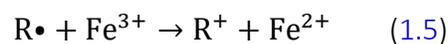
Uno de los PAOs más efectivos y económicos es el proceso Fenton, que utiliza sales de hierro Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno en medio acuoso para la generación de los radicales HO^\bullet [29, 109]. La generación del radical hidroxilo y la descomposición de la materia orgánica (RH) para este proceso involucra los siguientes pasos [102, 105]:

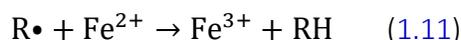


La degradación de la materia orgánica se da gracias a su rápida reacción con radicales hidroxilo, en donde el hidrógeno es abstraído desde compuestos orgánicos (C-H, N-H o O-H), y es adicionado a los enlaces C=C o compuestos aromáticos, según el potencial de ionización del compuesto orgánico [105, 106, 110, 111]:

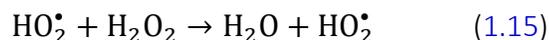
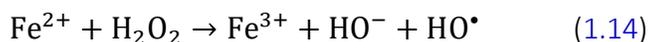
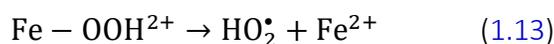


Los radicales (R^\bullet) intermediarios generados pueden ser oxidados al reaccionar con el Fe^{3+} , H_2O_2 , O_2 , u otros intermediarios generados, formando productos hidroxilados (ROH) que pueden continuar con el proceso de oxidación y reducción de metal [105, 111].





Si el medio de reacción está a $pH < 3$, la reacción es autocatalítica, los iones férricos generados (Fe^{3+}) descomponen el H_2O_2 en exceso hasta O_2 y H_2O , a través de un mecanismo en cadena. Durante la regeneración del Fe^{2+} se obtienen también radicales perhidroxilo, HO_2^\bullet . Esta reacción se denomina tipo-Fenton y es más lenta que la Fenton y representa el paso limitante de velocidad del proceso Fenton, ya que el H_2O_2 es consumido [102, 112].



Algunas de las ventajas que presenta el proceso Fenton homogéneo son [102, 107, 111]:

- El uso de las sales de hierro las cuales son de fácil manejo, bajo costo y no presentan toxicidad. Adicionalmente, el hierro es el metal de transición más abundante en la tierra.
- Fácil manejo del peróxido de hidrógeno.
- Condiciones del proceso a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Se logra descomposición de contaminantes en sustancias inocuas.

Sin embargo, algunas desventajas del proceso están relacionadas con las altas cantidades de sales de hierro empleadas, las cuales pueden exceder los límites de hierro admisibles en vertimientos; además el alto costo de H_2O_2 . Este último aspecto puede manejarse con el control de la relación Fe/H_2O_2 y la dosificación intermitente del H_2O_2 durante la reacción [102, 107, 113].

De manera análoga, el sistema Fenton ha funcionado con especies de hierro soportadas en diversos materiales, mediante procesos catalíticos heterogéneos (reacciones tipo Fenton). Este tratamiento es también denominado Oxidación Catalítica Vía Húmeda con Peróxido de Hidrógeno (CWHPO por sus siglas en inglés Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation) [29, 114]. Entre los materiales que pueden ser empleados como catalizadores en la CWHPO se tienen las arcillas pilarizadas con Al-Fe, en las cuales la fase activa de hierro es soportada sobre los pilares de aluminio, incrementando la estabilidad del metal (baja lixiviación) y permitiendo heterogenizar la reacción de oxidación. La CWHPO se presenta como una alternativa para el de tratamiento de aguas contaminadas con sustancias recalcitrantes, entre ellas los colorantes,

matriz de estudio en este trabajo [29, 69, 114-116]. En la [Tabla 1.3](#) se muestra un resumen de aplicación de arcillas pilarizadas en procesos de oxidación de tipo Fenton de colorantes, así como el grado de decoloración y mineralización alcanzado.

Tabla 1.3. Procesos de oxidación para decoloración de colorante empleando arcillas pilarizadas.

| Colorante | Fase activa | Condiciones | | | Proceso | Resultado | Ref |
|------------------------------|---------------|-------------|------|-------|---------------------|---|-------|
| | | [°C] | [h] | pH | | | |
| Tartrazina | Al-Fe-PILC | 75 | 4 | - | CWHPO | 97% decoloración | [70] |
| Azul de metileno | Fe-PILC | 27 | 3 | 3 | Foto-Fenton | 93 % decoloración | [117] |
| Naranja II | Al-Ni-Fe-PILC | 60 | 3 | 3 | CWHPO | 72.32% decoloración | [118] |
| Rojo brillante reactivo X-3B | Al-Fe-B | 27-30 | 1.6 | 3.0 | Foto-Fenton (solar) | >98 % decoloración, 71% mineralización (DQO) | [88] |
| Negro ácido 1 | Fe-PILC | 30 | 1.5 | 3 | Foto-Fenton | 100 % mineralización (COT) y decoloración | [119] |
| Naranja II | Fe-Lap | 20 | 1.5 | 3 | Foto-Fenton | 70 % mineralización (COT) >90% decoloración | [120] |
| Rojo congo-verde malaquita | Fe-PILC | 25 | 1 | 2.5-3 | Foto-Fenton | 100 % decoloración (20 min) | [121] |
| Naranja brillante X-GN | Fe-VT | 30 | 1.25 | 3 | Foto-Fenton | 98.7% decoloración 54.4% mineralización (COT) | [87] |

Los colorantes sintéticos más empleados en las industrias de alimentos, textil, cosmética y farmacéutica son los colorantes tipo azo, y uno de los principales problemas asociados con su uso es la fuerte coloración de los efluentes [122]. Es así como las aguas coloreadas conducen al deterioro no solo del aspecto estético del recurso hídrico, sino también a la disminución en la permeabilidad de luz, del oxígeno disuelto y de la flora y fauna acuática; generando restricciones en los usos del agua [123].

Durante los procesos de teñido, los colorantes no se fijan completamente al sustrato y gran parte de estos se pierde durante lavados y métodos de aplicación, ingresando entre el 10 y 15% a las aguas residuales del proceso [124, 125], afectando finalmente a los cuerpos de agua receptores de los vertimientos. La Unión Europea (UE) ha aprobado normas en las cuales los

alimentos y bebidas que contengan colorantes azoicos deben ser etiquetados con el número E y la advertencia de consumo [126].

El colorante rojo Ponceau ($C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$), también conocido como rojo cochinilla A, rojo N°7, aditivo E124 e industrialmente como CI 16255 con número de registro CAS 2611-82-7 (Figura 1.5); es uno de los colorantes más empleados en la industria de alimentos (confitería, bebidas, cárnicos, entre otros) y puede considerarse como un caso particular de colorante azo sulfonado. Algunos estudios relacionan la ingesta de este colorante con problemas de hiperactividad, insomnio y asma en los niños. Como resultado de los anteriores estudios, la Comunidad Europea han reducido los límites permisibles de ingesta diaria desde 4 a 0.7 mg/kg de masa corporal [127, 128].

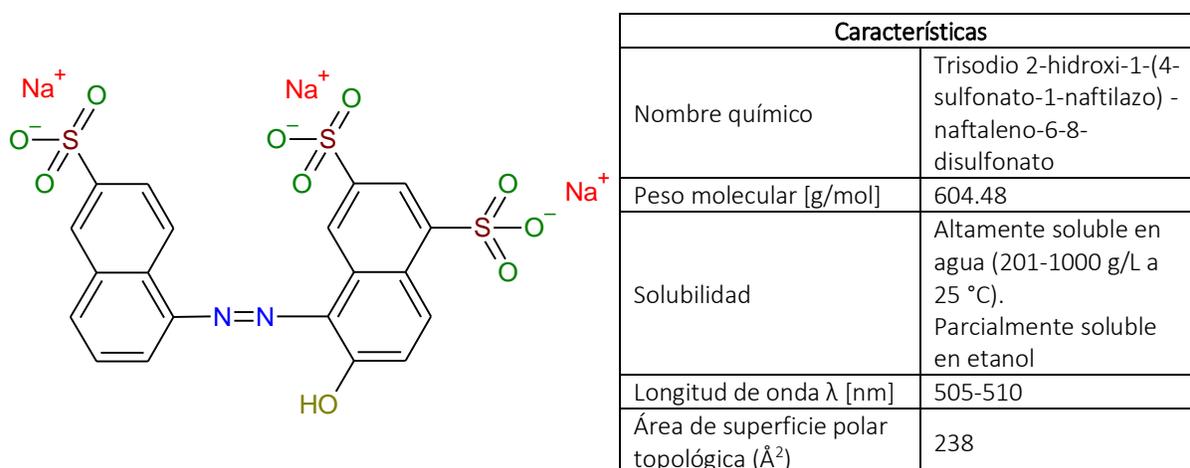


Figura 1.5. Estructura y propiedades del colorante azo Ponceau 4R [128, 129].

El impacto ambiental que tienen los azo-colorantes empleados en alimentos ha sido poco investigado, en comparación con los colorantes utilizados en la industria textil. Los reportes sobre tratamiento de aguas contaminadas con rojo Ponceau 4R y otros colorantes azoicos sulfurados son limitados [127, 130].

La degradación del colorante rojo 4R aplicando PAOs, se limita a procesos homogéneos Fenton, foto Fenton y fotoelectro-Fenton. Utilizando una solución de Fe^{3+} y H_2O_2 se ha logrado decoloración y mineralización del 98% y 86.2%, respectivamente, con tiempo de reacción de 2 h [109]. El tratamiento de una mezcla de colorantes de alimentos (E122, E124 y E129) mediante electro-Fenton y fotoelectro-Fenton (solar), mostró una rápida decoloración y remoción del 95% de la carga orgánica; siendo el fotoelectro-Fenton el de mejor respuesta [131].

1.5. Modelos cinéticos de decoloración

El estudio cinético de la reacción de oxidación de colorantes abarca el cálculo de la velocidad de reacción y la determinación de los parámetros correspondientes. El ajuste de los datos del estudio cinético a los modelos matemáticos establecidos en la literatura, permiten la obtención de variables para el diseño de reactores, el escalado del proceso, al igual que contribuyen a predecir el comportamiento de la reacción. De hecho, los modelos cinéticos obtenidos a escala laboratorio son cruciales para un desarrollo a mayor escala de los reactores catalíticos [132].

En los procesos de degradación de colorantes se han propuesto cinéticas de decoloración de primer orden [133], de pseudo primer orden [134] y un modelo de dos cinéticas de primer orden en reacciones en serie [135]. La decoloración del metil naranja en un proceso tipo-Fenton con un catalizador mesoporoso ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) se ajustó a una cinética de primer orden (Ecuación 1.16), con una correlación de 0.94 y una constante de reacción de $3.36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [133]. La fotodegradación del amarillo reactivo 17 con nanopartículas de TiO_2 se evaluó mediante la decoloración hasta la concentración de equilibrio (C), y los datos se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden y al modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación 1.17) [134].

$$-\frac{dc}{dt} = kC^n \quad (1.16)$$

$$-\frac{dC_o}{dt} = \frac{k_t K C_o}{1 + K C_o} \quad (1.17)$$

Bergamini et al. [135] evaluaron la decoloración en la degradación foto-catalítica (TiO_2/UV) de colorantes reactivos y ajustaron los datos experimentales a un modelo cinético compuesto por dos cinéticas de primer orden en una secuencia de reacciones $\text{colorante} \xrightarrow{k_1} \text{intermediarios} \xrightarrow{k_2} \text{productos decolorados}$. Lo anterior debido a que la correlación gráfica de los datos de decoloración en función del tiempo mostró dos regiones, cada una con cinética de primer orden. Asumiendo que ambas reacciones son de primer orden, los autores propusieron un modelo tipo “batch” para la concentración de los colorantes (CD) y de los intermediarios (CI) descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_1 \rightarrow C_D = C_{D,0} e^{-k_1 t} \quad (1.18)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_1 C_D - k_2 C_I \rightarrow C_I = \left(\frac{k_1 C_{D,0}}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.19)$$

Este modelo es útil para la decoloración fotocatalítica, sin embargo, algunos autores han mencionado las limitaciones de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, dado el comportamiento no lineal de las cinéticas de reacción [136].

1.5.1. Función logística continua y ecuación de Fermi

La función logística se planteó para estimar el crecimiento de microorganismos y se deriva de la suposición de un sistema cerrado, con recursos finitos, en el cual la tasa de crecimiento de la población es proporcional al número de organismos y a la cantidad de los recursos disponibles para continuar con el crecimiento. Matemáticamente la función logística se traduce en [137]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{rN(K-N)}{K} \quad (1.20)$$

donde dN/dt es la tasa de crecimiento, N es el número de microorganismos momentáneamente, K es el máximo número de organismos que el hábitat puede soportar, y r una constante denominada tasa máxima de crecimiento.

De la integración de la Ecuación 1.20, se obtiene:

$$N(t) = \frac{K}{[1+\exp(d-rt)]} \quad (1.21)$$

donde la constante d , representa la tasa de crecimiento en el punto de inflexión.

Haciendo $N_{max} = K$, capacidad del hábitat, t_c es el punto de inflexión de $N(t)$ o $N(t)/N_{max}$, y a representa la tasa crecimiento cerca al punto de inflexión, que está cerca al 90% del crecimiento a $t_c \pm 3a$ [138].

$$\frac{N(t)}{N_{Max}} = \frac{1}{\left(1+\exp\left(\frac{t_c-t}{a}\right)\right)} \quad (1.22)$$

Una gráfica de la función logística (Ecuación 1.21 o 1.22) tiene un comportamiento simétrico sigmoide como se ve en la Figura 1.6. El modelo es flexible y puede ajustarse a curvas sigmoides, siempre que su asimetría no se sea demasiado grande. Igualmente, esta función es adecuada para un crecimiento brusco (reflejada en una constante a de una magnitud pequeña) y una tasa de crecimiento moderada o lenta (reflejada en una constante a de gran magnitud). El “tiempo de retraso”, es decir, el tiempo que precede al régimen de crecimiento exponencial, se manifiesta principalmente en la magnitud t_c en relación con la constante a , y comúnmente cuanto más alto es el primero (t_c), más largo es el retraso. Es importante considerar que cuando los datos disponibles corresponden a las etapas iniciales del proceso, la ecuación no se puede usar de manera confiable para calcular el nivel de crecimiento asintótico mediante extrapolación. Esto se debe a que el ajuste de la ecuación es muy sensible a la magnitud de N_{max} y su uso puede llevar a un error considerable [137].

Por su parte, la función Fermi tiene las mismas características matemáticas de la ecuación logística continua y se puede ajustar a curvas que no son extremadamente asimétricas alrededor del punto de inflexión. La ecuación de Fermi es una “función imagen” de la función logística (Figura 1.6) y puede ser escrita en la forma [138]:

$$\frac{N(t)}{N_o} = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{t-t_c}{a}\right)\right)} \quad (1.23)$$

La [Ecuación 1.23](#) describe un decaimiento sigmoide en lugar que un crecimiento [138]. La función de Fermi tiene la base matemática de la ecuación logística continua, con la ventaja que las constantes pueden ser fácilmente interpretadas en términos de la forma de la curva, como se describe a continuación.

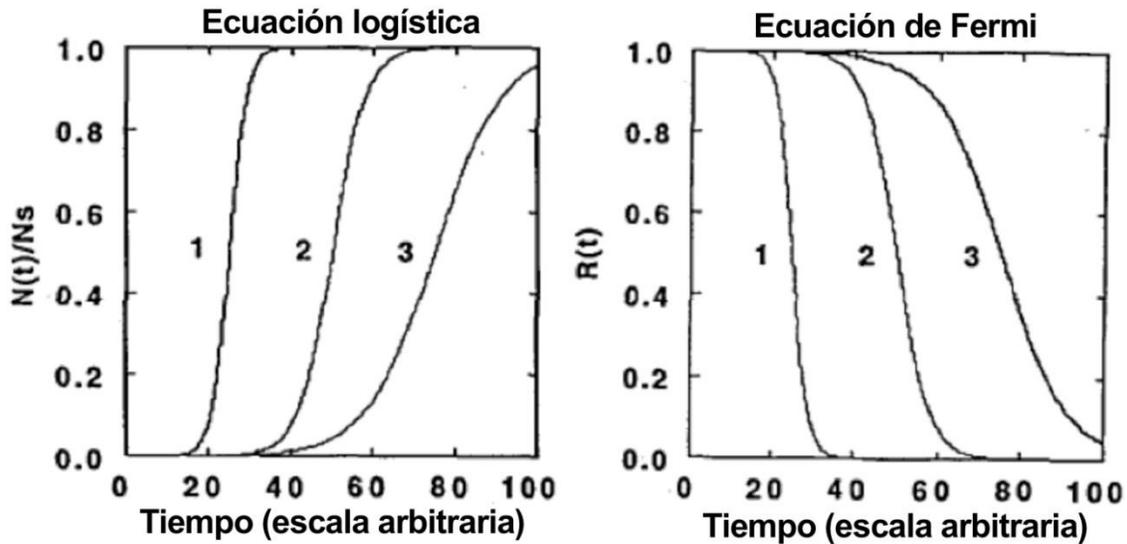


Figura 1.6 Función logística continua y ecuación de Fermi [137].

Modelo de Fermi aplicado a PAOs en decoloración

En el desarrollo del modelo cinético de un proceso avanzado de oxidación, los estudios sugieren que una cinética de reacción de primer orden ([Ecuación 1.22](#)) puede describir la degradación de contaminantes por un PAO. Para esto, se han desarrollado pseudo-modelos de primer orden de dos pasos ([Ecuación 1.26](#)) que describen el periodo de inducción observado en la activación del H_2O_2 por catálisis heterogénea (degradación lenta) y la posterior degradación rápida de los contaminantes (función sigmoide) [136].

La velocidad de reacción viene dada por:

$$-r = k'C \quad (1.24)$$

donde k' es la constante cinética de reacción de pseudo primer orden y C la concentración de colorante.

Del balance de materia en un reactor batch se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = -(-r) W \quad (1.25)$$

donde n es el número de moles del colorante.

Reemplazando la Ecuación 1.24 en la Ecuación 1.25 e integrando el modelo cinético se obtiene:

$$\frac{c(t)}{c_o} = \exp\left[-k' \left(\frac{W}{V}\right) t\right] \quad (1.26)$$

donde W es la masa del catalizador, V el volumen de reacción de la fase líquida (constante) y W/V la dosis de catalizador empleado.

La constante cinética se ha determinado por análisis de regresión, considerando que la concentración del colorante disminuye y exhibe dos regiones lineales (en escala semi-logarítmica). Sin embargo, este pseudo-modelo de primer orden de dos pasos presenta limitaciones dado que el periodo de transición entre cada región lineal es subjetivo y el comportamiento del periodo de inducción no es exactamente lineal (Figura 1.7) [136].

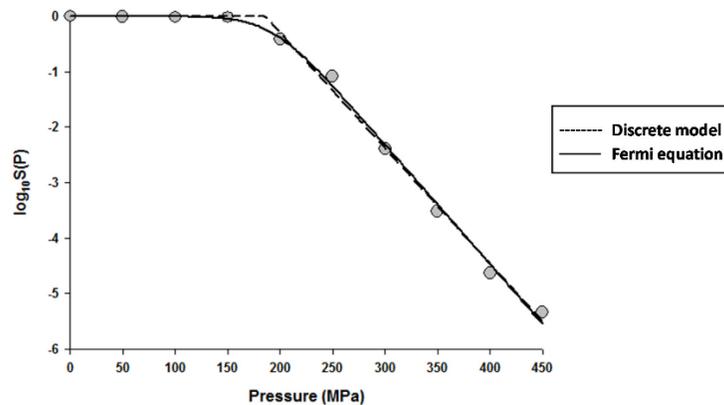


Figura 1.7. Regiones lineales y ecuación de Fermi [139].

Debido a estas limitaciones se ha planteado la opción de usar un modelo (cinético) empírico o semi-empírico que considere la influencia de las condiciones de reacción [136]. La función de Fermi se ha adaptado para este sistema que presenta una curva sigmoidea en términos de conversión de colorantes, la cual es típica de reacciones con radicales o auto-catalíticas y viene dado por la Ecuación 1.27:

$$\frac{c(t)}{c_o} = \frac{1}{1+\exp[k(t-t^*)]} \quad (1.27)$$

donde k es la constante cinética para la reacción de pseudo primer orden que incluye la dosis de catalizador W/V y el tiempo de transición t^* relacionado con el punto de inflexión de la curva de concentración del contaminante, en donde se aprecia simultáneamente la degradación lenta (periodo de inducción) al inicio de la reacción y la posterior descomposición

rápida del contaminante modelo (colorante) [132]; comportamiento característico de las reacciones de oxidación que emplean catalizadores basados en Fe para la descomposición del H₂O₂ [140].

El modelo de Fermi se ha empleado en reacciones heterogéneas para la degradación de colorantes. Ramírez et al. (2011) utilizaron este modelo para describir el efecto de las condiciones de reacción del naranja II mediante un proceso heterogéneo de oxidación con peróxido de hidrógeno (CWHPO) catalizado por saponita impregnada con Fe(II) [136]. Otros autores han empleado la ecuación de Fermi para describir la oxidación catalítica con peróxido del 4-nitrofenol empleado Al-Fe-PILC [141].

1.6. Referencias

1. Reyes Jaramillo, I. (2000). Las arcillas: barro, creación, vida y arte. *ContactoS*, Vol. 36, p. 24-32.
2. Bergaya, F. and Lagaly, G. (2006). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F.;Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 1-19.
3. Dominguez, J.M. and Schifter, I. (1992). ¿Qué son las arcillas?, in *Las Arcillas: El Barro Noble* Fondo de Cultura Económica, México D.F. p. 1-80.
4. Castells, X.E. (2009). Residuos Destinados a la Fabricación de Materiales Densos, in *Reciclaje de Residuos Industriales. Residuos Sólidos Urbanos y Fangos de Depuradora*. Xavier Elías. Ed. Díaz de Santos, Madrid, España. p. 341-408.
5. Laguna E., O.H.; Molina G., C.M.; Moreno, S. and Molina G., R. (2008). Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (noreste del Tolima-Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra*, Vol. 23, p. 14.
6. Jordán, M.M.; Meseguer, S.; Pardo, F. and Montero, M.A. (2015). Properties and possible ceramic uses of clays from lignite mine spoils of NW Spain. *Applied Clay Science*, Vol. 118, p. 158-161.
7. Istrate, O.M. and Chen, B. (2018). Structure and properties of clay/recycled plastic composites. *Applied Clay Science*, Vol. 156, p. 144-151.
8. García Romero, E. and Suárez Barrios, M. (2002). Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense. Madrid ,España. p. 1-25.
9. Behrens, A.; Giljum, S.; Kovanda, J. and Niza, S. (2007). The material basis of the global economy: Worldwide patterns of natural resource extraction and their implications for sustainable resource use policies. *Ecological Economics*, Vol. 64(2), p. 444-453.
10. Guggenheim, S. and Martin, R.T. (1996). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44(2), p. 713-715.
11. Pergher, S.B.C.; Corma, A. and Fornes, V. (1999). Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, Vol. 22, p. 693-709.

12. Rautureau, M.; Figueiredo Gomes, C.d.S.; Liewig, N. and Katouzian-Safadi, M. (2017). Clay and Clay Mineral Definition, in *Clays and Health: Properties and Therapeutic Uses*. Rautureau, M. Ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland. p. 5-31.
13. Murray, H.H. (2006). Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties, in *Developments in Clay Science*. Murray, H.H. Ed. Elsevier. p. 7-31.
14. He, H.; Ma, L.; Zhu, J.; Frost, R.L.; Theng, B.K.G. and Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, Vol. 100, p. 22-28.
15. Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q.; Xi, Y.; Zhu, J. and He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, Vol. 123, p. 239-258.
16. Kurian, M. and Kavitha, S. (2016). A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Vol. 1, p. 47-54.
17. Brigatti, M.F.; Galán, E. and Theng, B.K.G. (2006). Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 21-81.
18. Ismadji, S.; Soetaredjo, F.E. and Ayucitra, A. (2015). Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, in *Clay Materials for Environmental Remediation*. Sanjay K, S. Ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland. p. 5-37.
19. Bergaya, F.; Lagaly, G. and Beneke, K. (2006). History of clay science: a young discipline, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F.;Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 1163-1181.
20. Shutherland, W.M. and Drean, T.A. (2014). *Wyoming Bentonite. Summary report*. Wyoming State Geological Survey. USA. p. 1-3.
21. Camacho Gómez, J.A. and Celeda Arango, C.M. (2004). Definición de zonas potenciales para esmectitas en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Instituto Colombiano de Geología y Minería, Bogotá, Colombia. p. 1-44.
22. Schoonheydt, R.A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G. and Gangas, N. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 71(12), p. 2367-2371.
23. Barrer, R.M. and Macleod, D.M. (1955). Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 51, p. 1290-1300.
24. Bergaya, F.; Aouad, A. and Mandalia, T. (2006). Pillared Clays and Clay Minerals, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F.;Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 393-421.
25. Arfaoui, J.; Ghorbel, A.; Petitto, C. and Delahay, G. (2017). Novel vanadium supported onto mixed molybdenum-titanium pillared clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH₃. *Chemical Engineering Journal*, Vol. Withdrawn articles in press., p. 1-25.
26. Vaughan, D.E.W. (1988). Pillared clays a historical perspective. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 187-198.
27. Molina, R.; Viera-Coelho, A. and Poncelet, G. (1992). Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays and Clay minerals*, Vol. 40, p. 480-482.

28. Frini, N.; Crespin, M.; Trabelsi, M.; Messad, D.; Van Damme, H. and Bergaya, F. (1997). Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Applied Clay Science*, Vol. 12(3), p. 281-292.
29. Sanabria, N.R.; Molina, R. and Moreno, S. (2008). Recent Tendencies in the Synthesis of Pillared Clays for Phenol Oxidation, in *Focus on Water Resource Research*. Heikkinen, E. Ed. Nova Science Publishers, Inc. p. 123-147.
30. Pesquera, C.; González, F.; Hernando, M.J.; Blanco, C. and Benito, I. (1995). Selectivity in the conversion of n-heptane on an Al-PILC modified with Ga. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 55(2), p. 267-274.
31. Casey, W.H. (2006). Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical Reviews*, Vol. 106(1), p. 1-16.
32. Rustad, J.R.; Loring, J.S. and Casey, W.H. (2004). Oxygen exchange pathways in aluminum polyoxocations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68(14), p. 3011-3017.
33. Sterte, J. (1988). Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 219-231.
34. Johansson, G. (1962). The crystal structure of $[Al_2(OH)_2(H_2O)](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $[Al(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 16(2), p. 403-420.
35. Johansson, G.; Lundgren, G.; Sillén, L.G. and Söderquist, R. (1960). On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenate. *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 14, p. 769-771.
36. Gil, A.; Korili, S.A.; Trujillano, R. and Vicente, M.A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, Vol. 53(2), p. 97-105.
37. Bartley, G.J.J. (1988). Zirconium pillared clays. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 233-241.
38. Jones, W. (1988). The structure and properties of pillared clays. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 357-367.
39. Warburton, C.I. (1988). Preparation and catalytic properties of iron oxide and iron sulphide pillared clays. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 271-280.
40. Fripiat, J.J. (1988). High resolution solid state NMR study of pillared clays. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 281-295.
41. Jones, S.L. (1988). The preparation and solution chemistry of Al(III) and Zr(IV) pillaring species. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 209-217.
42. Molina, C.; Casas, J.; Pizarro, A.H. and Rodriguez, J.J. (2011). Pillared Clays as Green Chemistry Catalysts: Application to Wastewater Treatment, in *Clay: Types, Properties and Uses*. Humphrey, J.P. and Boyd, D.E. Ed. Nova Science Inc., New York, United States. p. 435-474.
43. Ding, Z.; Klopogge, J.T.; Frost, R.L.; Lu, G.Q. and Zhu, H.Y. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. *Journal of Porous Materials*, Vol. 8(4), p. 273-293.
44. Fecheté, I.; Wang, Y. and Védrine, J.C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, Vol. 189(1), p. 2-27.
45. Occelli, M.L. and Finseth, D.H. (1986). Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 99(2), p. 316-326.

46. Kikuchi, E.; Seki, H. and Matsuda, T. (1991). Preparation of Pillared Montmorillonite with Enriched Pillars, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Poncelet, G.; Jacobs, P.A.; Grange, P. and Delmon, B. Ed. Elsevier, The Netherlands p. 311-318.
47. Occelli, M.L.; Landau, S.D. and Pinnavaia, T.J. (1984). Cracking selectivity of a delaminated clay catalyst. *Journal of Catalysis*, Vol. 90(2), p. 256-260.
48. Doblin, C.; Mathews, J.F. and Turney, T.W. (1991). Hydrocracking and isomerization of n-octane and 2,2,4-trimethylpentane over a platinum/alumina-pillared clay. *Applied Catalysis*, Vol. 70(1), p. 197-212.
49. Pinnavaia, T.J.; Rameswaran, M.; Dimotakis, E.D.; Giannelis, E.P. and Rightor, E.G. (1989). Carbon monoxide hydrogenation selectivity of catalysts derived from ruthenium clusters on acidic pillared clay and basic layered double-hydroxide supports. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, Vol. 87(0), p. 227-237.
50. Del Castillo, H.; Gil, A. and Grange, P. (1996). Hydroxylation of phenol on titanium pillared montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44(5), p. 706-709.
51. Butruille, J.-R. and Pinnavaia, T.J. (1992). Propene alkylation of liquid phase biphenyl catalyzed by alumina pillared clay catalysts. *Catalysis Today*, Vol. 14(2), p. 141-154.
52. Ming-Yuan, H.; Zhonghui, L. and Enze, M. (1988). Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 321-338.
53. Serwicka, E.M. and Bahranowski, K. (2004). Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. *Catalysis Today*, Vol. 90(1), p. 85-92.
54. Cheng, L.S.; Yang, R.T. and Chen, N. (1996). Iron oxide and chromia supported on titania pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Journal of Catalysis*, Vol. 164(1), p. 70-81.
55. Zhang, J.; Zhang, S.; Cai, W. and Zhong, Q. (2013). Effect of chromium oxide as active site over TiO₂-PILC for selective catalytic oxidation of NO. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 25(12), p. 2492-2497.
56. Qian, W.-Y.; Su, Y.-X.; Yang, X.; Yuan, M.-H.; Deng, W.-Y. and Zhao, B.-T. (2017). Experimental study on selective catalytic reduction of NO with propene over iron based catalysts supported on aluminum pillared clays. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 45(12), p. 1499-1507.
57. Lourvanij, K. and Rorrer, G.L. (1994). Dehydration of glucose to organic acids in microporous pillared clay catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 109(1), p. 147-165.
58. Lourvanij, K. and Gregory L, R. (1997). Reaction rates for the partial dehydration of glucose to organic acids in solid-acid, molecular-sieving catalyst powders. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 69(1), p. 35-44.
59. Jones, J.R. and Purnell, J.H. (1994). The catalytic dehydration of pentan-1-ol by alumina pillared Texas montmorillonites of differing pillar density. *Catalysis Letters*, Vol. 28(2), p. 283-289.
60. Del Castillo, H.L. and Grange, P. (1993). Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 103(1), p. 23-34.

61. Poncelet, G. and Schutz, A. (1986). Pillared montmorillonite and beidellite. Acidity and catalytic properties, in *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*. Setton, R. Ed. Springer, Dordrecht, Netherlands. p. 165-178.
62. Molina, R.; Moreno, S.; Vieiracoelho, A.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A. and Poncelet, G. (1994). Hydroisomerization hydrocracking of decane over Al and Ga pillared clays. *Journal of Catalysis*, Vol. 148(1), p. 304-314.
63. Moreno, S.; Sun Kou, R. and Poncelet, G. (1996). Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A comparative study. *Journal of Catalysis*, Vol. 162(2), p. 198-208.
64. Wang, S.; Zhu, H.Y. and Lu, G.Q. (1998). Preparation, characterization, and catalytic properties of clay-based nickel catalysts for methane reforming. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 204(1), p. 128-134.
65. Liu, W.-Q.; Zhao, L.; Sun, G.-D. and Min, E.-Z. (1999). Saturation of aromatics and aromatization of C₃ and C₄ hydrocarbons over metal loaded pillared clay catalysts. *Catalysis Today*, Vol. 51(1), p. 135-140.
66. Tanguay, J.F.; Suib, S.L. and Coughlin, R.W. (1989). Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 117(2), p. 335-347.
67. Zhou, S.; Zhang, C.; Hu, X.; Wang, Y.; Xu, R.; Xia, C.; Zhang, H. and Song, Z. (2014). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe, Al-Cu and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. *Applied Clay Science*, Vol. 95, p. 275-283.
68. Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchoule, C.; Majesté, A.; Tatibouët, J.M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N. and Gangas, N.H. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 27(4), p. L225-L230.
69. Barrault, J.; Bouchoule, C.; Echachoui, K.; Frini-Srasra, N.; Trabelsi, M. and Bergaya, F. (1998). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (AlCu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 15(3), p. 269-274.
70. Bankovic, P.; Milutinovic-Nikolic, A.; Mojovic, Z.; Jovic-Jovicic, N.; Zunic, M.; Dondur, V. and Jovanovic, D. (2012). Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, Vol. 58, p. 73-78.
71. Khankhasaeva, S.T.; Dashinamzhilova, E.T. and Dambueva, D.V. (2017). Oxidative degradation of sulfanilamide catalyzed by Fe/Cu/Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, Vol. 146, p. 92-99.
72. Hadjltaief, H.B.; Da Costa, P.; Galvez, M.E. and Ben Zina, M. (2013). Influence of operational parameters in the heterogeneous photo-Fenton discoloration of wastewaters in the presence of an iron pillared clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52(47), p. 16656-16665.
73. Tireli, A.A.; Guimares, I.D.; Terra, J.C.D.; da Silva, R.R. and Guerreiro, M.C. (2015). Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 22(2), p. 870-881.

74. Garrido Ramirez, E.G.; Theng, B.K.G. and Mora, M.L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Applied Clay Science*, Vol. 47(3-4), p. 182-192.
75. Najjar, W.; Azabou, S.; Sayadi, S. and Ghorbel, A. (2007). Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 74(1), p. 11-18.
76. Padrón, J.I. and Martín, V.S. (2011). Catalysis by Means of Fe-based Lewis Acids, in *Iron Catalysis: Fundamentals and Applications*. Plietker, B. Ed. Springer, Heidelberg, Deutschland. p. 1-26.
77. Fürstner, A. (2016). Iron catalysis in organic synthesis: A critical assessment of what it takes to make this base metal a multitasking champion. *ACS Central Science*, Vol. 2(11), p. 778-789.
78. Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2004). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Cornell, R.M. and Schwertmann, U. Ed. Wiley-Blackwell, Weinheim, Germany. p. 1-703.
79. Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A.A. and Wan Daud, W.M.A. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 64, p. 24-35.
80. Gautam, R.K. and Chattopadhyaya, M.C. (2016). Nanotechnology for Water Cleanup, in *Nanomaterials for Wastewater Remediation*. McCombs, K. Ed. Butterworth-Heinemann, Boston, United States. p. 1-18.
81. Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J. and Zani, L. (2004). Iron catalyzed reactions in organic synthesis. *Chemical Reviews*, Vol. 104(12), p. 6217-6254.
82. Lee, W.Y.; Raythatha, R.H. and Tatarchuk, B.J. (1989). Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes: I. Preparation and characterization. *Journal of Catalysis*, Vol. 115(1), p. 159-179.
83. Pálincó, I.; Lázár, K. and Kiricsi, I. (1997). Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mössbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe,Al and Cr,Al pillared montmorillonites. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 410-411, p. 547-550.
84. Mandalia, T.; Crespin, M.; Messad, D. and Bergaya, F. (1998). Large interlayer repeat distances observed for montmorillonites treated by mixed Al-Fe and Fe pillaring solutions. *Chemical Communications*, Vol. (19), p. 2111-2112.
85. Jiang, J.-Q.; Cooper, C. and Ouki, S. (2002). Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, Vol. 47(7), p. 711-716.
86. Pires, J. and Pinto, M.L. (2010). Pillared Interlayered Clays as Adsorbents of Gases and Vapors, in *Pillared Clays and Related Catalysts*. Gil, A.;Korili, S.A.;Trujillano, R. and Vicente, M.A. Ed. Springer Science & Business Media, New York, United States. p. 23-42.
87. Chen, Q.Q.; Wu, P.X.; Dang, Z.; Zhu, N.W.; Li, P.; Wu, J.H. and Wang, X.D. (2010). Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic

- degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. *Separation and Purification Technology*, Vol. 71(3), p. 315-323.
88. Li, Y.M.; Jin, Y. and Li, H.Y. (2005). Solar photooxidation of azo dye over mixed (Al-Fe) pillared bentonite using hydrogen peroxide. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 85(2), p. 313-321.
 89. Ramírez, J.H.; Galeano, L.A.; Pinchao, G.; Bedoya, R.A. and Hidalgo, A. (2018). Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6(2), p. 2429-2441.
 90. Timofeeva, M.N.; Khankhasaeva, S.T.; Chesalov, Y.A.; Tsybulya, S.V.; Panchenko, V.N. and Dashinamzhilova, E.T. (2009). Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 88(1-2), p. 127-134.
 91. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, p. 126-132.
 92. Carriazo, J.G.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M. and Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, Vol. 22(6), p. 303-308.
 93. Ejder-Korucu, M.; Gürses, A.; Doğar, Ç.; Sharma, S.K. and Açıkyıldız, M. (2015). Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications, in *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*. Sharma, S.K. Ed. Scrivener Publishing LLC, United States. p. 1-34.
 94. Marco Brown, J.L.; Undabeytia, T.; Torres Sánchez, R.M. and dos Santos Afonso, M. (2017). Slow-release formulations of the herbicide picloram by using Fe-Al pillared montmorillonite. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 24(11), p. 10410-10420.
 95. Gil, A. (2012). Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, Vol. 3(2), p. 137-148.
 96. Haber, J. (1991). Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991). *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 63(9), p. 1227-1246.
 97. Carballo Suárez, L.M. (2002). Preparación de Catalizadores Sólidos, in *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Carballo Suárez, L.M. Ed. Unidad de Publicaciones. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. p. 1-433.
 98. Haukka, S.; Lakomaa, E.L. and Suntola, T. (1999). Adsorption Controlled Preparation of Heterogeneous Catalysts, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Dąbrowski, A. Ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands p. 715-750.
 99. Maatman, R. and Prater, C. (1957). Adsorption and exclusion in impregnation of porous catalytic supports. *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 49(2), p. 253-257.
 100. Lin, Q.; Hao, J.; Li, J.; Ma, Z. and Lin, W. (2007). Copper-impregnated Al-Ce-pillared clay for selective catalytic reduction of NO by C₃H₆. *Catalysis Today*, Vol. 126(3), p. 351-358.

101. Ramirez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas-Cervantes, M.L.; López-Peinado, A.J. and Martín-Aranda, R.M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 71(1-2), p. 44-56.
102. Domènech, X.; Jardín, W.F. and Litter, M.I. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Blesa, M.A. Ed. CYTED, La Plata, Argentina. p. 3-26.
103. Primo, O.; Rivero, M.J. and Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153(1), p. 834-842.
104. Glaze, W.H.; Kang, J.-W. and Chapin, D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 9(4), p. 335-352.
105. Huang, C.P.; Dong, C. and Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, Vol. 13(5), p. 361-377.
106. Legrini, O.; Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, Vol. 93(2), p. 671-698.
107. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, Vol. 50(2), p. 59-80.
108. Deng, Y. and Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, Vol. 1(3), p. 167-176.
109. Arroyave Rojas, J.A.; Rodríguez Gaviria, E.M.; Barón Aristizábal, A.C. and Moreno Salazar, C.C. (2012). Degradación y mineralización del colorante rojo punzó empleando el reactivo de Fenton. *Producción + Limpia*, Vol. 7, p. 48-58.
110. Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8(4), p. 125-131.
111. Wang, J.L. and Xu, L.J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 42(3), p. 251-325.
112. Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2(1), p. 557-572.
113. Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G. and Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4(1), p. 762-787.
114. Baloyi, J.; Ntho, T. and Moma, J. (2018). Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Advances*, Vol. 8(10), p. 5197-5211.
115. Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Thomaidis, N.S. and Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 323, p. 274-298.

116. Zrnčević, S. and Gomzi, Z. (2005). CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(16), p. 6110-6114.
117. De Leon, M.A.; Sergio, M. and Bussi, J. (2013). Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, Vol. 110(1), p. 101-117.
118. Gao, H.; Zhao, B.X.; Luo, J.C.; Wu, D.; Ye, W.; Wang, Q. and Zhang, X.L. (2014). Fe-Ni-Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation degradation of orange acid II: Preparation condition and properties study. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 196, p. 208-215.
119. Sze Nga Sum, O.; Feng, J.; Hu, X. and Lock Yue, P. (2004). Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59(22), p. 5269-5275.
120. Feng, J.; Hu, X.; Yue, P.L.; Zhu, H.Y. and Lu, G.Q. (2003). A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science*, Vol. 58(3), p. 679-685.
121. Bel Hadjitaief, H.; Da Costa, P.; Galvez, M.E. and Ben Zina, M. (2013). Influence of operational parameters in the heterogeneous photo-Fenton discoloration of wastewaters in the presence of an iron-pillared clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52(47), p. 16656-16665.
122. Salem, M.A.; Abdel-Halim, S.T.; El-Sawy, A.E.-H.M. and Zaki, A.B. (2009). Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. *Chemosphere*, Vol. 76(8), p. 1088-1093.
123. Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K. and Gürses, M.S. (2016). Colorants in Health and Environmental Aspects, in *Dyes and Pigments*. Sanjay K, S. Ed. Springer Cham, Jaipur, India. p. 69-83.
124. Chen, K.-C.; Wu, J.-Y.; Liou, D.-J. and Hwang, S.-C.J. (2003). Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, Vol. 101(1), p. 57-68.
125. Langhals, H. (2004). *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd revised ed. Heinrich Zollinger Ed. John Wiley & Sons, Zürich, Germany. p. 1-593.
126. Comunidad Europea (CE). (2011). Reglamento (UE) N° 1129/2011 de la Comisión Europea. Diario Oficial de la Unión Europea. p. 177.
127. Thiam, A.; Brillas, E.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. and Sirés, I. (2016). Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180(Supplement C), p. 227-236.
128. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources Added to Food. (2009). Scientific Opinion on the re-evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive on request from the European Commission. *EFSA Journal*, Vol. 7(11), p. 1328.
129. National Center for Biotechnology Information. Ponceau 4R. PubChem Compound Database. Acceso: 11 de Marzo de 2018. Disponible en:

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/New_coccine#section=Computed-Properties.

130. Ghoneim, M.M.; El-Desoky, H.S. and Zidan, N.M. (2011). Electro-Fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*, Vol. 274(1), p. 22-30.
131. Thiam, A.; Sirés, I. and Brillas, E. (2015). Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. *Water Research*, Vol. 81(0), p. 178-187.
132. Rache, M.L.; Garcia, A.R.; Zea, H.R.; Silva, A.M.T.; Madeira, L.M. and Ramirez, J.H. (2014). Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 146, p. 192-200.
133. Panda, N.; Sahoo, H. and Mohapatra, S. (2011). Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 185(1), p. 359-365.
134. Rupa, A.V.; Manikandan, D.; Divakar, D. and Sivakumar, T. (2007). Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of reactive Yellow-17. *Journal of hazardous materials*, Vol. 147(3), p. 906-913.
135. Bergamini, R.B.M.; Azevedo, E.B. and Araújo, L.R.R.d. (2009). Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 149(1), p. 215-220.
136. Ramírez, J.H.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. (2011). Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 101(3-4), p. 197-205.
137. Peleg, M. and Shetty, K. (1997). Modeling microbial populations with the original and modified versions of the continuous and discrete logistic equations. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, Vol. 37(5), p. 471-490.
138. Corradini, M.G. and Peleg, M. (2006). Linear and non-linear kinetics in the synthesis and degradation of acrylamide in foods and model systems. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol. 46(6), p. 489-517.
139. Buzrul, S. (2017). Evaluation of different dose-response models for high hydrostatic pressure inactivation of microorganisms. *Foods*, Vol. 6(9), p. 1-15.
140. Silva, A.M.T.; Herney-Ramirez, J.; Soylemez, U. and Madeira, L.M. (2012). A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 121, p. 10-19.
141. Minz, S.; Garg, S. and Gupta, R. (2018). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol over Al-Fe, Al-Cu and Al-Cu-Fe pillared clays. *Indian Chemical Engineer*, Vol. 60(1), p. 16-36.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. Material de partida

El mineral de partida correspondió a una arcilla proveniente de Armero-Guayabal (Tolima), la cual es comercializada por la empresa GeaMinerales S.A.S. Esta arcilla fue caracterizada previamente y se encontró que corresponde a una esmectita dioctaédrica de tipo montmorillonita, con impurezas de cuarzo, feldespato, sillimanita e illita. La caracterización fisicoquímica de la arcilla bruta mostró un alto contenido en óxido de hierro y una relación másica de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.43. En la [Tabla 2.1](#) se muestra su composición química. El área superficial (S_{BET}) y volumen de poro determinados por medio de fisorción de N_2 fueron de $45.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.0654 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente [1].

[Tabla 2.1.](#) Composición química de arcilla proveniente de Armero-Guayabal [1].

| Componente | Composición másica (%) |
|-------------------------|------------------------|
| SiO_2 | 56.58 |
| Al_2O_3 | 15.88 |
| Fe_2O_3 | 7.51 |
| CaO | 3.43 |
| MgO | 2.24 |
| K_2O | 1.73 |
| Na_2O | 1.11 |
| TiO_2 | 0.70 |
| MnO | 0.13 |

2.2. Acondicionamiento y pre-tratamiento del material

La arcilla bruta se sometió a un proceso de molienda (molino de gruesos y un molino de aspas) y secado en un horno a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 36 h. El material fino (malla 100) se suspendió en agua (5% m/v) para posterior sedimentación gravimétrica (Ley de Stockes) en cono Imhoff, con el fin de recuperar la mayor parte del material esmético [2, 3]. La bentonita recuperada (arcilla purificada) se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min, se llevó nuevamente a secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h y se tamizó en malla número 100 (tamaño de grano $< 150 \text{ }\mu\text{m}$).

Una porción de arcilla purificada (50 g) se dispersó en 5 L de solución acuosa de NaCl 1.0 M durante 24 h y posteriormente se retiró el sobrenadante. Este procedimiento se repitió con el fin de homoionizar la arcilla con sodio. El mineral fue recuperado por centrifugación y lavado

con agua destilada hasta obtener una conductividad menor a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Finalmente, la arcilla purificada y homoionizada con sodio (denominada Bent-Na) se secó nuevamente a 60 °C por 24 h y tamizada en malla 100.

2.3. Síntesis de arcillas pilarizadas

2.3.1. Preparación de la solución pilarizante (Al y Al-Fe)

Las soluciones poliméricas de Al-Fe se prepararon con una proporción molar de hierro del 2, 6 y 10% [4, 5], manteniendo una relación molar de hidrólisis OH^-/metal de 2.2 [6-8]. A una solución acuosa 0.2 M de cloruro de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se adicionó lentamente una solución 0.2 M de NaOH (1 mL/min). El envejecimiento de la solución pilarizante fue de 24 h, manteniendo la temperatura entre 60 y 80 °C y la agitación mayor a 200 rpm. La preparación de la solución pilarizante de Al se realizó bajo las mismas condiciones de preparación de las soluciones de Al-Fe.

2.3.2. Proceso de intercalación y pilarización

Durante 24 h la arcilla homoionizada con sodio se mezcló con la solución pilarizante (precursores poliméricos de Al y Al-Fe), empleando una relación de 20 meq metal/g arcilla [4, 5, 9], agitación constante (200 rpm) y temperatura ambiente. Este proceso de intercambio catiónico de los iones sodio por los precursores poliméricos se denomina intercalación.

Luego de la intercalación, la arcilla se lavó con agua destilada y se recuperó por centrifugación a 5000 rpm durante 10 min. Finalmente, el material se secó a 60 °C por 24 h y se sometió a calcinación a 400 °C durante 2 h (rampa de calentamiento de 2 °C/min), convirtiendo el agente pilarizante intercalado (polihidroxidaciones de Al y Al-Fe) en óxidos de los metales (formación de pilares en la arcilla). Las arcillas pilarizadas se denominaron Al-Fe(2)-PILC, Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC, donde el valor entre paréntesis corresponde al porcentaje molar de hierro empleado en la síntesis.

2.3.3. Proceso de impregnación

Como se mencionó en el capítulo anterior, la deposición de elementos activos sobre sólidos porosos ha sido una de las técnicas más empleadas en la preparación de catalizadores, siendo la impregnación el método más usado [10, 11]. La arcilla pilarizada con el polihidroxidación de aluminio, denominada Al-PILC, fue impregnada con Fe, utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora del metal y el método de impregnación húmeda incipiente. Este procedimiento se realizó con el fin de incrementar la cantidad de fase activa en el material.

Se prepararon cinco sólidos con diferentes cargas de hierro (0.45, 2.5, 5.5 y 10.55% en masa), las cuales están dentro de los rangos establecidos para catalizadores tipo Fenton [12-14]. La sal

de hierro se disolvió en una mínima cantidad de agua destilada y esta fue adicionada a la Al-PILC. La suspensión se mantuvo a 60 °C y se agitó hasta evaporación total del agua. Los materiales impregnados fueron molidos en mortero, tamizados en malla 100 y tratados térmicamente a 400 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los sólidos fueron denominados Fe(%w)/Al-PILC, donde %w corresponde al porcentaje en masa de hierro impregnado.

2.4. Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales arcillosos está basada en técnicas instrumentales, entre las que se encuentran fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), fisorción de gas nitrógeno, espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) [15, 16].

La arcilla purificada y homoionizada con sodio y las arcillas pilarizadas fueron caracterizadas mediante FRX, DRX y sortometría de nitrógeno, con el fin de evaluar los cambios químicos, estructurales y texturales respecto a la arcilla de partida. En la [Tabla 2.2](#) se muestra la descripción de los equipos y condiciones empleadas.

[Tabla 2.2.](#) Técnicas de caracterización.

| Análisis | Técnica | Equipo / Condiciones de análisis | Propósito del análisis |
|--------------------------|---|---|---|
| Químico (Composición) | Fluorescencia de rayos X (FRX) | Magix Pro Philips, Modelo PW2440. Equipado con tubo de rodio y potencia máxima de 4 KW. Equipo con sensibilidad de 200 ppm (0.02%) para la detección de metales pesados. Método ASTM C1605-04. | Determinación de la composición química |
| Estructural | Difracción de rayos X (DRX) | Difractómetro Rigaku Miniflex II con radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$) a 30 kV (15 mA). Barrido 2 θ a un paso de 0.02° con velocidad de 2s. Rango de barrido | Determinación del espaciado basal d_{001} , para identificar cambios por calcinación y pilarización |
| Textural | Fisorción de gas nitrógeno (N ₂) a 77 K | Micromeritics ASAP 2020. Desgasificación por 1 hora a 90 °C y 3 horas a 300 °C. Las condiciones del análisis fueron las establecidas en los métodos estándar ASTM C1274-10, ASTM D1993-03(2008), ASTM D3663-03(2008), ASTM D4222-03(2008)). | Determinación del área superficial y microporosa, volumen de poro |

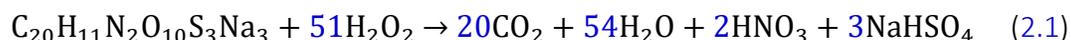
2.5. Evaluación de la actividad catalítica

Las arcillas pilarizadas se evaluarán en la reacción de oxidación vía húmeda con peróxido de hidrógeno (CWHPO) del colorante rojo Ponceau 4R a presión atmosférica. Para ello se empleó un reactor batch termostataado a 25 °C, abierto a la atmosfera, con capacidad de 500 mL y agitación magnética a 200 rpm. Al reactor se cargaron 300 mL de solución de rojo Ponceau 4R (25 ppm) y una masa fija de catalizador en polvo (500 mg de arcilla pilarizada Al-Fe(%)-PILC y entre 17.7- 522.3 mg de Fe(%w)/Al-PILC). El pH de medio de reacción se mantuvo en 3.6, mediante la adición de NaOH 0.1 M ó H₂SO₄ 0.1 M. Este valor de pH se ha establecido como óptimo para procesos de oxidación empleando arcillas pilarizadas [5, 17, 18]. La suspensión de arcilla y colorante se agitó durante 30 min, tiempo que garantiza condiciones estables de adsorción de acuerdo a ensayos previos. El tiempo de reacción se contabiliza desde que se adicionó el H₂O₂ (ver Figura 2.1).



Figura 2.1. Montaje de reacción para la evaluación catalítica de arcillas modificadas en CWHPO del colorante rojo Ponceau 4R.

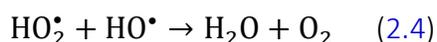
La dosis de peróxido de hidrógeno se estableció de acuerdo a la estequiometría de la reacción de oxidación total del colorante rojo Ponceau 4R en medio ácido, dado por las siguientes ecuaciones global e iónica:



No existe una regla para establecer la cantidad (dosis) de peróxido de hidrógeno necesaria para la oxidación de un colorante azoico, pues esta depende de la estructura del compuesto y normalmente se emplea un exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. Por ejemplo,

para la oxidación de tartrazina se han empleado dosis de H₂O₂ que no exceden 9 veces la cantidad estequiométrica [19], en tanto que para el naranja II la dosis varió entre 0.29 a 5.9 veces la estequiométrica [13, 20].

Para todos los ensayos de oxidación se adicionaron 7 mL de solución acuosa de H₂O₂, dosificados de la siguiente manera: 1 mL al tiempo cero y un flujo de 2 mL/h durante las siguientes 3 h. Aunque es frecuente la adición de la dosis total de H₂O₂ al inicio de la reacción, la dosificación paulatina de peróxido tiene efectos positivos en el aumento en la remoción de COT [21]. Cuando se tienen altas concentraciones de H₂O₂, los radicales HO• generados por la descomposición del peróxido pueden ser consumidos por el sistema en reacciones improductivas (efecto scavenger). Las siguientes ecuaciones describen el efecto antes descrito [21, 22]:



El seguimiento de la decoloración se realizó durante 5 h, con monitoreo cada 15 min durante los primeros 30 min de reacción y luego cada 30 min para el tiempo restante. Las muestras extraídas con una jeringa de vidrio fueron filtradas (Millipore de 0.45 μm) para la eliminación de catalizador remanente y posterior cuantificación del colorante mediante espectrofotometría UV-VIS (λ=507 nm) en un equipo Mapada V-1200. La mineralización de la reacción se realizó por cuantificación del carbono orgánico total (COT) al inicio y al final de la reacción. Como el H₂O₂ remanente en la solución (final de la reacción) afecta las mediciones de COT, este análisis se realizó 24 horas después de la recolección de la muestra. Una forma sencilla de eliminar el H₂O₂ en la solución es la adición de bisulfito de sodio (NaHSO₃), pero este reactivo incrementa la decoloración. El COT se midió en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania). Al finalizar la reacción se realizaron pruebas de estabilidad del catalizador, midiendo la concentración de hierro lixiviado en el medio acuoso por absorción atómica (Termo Fisher Scientific iCE 3500).

El desempeño catalítico de las arcillas pilarizadas en la reacción de oxidación del rojo Ponceau 4R se realizó con una masa de catalizador de 500 mg y dosis de H₂O₂ correspondiente a 3, 6 y 9 veces la cantidad estequiométrica.

Para la evaluación de la actividad catalítica de las Fe(%w)-Al-PILC se estableció un diseño central compuesto, con un esquema $2^k + 2xk + pc$, donde k corresponde al número de factores, 2 son los niveles a ser estudiados y pc son los puntos centrales. Los factores considerados fueron la cantidad de H₂O₂ (número de veces del factor estequiométrico (FE) de H₂O₂ en la reacción), cantidad de catalizador (mg) y porcentaje de Fe impregnado en el catalizador (Tabla 2.3). Los

rangos de los niveles de los diferentes factores se establecieron con base en ensayos de reacción preliminares y reportes encontrados en la literatura sobre aplicación de procesos tipo Fenton para la degradación de colorantes azo [13, 19, 21, 23-27].

Tabla 2.3. Niveles máximos y mínimos de los factores.

| Factores | Mínimo | Máximo |
|------------------------------------|--------|--------|
| FE - H ₂ O ₂ | 3 | 9 |
| Cantidad de catalizador (mg) | 120 | 420 |
| Cantidad de Fe impregnado (%) | 2.5 | 8.5 |

La Tabla 2.4 muestra los niveles evaluados en cada experimento, los niveles bajo y alto se indican con -1 y +1, respectivamente, y el valor 0 indica los puntos centrales (6 para el diseño propuesto). 2xk son los puntos axiales (equivalentes a 2x3 = 6) localizados en $\alpha = \pm 2^{k/4}$, correspondiente a ± 1.682 . En total, el diseño contempla 20 corridas. Las variables de respuesta a considerar fueron el porcentaje de decoloración y la conversión de carbono orgánico total (medida del grado de mineralización), los cuales se calcularon con las siguientes expresiones:

$$\text{Decoloración (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (2.5)$$

$$\text{Conversión de COT (\%)} = \frac{COT_o - COT_f}{COT_o} \times 100 \quad (2.6)$$

donde C_o y C_f corresponden a las concentraciones inicial y final de colorante en la solución (ppm), y COT_o y COT_f a los contenidos de carbono orgánico total al inicio y final de la reacción de oxidación. En la Tabla 2.5 se describe el número corridas o experimentos realizados de forma aleatoria y los niveles evaluados para cada factor. Los datos obtenidos se analizaron empleando la metodología de superficie de respuesta con el software Design-Expert versión 9.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA), con un nivel de confianza de 95%.

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

| Factores | Nivel | | | | |
|------------------------------------|--------|-----|-----|-----|--------|
| | -1.682 | -1 | 0 | +1 | +1.682 |
| FE - H ₂ O ₂ | 0.95 | 3 | 6 | 9 | 11.05 |
| Cantidad de catalizador (mg) | 17.70 | 120 | 270 | 420 | 522.30 |
| Cantidad de Fe impregnado (%) | 0.45 | 2.5 | 5.5 | 8.5 | 10.55 |

Tabla 2.5. Descripción de ensayos aleatorios, realizados según diseño experimental.

| Corrida | Cantidad de Fe Impregnado (%) | Cantidad de catalizador (mg) | FE de H ₂ O ₂ |
|---------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 9 | 5.5 | 270 | 0.954 |
| 16 | 5.5 | 270 | 6 |
| 10 | 5.5 | 270 | 11.045 |
| 3 | 2.5 | 420 | 3 |
| 12 | 5.5 | 522.268 | 6 |
| 1 | 2.5 | 120 | 3 |
| 19 | 5.5 | 270 | 6 |
| 11 | 5.5 | 17.731 | 6 |
| 7 | 8.5 | 420 | 3 |
| 2 | 2.5 | 120 | 9 |
| 5 | 8.5 | 120 | 3 |
| 14 | 10.545 | 270 | 6 |
| 13 | 0.454 | 270 | 6 |
| 18 | 5.5 | 270 | 6 |
| 20 | 5.5 | 270 | 6 |
| 15 | 5.5 | 270 | 6 |
| 8 | 8.5 | 420 | 9 |
| 17 | 5.5 | 270 | 6 |
| 6 | 8.5 | 120 | 9 |
| 4 | 2.5 | 420 | 9 |

El modelo obtenido para la oxidación de rojo Ponceau 4R fue validado a las condiciones óptimas y a dos condiciones más, en el rango de aplicación del modelo.

2.6. Evaluación de biodegradabilidad

Los procesos Fenton se han empleado en la degradación de compuestos aromáticos, PCBs, clorobencenos, fenoles, clorofenoles, herbicidas y en la decoloración de aguas residuales, reduciendo su demanda química de oxígeno - DQO [28, 29]. Los principales objetivos de la aplicación de los procesos de oxidación en el tratamiento de colorantes (compuestos no biodegradables) son romper el grupo cromóforo de la sustancia y mejorar su grado de biodegradabilidad, teniendo un papel secundario la eliminación de la carga orgánica. Por tanto, los PAOs son atractivos como tratamiento primario de las aguas residuales, con el fin de mejorar la capacidad de biodegradación del efluente, dando paso a la implementación de procesos biológicos convencionales o tratamientos terciarios [30].

La estimación del parámetro de biodegradabilidad en aguas residuales, se realiza a partir de la relación de DBO₅/DQO. Cuando la relación es mayor a 0.3, el agua residual podría ser tratada efectivamente por un proceso biológico [31, 32]. La medición de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) se realiza a partir de la medida de la disminución en la concentración de oxígeno disuelto, luego de incubar la muestra durante 5 días bajo condiciones controladas, pH = 7 y 20 °C. En cuanto a la demanda química de oxígeno, corresponde a la cantidad de oxígeno requerida para oxidar completamente por medios químicos (K₂Cr₂O₇) los compuestos orgánicos y se determina por valoración redox de la muestra oxidada en medio ácido [33].

La evaluación del grado de biodegradabilidad del tratamiento empleado se realizó para las mejores condiciones de oxidación, mediante mediciones de DBO₅ y DQO (SM 5210/SM 5520), en un laboratorio acreditado por el IDEAM.

2.7. Determinación de cinética de decoloración

La determinación de la cinética de decoloración del colorante rojo Ponceau 4R se realizó para las mejores condiciones de oxidación encontradas a partir del diseño experimental, evaluando un rango de temperatura entre 25 y 45 °C.

La fenomenología de los procesos Fenton y tipo Fenton ha sido ampliamente estudiada, debido a que los procesos de oxidación son complejos y dependen del tipo de compuesto a degradar, de las sustancias intermediarias generadas y de las condiciones de reacción empleadas [21].

Para la evaluación del proceso de decoloración del rojo Ponceau 4R se proponen varios modelos cinéticos (Tabla 2.6). Estos modelos han sido ampliamente reportados en la modelación de procesos de decoloración Fenton y tipo Fenton.

Tabla 2.6. Modelos cinéticos para la evaluación de decoloración del rojo Ponceau 4 R [34-36].

| Modelo | Ecuación |
|--|--|
| Primer orden | $\ln \frac{C_0}{C_1} = k_1 t$ |
| Segundo orden | $\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} = kt$ |
| Ecuación de Fermi | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k(t-t^*)}}$ |
| Modelo Behanajady-Modirshahla - Ghanbery | $\frac{t}{1 - (C_1/C_0)} = m + bt$ |

Para la modelación de la ecuación de Fermi, se normalizaron las concentraciones del colorante C_t/C_0 y los parámetros cinéticos (k y t^*) se obtuvieron empleando el algoritmo de regresión no lineal de Marquardt-Levenderg.

Con el análisis del efecto de la temperatura y la determinación de la constante cinética de velocidad, se calcularon los parámetros termodinámicos a partir de la definición de energía libre de Gibbs y la ecuación de Eyring [27, 37, 38]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.8)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs, ΔH es la entalpía, ΔS es el cambio de entropía, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura evaluada, k es la constante de velocidad, k_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck y ΔG^\ddagger es la energía libre de activación.

2.8. Referencias

1. Macías Quiroga, I.F.; Giraldo Gómez, G.I. and Sanabria González, N.R. 2018. Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. ID 5969178. *The Scientific World Journal*, Vol. 2018, p. 1-11.
2. Van Reeuwijk, L.P. (2002). Particle-Size Analysis, in *Procedures For Soil Analysis*. Van Reeuwijk, L.P. Ed. International Soil Reference and Information Centre, The Netherlands. p. 3-12.
3. Moreno, A.Á.; Guaqueta, S.M. and Gallego, R.M. 2010. Efecto del tamaño de agregado de arcilla en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. *DYNA*, Vol. 77(162), p. 57-66.
4. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. 2005. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, p. 126-132.
5. Sanabria, N.R.; Centeno, M.A.; Molina, R. and Moreno, S. 2009. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 356(2), p. 243-249.
6. Sterte, J. 1988. Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today*, Vol. 2(2), p. 219-231.
7. Casey, W.H. 2006. Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical Reviews*, Vol. 106(1), p. 1-16.
8. Klopogge, J.T.; Seykens, D.; Jansen, J.B.H. and Geus, J.W. 1993. Aluminum monomer line-broadening as evidence for the existence of $[\text{AlOH}]^{2+}$ and $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ during forced hydrolysis: a ^{27}Al nuclear magnetic resonance study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 152(2-3), p. 207-211.
9. Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchoule, C.; Majesté, A.; Tatibouët, J.M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N. and Gangas, N.H. 2000. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 27(4), p. L225-L230.
10. Carballo Suárez, L.M. (2002). Preparación de Catalizadores Sólidos, in *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Carballo Suárez, L.M. Ed. Unidad de Publicaciones. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. p. 1-433.

11. Haukka, S.; Lakomaa, E.L. and Suntola, T. (1999). Adsorption Controlled Preparation of Heterogeneous Catalysts, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Dąbrowski, A. Ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands p. 715-750.
12. Singh, L.; Rekha, P. and Chand, S. 2016. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, Vol. 170, p. 321-336.
13. Ramírez, J.H.; Lampinen, M.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. 2008. Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47(2), p. 284-294.
14. Ramírez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas Cervantes, M.L.; López Peinado, A.J. and Martín Aranda, R.M. 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 71(1-2), p. 44-56.
15. Ismadji, S.; Soetaredjo, F.E. and Ayucitra, A. (2015). *Clay Materials for Environmental Remediation*. Sanjay K, S. and Jaipur Ed. Vol. 25. Springer, India. p.
16. Środoń, J. (2013). Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals, in *Developments in Clay Science*. Bergaya, F. and Lagaly, G. Ed. Elsevier. p. 25-49.
17. Najjar, W.; Azabou, S.; Sayadi, S. and Ghorbel, A. 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 74(1), p. 11-18.
18. Marinkovic-Neducin, R.P.; Kiss, E.E.; Cukic, T.Z. and Obadovic, D.Z. 2004. Thermal behavior of Al-, AlFe- and AlCu-pillared interlayered clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78(1), p. 307-321.
19. Bankovic, P.; Milutinovic-Nikolic, A.; Mojovic, Z.; Jovic-Jovicic, N.; Zunic, M.; Dondur, V. and Jovanovic, D. 2012. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, Vol. 58, p. 73-78.
20. Ramírez, J.H.; Galeano, L.A.; Pinchao, G.; Bedoya, R.A. and Hidalgo, A. 2018. Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6(2), p. 2429-2441.
21. Ramírez, J.H.; Vicente, M.A. and Madeira, L.M. 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 98(1), p. 10-26.
22. Walling, C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8(4), p. 125-131.
23. Chekir, N.; Tassalit, D.; Benhabiles, O.; Kasbadji Merzouk, N.; Ghenna, M.; Abdessemed, A. and Issaadi, R. 2017. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42(13), p. 8948-8954.
24. Barbusiński, K. and Majewski, J. 2003. Discoloration of azo dye acid red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 12, p. 151-155.
25. Khankhasaeva, S.T.; Dashinamzhilova, E.T.; Dambueva, D.V. and Timofeeva, M.N. 2013. Catalytic properties of Fe-Cu-Al-montmorillonites in the oxidation of acid chrome dark blue azo dye. *Kinetics and Catalysis*, Vol. 54(3), p. 307-313.
26. Thiam, A.; Brillas, E.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. and Sirés, I. 2016. Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180(Supplement C), p. 227-236.

27. Salem, M.A.; Abdel-Halim, S.T.; El-Sawy, A.-H. and Zaki, A.B. 2009. Kinetics of degradation of allura red, Ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. *Chemosphere*, Vol. 76(8), p. 1088-1093.
28. Lin, S.H. and Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water research*, Vol. 31(8), p. 2050-2056.
29. Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.R. and Cater, S.R. 1996. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Vol. 1(1), p. 18-26.
30. Martins, R.C.; Amaral-Silva, N. and Quinta-Ferreira, R.M. 2010. Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99(1), p. 135-144.
31. Yang, Z.; Wang, H.; Chen, M.; Luo, M.; Xia, D.; Xu, A. and Zeng, Q. 2012. Fast Degradation and Biodegradability Improvement of Reactive Brilliant Red X-3B by the Cobalt(II)/Bicarbonate/Hydrogen Peroxide System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51(34), p. 11104-11111.
32. Pire Sierra, M.C.; Rodríguez Sargent, K.; Fuenmayor Reyes, M.; Fuenmayor, Y.; Acevedo, H.; Carrasquero Ferrer, S. and Díaz Montiel, A. 2011. Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de agua residual producidas en una tenería. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Vol. 21(2), p. 5-19.
33. Domènech, X. and Peral, J. (2006). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Aguilar, S.L. Ed. Reverté, Barcelona, España. p. 1-229.
34. Huan-Yan, X.; Wei-Chao, L.; Shu-Yan, Q.; Li, Y.; Zhao, Y. and Ji-Wei, L. 2014. Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79(3), p. 361-377.
35. Minz, S.; Garg, S. and Gupta, R. 2018. Catalytic wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol over Al-Fe, Al-Cu and Al-Cu-Fe pillared clays. *Indian Chemical Engineer*, Vol. 60(1), p. 16-36.
36. Ramírez, J.H.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. 2011. Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 101(3-4), p. 197-205.
37. Murzin, D. and Salmi, T. (2005). Setting the scene, in *Catalytic Kinetics*. Murzin, D. and Salmi, T. Ed. Elsevier Science, Amsterdam. p. 1-25.
38. Levenspiel, O. (2002). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, I. Ed. Reverté, New York. p. 1-629.

CAPITULO III. CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS MODIFICADAS

3.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de la Bent-Na y las arcillas modificadas con Al y Al-Fe se presenta en la [Tabla 3.1](#). Todas las muestras intercaladas y calcinadas con Al y Al-Fe fueron modificadas desde el punto de vista químico, observándose un aumento en el contenido de Al_2O_3 y una disminución de SiO_2 , debido a la incorporación de especies poliméricas de aluminio (ion Keggin). La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido aceptada como un parámetro para distinguir el tipo de mineral predominante en las arcillas, teniéndose un valor teórico de 3.20 para la estructura de montmorillonita [1]. La relación másica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de Bent-Na fue de 3.40, valor dentro del rango encontrado para arcillas tipo esmectita provenientes del norte del Tolima, el cual está entre 2.70 y 3.93 [2].

[Tabla 3.1](#). Composición química de la bentonita y las arcillas modificadas.

| Muestra | Composición (% en masa) | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------|------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | P_2O_5 | TiO_2 |
| Bent-Na | 55.35 | 16.28 | 7.50 | 1.11 | 2.24 | 1.73 | 3.43 | 0.73 | 0.70 |
| Al-PILC | 50.58 | 19.76 | 6.36 | 1.42 | 1.92 | 1.99 | 1.83 | 0.80 | 0.69 |
| Al-Fe(2)-PILC | 50.68 | 20.13 | 7.26 | 1.29 | 1.97 | 1.93 | 1.75 | 0.79 | 0.69 |
| Al-Fe(6)-PILC | 51.10 | 19.97 | 11.45 | 1.36 | 1.97 | 1.67 | 1.20 | 0.95 | 0.70 |
| Al-Fe(10)-PILC | 51.07 | 19.99 | 11.66 | 1.23 | 1.98 | 1.73 | 1.36 | 0.86 | 0.68 |

Considerando el diagrama propuesto por [Sivrikaya et al. \(2017\)](#) para la clasificación del mineral predominante en las arcillas [3] y la composición de SiO_2 (55.35%) y $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (23.78%) para Bent-Na, esta muestra se ubica en la zona de montmorillonita ([Figura 3.1](#)).

Con respecto al contenido de Fe_2O_3 , este disminuye en Al-PILC respecto a Bent-Na, y aunque la solución pilarizante no posee hierro y la cantidad de Fe_2O_3 debería ser la misma en las dos muestras, al incrementarse el contenido de Al_2O_3 la proporción de Fe_2O_3 disminuye. Situación similar ocurre con el óxido de silicio. En las arcillas modificadas con el sistema mixto Al-Fe, la concentración de Fe_2O_3 aumenta respecto Al-PILC, sin embargo, este incremento no es proporcional a la cantidad de hierro empleada en la síntesis del agente pilarizante. Para las muestras Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC, la incorporación de Fe_2O_3 fue similar, lo que concuerda con resultados obtenidos por otros investigadores [4-6], quienes afirman que la incorporación de hierro en los sólidos modificados es limitada.

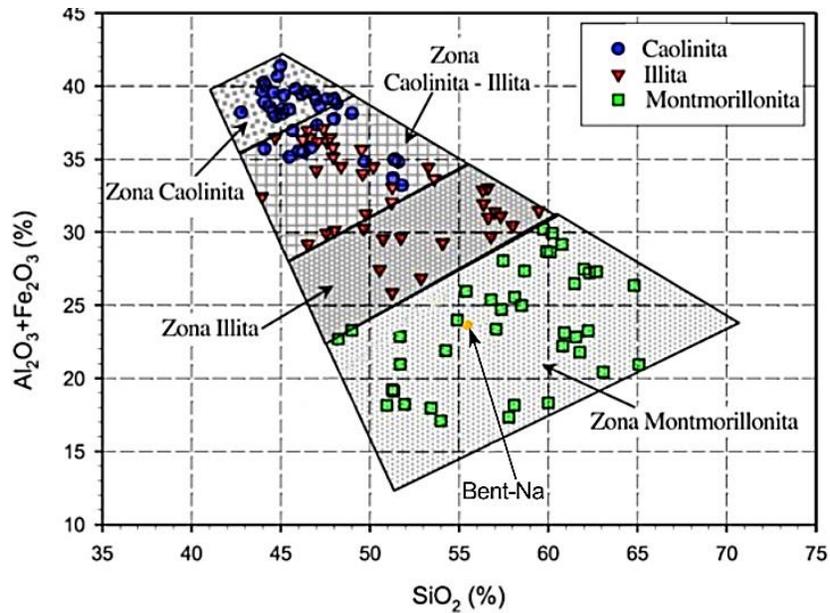


Figura 3.1. Diagrama de relación de SiO_2 a $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ para minerales arcillosos comunes. Tomado de Sivrikaya, O. et al. (2017)[3].

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las arcillas natural (Bent-Na) y modificadas. La señal característica para Bent-Na se ubica en un ángulo 2θ de 5.43° , correspondiente a un espaciado basal de 16.3 \AA (bentonita homoionizada con sodio, secada a temperatura ambiente), tal como lo describe Macías-Quiroga et al. (2018) para esta arcilla [2]. En las arcillas modificadas con el sistema mixto Al y Al-Fe, las señales d_{001} se desplazan hacia ángulos menores, lo que conlleva a un aumento en el espaciado basal, confirmando que el proceso de intercalación de los polihidroxidaciones sintetizados fue exitoso. El aumento del porcentaje de Fe durante la síntesis del agente pilarizante Al-Fe generó una disminución en la intensidad de la señal d_{001} en los materiales, lo cual puede relacionarse con modificaciones en la estructura Keggin de aluminio [5, 7].

Las arcillas sintetizadas con 6% y 10% molar de Fe presentaron señales menos definidas y más anchas con relación a la arcilla de partida, lo cual puede relacionarse con una mayor heterogeneidad en la formación y distribución de los pilares en el espacio interlaminar [8, 9].

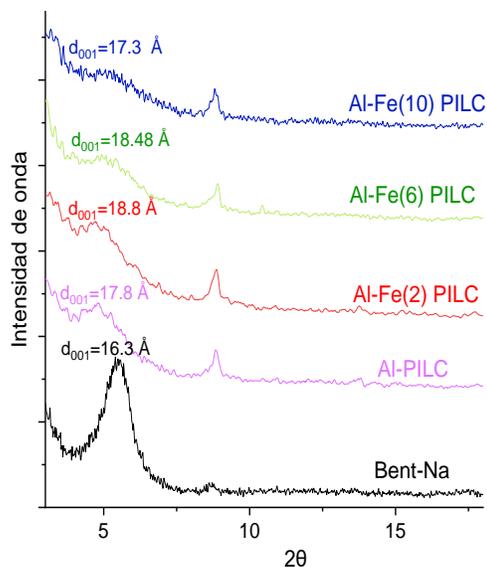


Figura 3.2. DRX de arcillas natural (Bent-Na) y las arcillas modificadas con Al y Al- Fe.

Los resultados de espaciado basal (d_{001}) obtenidos para las arcillas pilarizadas concuerdan con los reportados por otros autores. Carriazo et al. (2005) sintetizaron arcillas con pilares mixtos de Al-Fe (10% molar de Fe) a partir de una bentonita colombiana proveniente de la región del Valle del Cauca, obteniendo un espaciado basal de 17.0 Å [5]. Ñungo et al. (2011), también emplearon una bentonita de la región Vallecaucana para la síntesis de arcillas pilarizadas con Cu y Fe, encontrando espaciados basales de 16.0 Å para Al-Fe-PILC (10% molar de Fe) y de 14.5 Å para Al-Cu-PILC (10% molar de Cu). Además, la señal correspondiente al d_{001} de las arcillas pilarizadas es más ancha y amorfa que la de la arcilla de partida, indicando una distribución heterogénea de los pilares incorporados en la arcilla [10].

3.3. Análisis textural

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para Bent-Na y las arcillas modificadas se muestran en la Figura 3.3. La bentonita purificada y homoionizada con sodio presenta una isoterma tipo IVa con un bucle de histéresis H3 (condensación capilar), según la clasificación de la IUPAC [2, 11]. La isoterma tipo IVa es característica de materiales mesoporosos con textura heterogénea, donde la parte inicial de la isoterma ($p/p^0 < 0.41$) corresponde a la adsorción en monocapa. Las isotermas de las arcillas modificadas con Al y Al-Fe también son una combinación de tipo I y IVa, características de sólidos con microporos estrechos (adsorción pronunciada a bajas P/P_0 , isoterma tipo I) y mesoporos (isoterma tipo IVa). La histéresis de estos materiales también es tipo H3, dicha histéresis es propia de poros en forma de rendija, en donde ocurre condensación capilar [11, 12].

El análisis de las propiedades texturales de los materiales se realizó por medio de determinación de área superficial específica, externa y microporosa, así como el volumen micro y mesoporoso. Los modelos de BET ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$), Langmuir ($P/P_0 \leq 0.05$) y BET modificado por Remy et al [13, 14] fueron empleados para el cálculo de área superficial específica; el área superficial externa y el volumen microporoso se determinaron mediante las curvas t ($3.5 \leq t \leq 8.5$) empleando la ecuación propuesta por Harkins-Jura [12]. En la [Tabla 3.2](#) se resumen los resultados de la caracterización textural de los materiales, luego de la aplicación de los diferentes modelos.

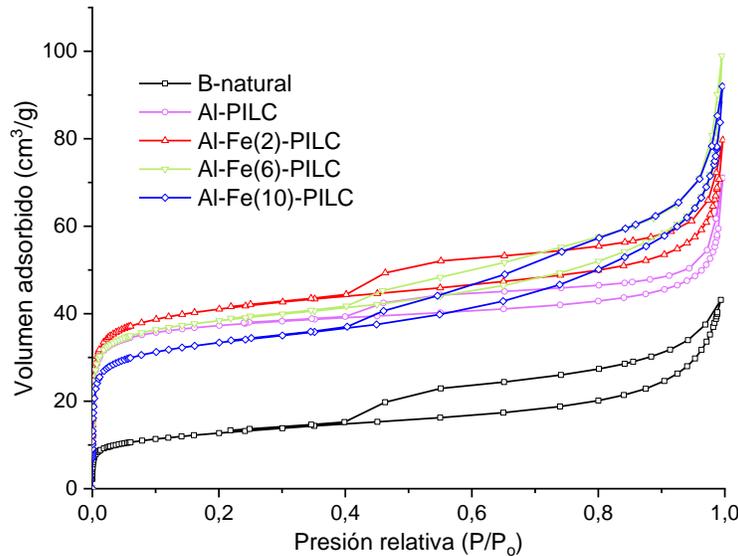


Figura 3.3. Isotermas de adsorción de bentonita natural y bentonita pilarizada con Al-Fe.

Tabla 3.2. Caracterización textural de las arcillas natural y modificadas.

| Muestra | S_{BET} (m^2/g) | $S_{BET-Remy}$ (m^2/g) | $S_{Langmuir}$ (m^2/g) | S_{microp} (m^2/g) | $S_{Ext\ BET-Remy}$ (m^2/g) | V_{microp} (cm^3/g) | V_{mesop} (cm^3/g) |
|----------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Bent-Na | 45.12 | 39.97 | 47.67 | 8.72 | 31.25 | 0.00309 | 0.054 |
| Al-PILC | 124.46 | 169.60 | 160.04 | 118.57 | 51.02 | 0.042 | 0.041 |
| Al-Fe(2)-PILC | 131.38 | 165.96 | 160.03 | 118.57 | 51.02 | 0.042 | 0.056 |
| Al-Fe(6)-PILC | 122.62 | 156.63 | 153.57 | 104.43 | 52.20 | 0.037 | 0.073 |
| Al-Fe(10)-PILC | 109.02 | 125.70 | 138.25 | 73.13 | 52.57 | 0.017 | 0.092 |

Para la bentonita sódica los valores de S_{BET} y $S_{Langmuir}$ fueron similares, sin embargo, para las arcillas modificadas con Al y Al-Fe, las áreas Langmuir son entre un 21 y 28% mayores que las áreas BET. Los valores negativos de la constante C en la ecuación de BET para las arcillas modificadas (entre -82.22 y -106.30), indican que este modelo no se ajusta a este tipo de materiales. Con la aplicación de la corrección de Remy et al. (1996) al modelo BET se obtienen

valores positivos para la constante C (entre 17.45 y 60.87), lo cual confirma un mejor ajuste de este modelo para el tipo de sólidos analizados. Las diferencias entre las áreas superficiales determinadas con los modelos Langmuir y BET modificado por [Remy et al. \(1996\)](#) oscilan entre un 2 y 10%, lo que indica que dichos modelos se ajustan y describen las características texturales de las arcillas modificadas con Al y Al-Fe.

De acuerdo con los resultados presentados en la [Tabla 3.2](#), la modificación del mineral con Al y Al-Fe, aumentó notoriamente el área superficial específica con respecto a la arcilla de partida. Es importante destacar que el área superficial para los sólidos modificados está representada entre un 58 y 70% por el área de los microporos, lo cual confirma la efectiva modificación textural mediante la formación de estructuras microporosas estables como consecuencia del proceso de pilarización. Estos resultados concuerdan con reportes de la literatura, en donde se ha establecido que la arcillas modificadas con Al-Fe resultan ser estructuras con mayor microporosidad que las modificadas sólo con Al [[8](#), [15](#), [16](#)].

El material Al-Fe(2)-PILC presentó propiedades texturales muy similares a las de Al-PILC. Sin embargo, los sólidos Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC tuvieron una disminución del área superficial específica y porosidad respecto a Al-PILC, siendo mayor este efecto para la arcilla modificada con 10% molar de hierro. Lo anterior sugiere que contenidos elevados de hierro en la síntesis del agente pilarizante (> 6% molar), no favorecen la formación de las estructuras poliméricas deseadas, ni de los pilares dentro del espacio interlamilar [[16](#)].

Las distribuciones de tamaño de poro para los sólidos pilarizados fue realizada empleando el método de [Barrett, Joyner and Halenda - BJH](#) [[17](#)] y los resultados se muestran en la [Figura 3.4](#). Los volúmenes de poro son relativamente altos en la región mesoporosa, correspondiente a radios de poro (r_p) entre 15 Å y 35 Å. Los materiales sintetizados presentan distribución monomodal para Al-PILC y Al-Fe(2)-PILC, en donde predominan los poros con radio entre 15.25 Å y 26.64 Å, mientras que para Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC se obtuvieron poros con radios entre 15.25 Å y 60 Å con distribución multimodal. De acuerdo con los anteriores resultados y la caracterización textural mostrada en la [Tabla 3.2](#), la arcilla pilarizada con mayor proporción de mesoporosidad fue Al-Fe(2)-PILC.

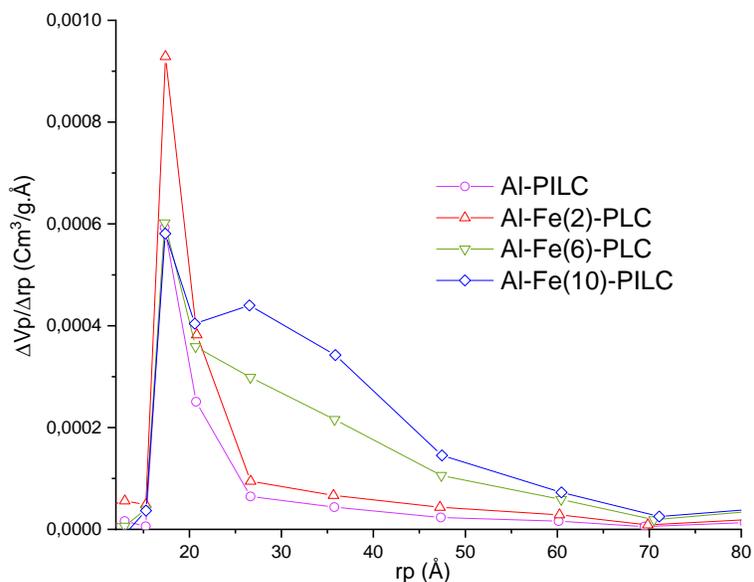


Figura 3.4. Distribución de tamaño de poros de las arcillas pilarizadas.

3.4. Impregnación de Al-PILC con hierro

Como se mencionó en el [Capítulo I](#), el proceso de impregnación húmeda es una de las técnicas más empleadas para la incorporación de metales como el Fe en arcillas pilarizadas. Para la impregnación del hierro, se tomó como material soporte la arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC), la cual presenta un d_{001} de 17.8 Å y un área superficial específica ($S_{BET-Remy}$) de 169.60 m²/g. La cantidad de Fe impregnado en la Al-PILC varió entre 0.25 y 10.5 % en masa (entre 0.35 y 15.01% en masa expresado como Fe₂O₃), según el diseño experimental planteado en el [Capítulo II](#) [18-21]. Con este proceso de impregnación se obtienen sólidos que combinan la naturaleza laminar de la arcilla, la elevada estabilidad térmica aportada por el aluminio (pilar) y las propiedades catalíticas del hierro.

Los patrones de DRX para Al-PILC impregnada con Fe ([Figura 3.5](#)) muestran diferencias con respecto al soporte, especialmente en la desaparición de la señal d_{001} , la cual puede asociarse con el colapso de la estructura laminar. Sin embargo, como las señales independientes del apilamiento de las láminas no muestran variaciones con respecto al soporte, se puede inferir que el proceso de impregnación no afectó a las láminas individuales, sino solamente a su apilamiento. [Ramírez et al. \(2006\)](#) prepararon catalizadores en los que el hierro fue impregnado sobre una saponita pilarizada con Al, empleando cuatro diferentes sales precursoras (acetato de Fe(II), oxalato de Fe(II), acetilacetato de Fe(II) y acetilacetato de Fe(III)) en cantidades determinadas de estos precursores para obtener entre el 7.5 y 17.0% en masa de Fe encontraron que los precursores de Fe impregnados en la saponita pilarizada con Al mantienen

la estructura laminar, pero con un notable desordenamiento respecto al soporte, presentando señales débiles entre 16.8 y 17.3 Å. Adicionalmente, en los sólidos en que se repite varias veces el proceso de impregnación-secado y calcinación, se presenta cierto colapso y delaminación de la estructura [20].

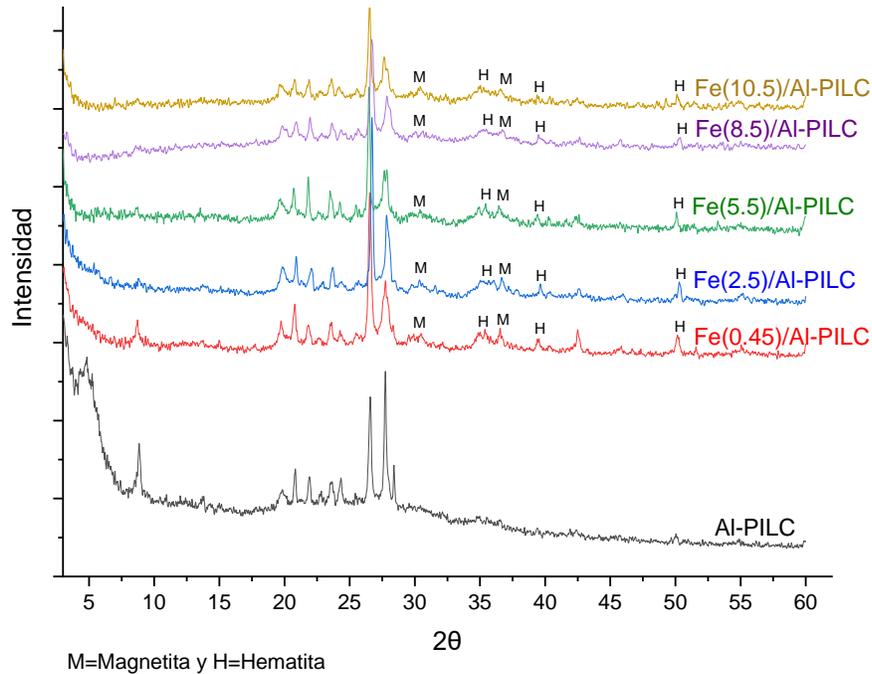


Figura 3.5. DRX del soporte (Al-PILC) y Fe impregnado en Al-PILC (Fe(%w))/Al-PILC).

En los DRX de la Figura 3.5 se observan señales asociadas a óxidos de hierro, específicamente hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), en los siguientes ángulos 2θ : 30.0, 35.3, 36.7, 39.6 y 50.4. La baja intensidad de las señales puede atribuirse a la poca exposición de los óxidos en la superficie del material y/o la formación de clúster con baja cristalinidad. Ramírez et al. (2006) no detectaron señales de DRX de óxidos de Fe(III), ni de oxihidróxidos de Fe, aún en las muestras con altos contenidos de hierro (13.0 y 17.0% en masa). Considerando el método de impregnación de la saponita pilarizada con Al y la cantidad de Fe incorporada en los sólidos, la no detección de las fases cristalinas sugiere una elevada dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte [22].

Los resultados obtenidos concuerdan con lo expuesto por otros investigadores, quienes emplearon minerales arcillosos pilarizados como soporte de la fase activa hierro [23-26]. Oliveira et al. (2003) soportaron metales de transición (Fe, Co y Cr) sobre una montmorillonita pilarizada con aluminio, la caracterización del catalizador por XRD evidencia que la mayor

disminución del espacio interlamilar fue para la el catalizador con incorporación de Fe y para el análisis de reducción a temperatura programada (TPR), se reportaron perfiles a diferentes temperaturas lo que se relaciona con la presencia de un mezcla óxidos con diferentes accesibilidades en la muestra [25].

La estimación del área superficial específica para los materiales impregnados se realizó por medio de isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Las isotermas de Fe(0.45)/Al-PILC, Fe(5.5)/Al-PILC y Fe(10.5)/Al-PILC son de tipo IVa con un bucle de histéresis H3 (Figura 3.6), característica de sólidos meso y/o macroporosos. Las isotermas de las muestras impregnadas con Fe exhiben una notable disminución del área superficial específica, especialmente en la región microporosa. En la Tabla 3.3 se resumen los resultados de la caracterización textural de los materiales sintetizados por impregnación.

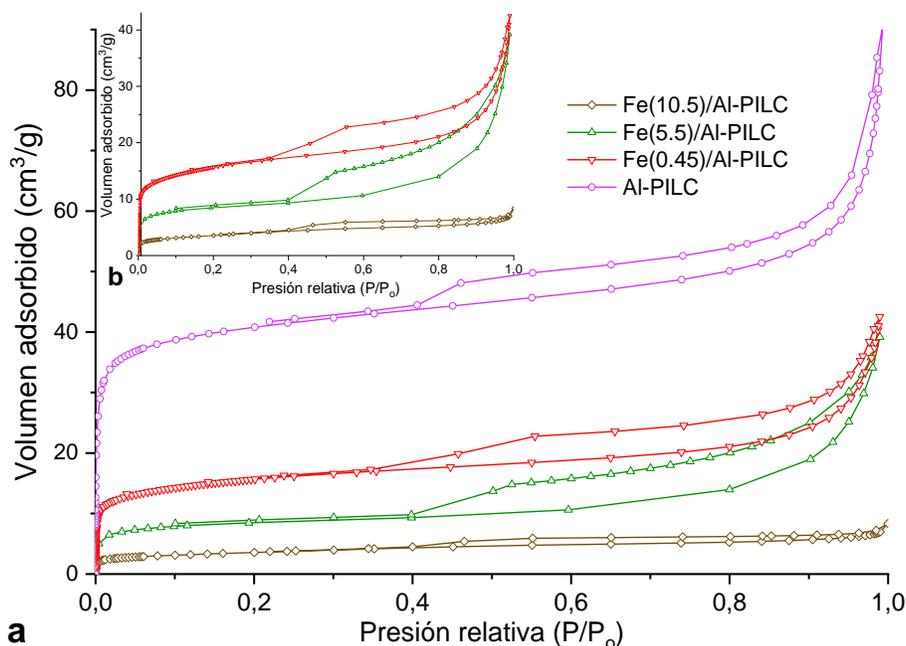


Figura 3.6. Isotermas de adsorción a) Fe(%)/Al-PILC y Al-PILC, b) Fe(%)/Al-PILC

Tabla 3.3. Caracterización textural de las arcillas natural y modificadas.

| Muestra | S _{BET-Remy} (m ² /g) | S _{microp} (m ² /g) | S _{Ext BET-Remy} (m ² /g) | V _{microp} (cm ³ /g) | V _{mesop} (cm ³ /g) |
|----------------|--|--|--|---|--|
| Al-PILC | 169.59 | 118.57 | 51.02 | 0.042 | 0.041 |
| Fe/(0.45)-PILC | 70.36 | 54.80 | 15.56 | 0.019 | 0.033 |
| Fe/(5.5)-PILC | 59.22 | 10.28 | 48.94 | 0.0072 | 0.5437 |
| Fe/(10.5)-PILC | 13.20 | 2.89 | 10.31 | 0.0010 | 0.00942 |

Las arcillas impregnadas perdieron más del 50% del área superficial específica con respecto al material de soporte (Al-PILC). Este resultado se asocia con la afectación que tuvo el material tras el procedimiento empleado para la incorporación del Fe (impregnación incipiente), los ciclos de secado y calcinación final. Durante el proceso de impregnación el aire puede quedar atrapado en el volumen de los poros de la partícula, aumentando la presión capilar durante la penetración del líquido en el material, dificultando así el proceso impregnación del metal; relacionando los resultados obtenidos para los tamaños de poros en los materiales, la presencia de poros de pequeño tamaño, pudo incidir sobre el aumento de la presión capilar generando posible colapso de la estructura laminar [27].

Nogueira et al. (2011) reportaron un comportamiento similar en la isoterma de adsorción de un soporte de montmorillonita al que se adicionó Fe mediante precipitación e impregnación. El área superficial del mineral impregnado con nitrato de hierro fue de 22 m²/g, mientras que la arcilla a la que se incorporó hierro mediante la técnica de deposición presentó un área superficial específica de 62 m²/g [24]. Oliveira et al. (2003) emplearon arcillas pilarizadas impregnadas con sales de tres diferentes metales (Fe, Co y Cr) para degradación de cloro benceno, y en la caracterización textural de los materiales se encontró una disminución notable en el área superficial específica después de la incorporación de la fase activa, siendo el material impregnado con Fe el más afectado [25].

3.5. Conclusiones

Los resultados de la caracterización química, estructural y textural de las arcillas modificadas con el sistema mixto Al-Fe confirmaron la obtención de arcillas pilarizadas, cumpliendo así los criterios de pilarización propuestos por la IUPAC [28] y Bergaya et al. (2006) [29]:

- La intercalación cuasi-reversible de las especies inorgánicas generó un aumento en el espaciado basal del mineral arcilloso, el cual fue verificado mediante XRD.
- Después del calentamiento a altas temperaturas (400 °C), el espaciado basal decreció ligeramente sin que ocurriera colapso del material.
- Generación de porosidad en el material modificado por efecto de la introducción de pilares en los materiales.

En general, la modificación de la arcilla con Al y Al-Fe condujo a cambios texturales con respecto al material de partida. Se encontró un aumento del área superficial específica y microporosa para todos los materiales modificados. Sin embargo, el aumento de la cantidad de Fe en la síntesis de especies poliméricas de Al-Fe no favoreció la obtención de sólidos con alta microporosidad, debido a que un alto contenido de este metal afecta la formación de las especies Keggin de aluminio. Adicionalmente, la incorporación efectiva de Fe en las arcillas pilarizadas con Al-Fe es limitada.

Al-PILC mostró ser un soporte adecuado para la impregnación de Fe y aunque el área superficial específica de Fe/Al-PILC es menor que la del soporte (Al-PILC), la cantidad de Fe incorporado como fase activa es mucho mayor que la obtenida vía pilarización con el sistema mixto Al-Fe.

3.6. Referencias

1. Rodrigues, M.G.F. 2003. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*, Vol. 49(311), p. 146-150.
2. Macías Quiroga, I.F.; Giraldo Gómez, G.I. and Sanabria González, N.R. 2018. Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. ID 5969178. *The Scientific World Journal*, Vol. 2018, p. 1-11.
3. Sivrikaya, O.; Uzal, B. and Ozturk, Y.E. 2017. Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Applied Clay Science*, Vol. 135, p. 532-537.
4. Nagy, J.B.; Bertrand, J.-C.; Palinkó, I. and Kiricsi, I. 1995. On the feasibility of iron or chromium substitution for aluminium in the Al₁₃-Keggin ion. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 0(22), p. 2269-2270.
5. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. 2005. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, p. 126-132.
6. Nagy, J.B.; Bertrand, J.C.; Pálinkó, I. and Kiricsi, I. (1997). From the keggin complex containing solution to pillared layer clays—A comprehensive NMR study, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Chon, H.; Ihm, S.-K. and Uh, Y.S. Ed. Elsevier. p. 1957-1964.
7. Oszkó, A.; Kiss, J. and Kiricsi, I. 1999. XPS investigations on the feasibility of isomorphous substitution of octahedral Al³⁺ for Fe³⁺ in Keggin ion salts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1(10), p. 2565-2568.
8. Marinkovic-Neducin, R.P.; Kiss, E.E.; Cukic, T.Z. and Obadovic, D.Z. 2004. Thermal behavior of Al-, AlFe- and AlCu-pillared interlayered clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78(1), p. 307-321.
9. Hernando, M.J.; Pesquera, C.; Blanco, C. and González, F. 2001. Comparative study of the texture of montmorillonites pillared with aluminum and aluminum/cerium. *Langmuir*, Vol. 17(17), p. 5156-5159.
10. Ñungo Moreno, J.; Carriazo, J.G.; Moreno, S. and Molina, R.A. 2011. Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 35, p. 295-302.
11. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J. and Sing, K.S. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 87(9-10), p. 1051-1069.
12. Faraldos, M. and Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Faraldos, M. and Goberna, C. Ed. Vol. 2. CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España. p. 1-1023.
13. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Haul, R. Ed. Vol. 86. Academic Press, London. p. 1-957.

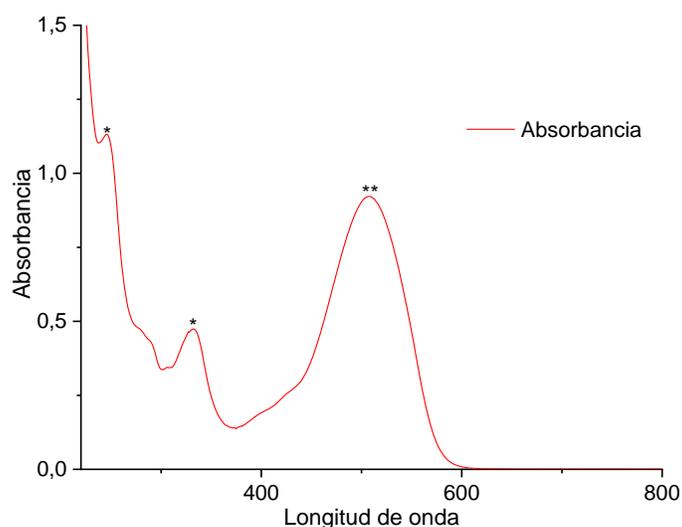
14. Remy, M.J. and Poncelet, G. 1995. A new approach to the determination of the external surface and micropore volume of zeolites from the nitrogen adsorption Isotherm at 77 K. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99(2), p. 773-779.
15. Olaya, A.; Moreno, S. and Molina, R. 2009. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 370(1), p. 7-15.
16. Sanabria, N.R.; Centeno, M.A.; Molina, R. and Moreno, S. 2009. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 356(2), p. 243-249.
17. Barrett, E.P.; Joyner, L.G. and Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 73(1), p. 373-380.
18. Belver, C.; Bañares-Muñoz, M.A. and Vicente, M.A. 2004. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: I. Preparation and characterisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 50(2), p. 101-112.
19. Tomul, F.; Turgut Basoglu, F. and Canbay, H. 2016. Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution. *Applied Surface Science*, Vol. 360, p. 579-593.
20. Ramírez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas Cervantes, M.L.; López Peinado, A.J. and Martín Aranda, R.M. 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 71(1-2), p. 44-56.
21. Ramírez, J.H.; Lampinen, M.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. 2008. Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47(2), p. 284-294.
22. Ramirez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G. and Vicente, M.A. (2006). Preparación, caracterización y comportamiento catalítico de catalizadores basados en saponita para la oxidación de Orange II en disolución acuosa, in *Materiales Arcillosos: De la Geología a las Nuevas Aplicaciones*. Suárez Barrios, M.; Vicente, M.A.; Rives, V. and Sanches, M. Ed. Gráfica Varona, S.A, Salamanca, España. p. 1-291.
23. Ramírez, J.H.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. 2011. Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 101(3-4), p. 197-205.
24. Nogueira, F.G.E.; Lopes, J.H.; Silva, A.C.; Lago, R.M.; Fabris, J.D. and Oliveira, L.C. 2011. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science*, Vol. 51(3), p. 385-389.
25. Oliveira, L.C.A.; Lago, R.M.; Fabris, J.D.; Solar, C. and Sapag, K. 2003. Transition metals supported on Al-Pilcs as catalysts for C₆H₅Cl oxidation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, p. 45-50.
26. Qi, G. and Yang, R.T. 2005. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 287(1), p. 25-33.
27. Lekhal, A.; Glasser, B.J. and Khinast, J.G. 2001. Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. *Chemical Engineering Science*, Vol. 56(15), p. 4473-4487.
28. Schoonheydt, R.A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G. and Gangas, N. 1999. Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 71(12), p. 2367-2371.

29. Bergaya, F.; Aouad, A. and Mandalia, T. (2006). Pillared Clays and Clay Minerals, in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Bergaya, F.;Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Ed. Elsevier, Oxford, UK. p. 393-421.

CAPÍTULO IV. OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO PONCEAU 4R EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO ARCILLAS MODIFICADAS

4.1. Espectro de absorción de rojo Ponceau 4R

En la [Figura 4.1](#) se muestra el espectro de absorción UV-VIS del colorante rojo Ponceau 4R en solución acuosa (25 ppm), el cual fue tomado en un espectrofotómetro PerkinElmer UV-VIS Lambda 365. En el espectro se identifican bandas de λ_{max} a 250 y 330 nm (*), correspondientes a los electrones de transición $n \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos presentes en la estructura (benceno y naftaleno). La banda de λ_{max} a 507 nm (***) está relacionada con los electrones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos cromóforos de la estructura del colorante (-N=N-, -C=N- y -C=O-), responsables de su tonalidad [1].



[Figura 4.1](#). Espectro UV-VIS para el colorante rojo Ponceau 4R.

4.2. Curva de calibración

La concentración del colorante rojo Ponceau 4R se determinó a partir de una curva espectrofotométrica de calibración ([Figura 4.2](#)). La solución madre de 50 mg/L se preparó disolviendo la cantidad apropiada del colorante en agua destilada y a partir de esta se prepararon las diluciones respectivas (1 – 40 mg/L), las cuales fueron medidas en un espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 507 nm (λ_{max}). El coeficiente de determinación (r^2) calculado a partir de ajuste lineal de datos fue de 0.99998. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) determinados a partir de metodología propuesta por [Miller and Miller \(2002\)](#) [2] fueron 0.0598 y 0.1670 ppm, respectivamente.

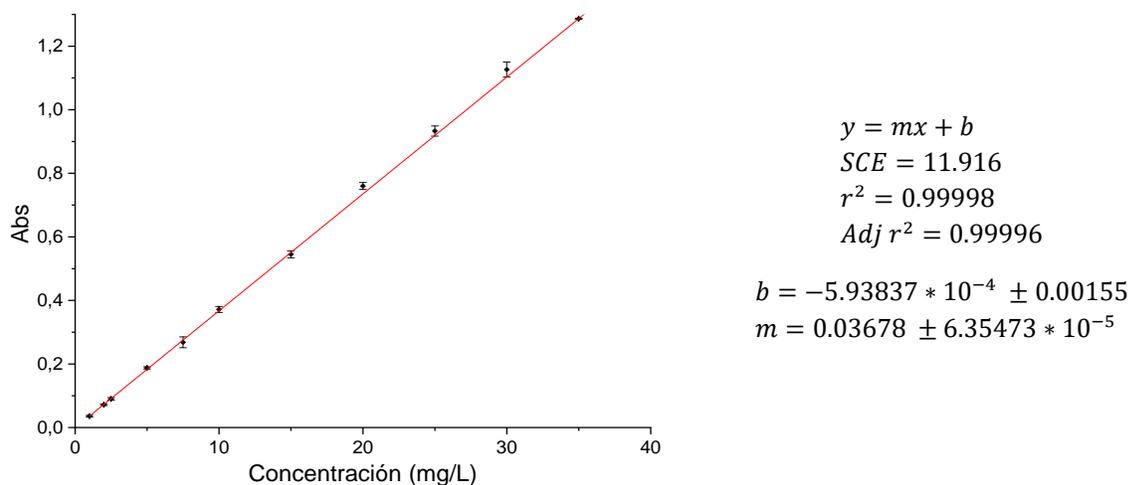


Figura 4.2. Curva de calibración para colorante rojo Ponceau 4R.

4.3. Actividad catalítica de las arcillas pilarizadas

Previo a los ensayos de oxidación se realizaron pruebas de adsorción del colorante rojo Ponceau 4R sobre las arcillas pilarizadas con Al-Fe durante 5 horas, encontrándose que la adsorción se estabiliza a los 30 minutos de contacto, con valores de 0.85 ± 0.22 , 4.68 ± 1.22 y $4.77 \pm 0.93\%$, para Al-Fe(2)-PILC, Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC, respectivamente. Para todos los ensayos de oxidación se estableció un tiempo de adsorción de 30 minutos y luego de transcurrido este tiempo se inició la adición de H_2O_2 , tiempo cero de la reacción.

La actividad catalítica de las Al-Fe(%)-PILC se evaluó en la oxidación del colorante rojo Ponceau 4R a 25 °C, considerando como variables del proceso la cantidad del agente oxidante (H_2O_2) y la concentración de hierro empleada en la síntesis de los materiales. En la Figura 4.3 se muestran los resultados de decoloración obtenidos con las arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al-Fe, empleando dosis de H_2O_2 correspondientes a 1.0, 3.0 y 6.0 veces la cantidad estequiométrica. De acuerdo con la estequiometría de la reacción de oxidación del rojo Ponceau 4R (ver Ecuación. 2.1, Capítulo II), 1 mol de colorante requiere 51 mol de H_2O_2 para lograr la oxidación completa a 20 moles de CO_2 , 54 moles de H_2O , 2 moles de HNO_3 y 3 moles de $NaHSO_4$.

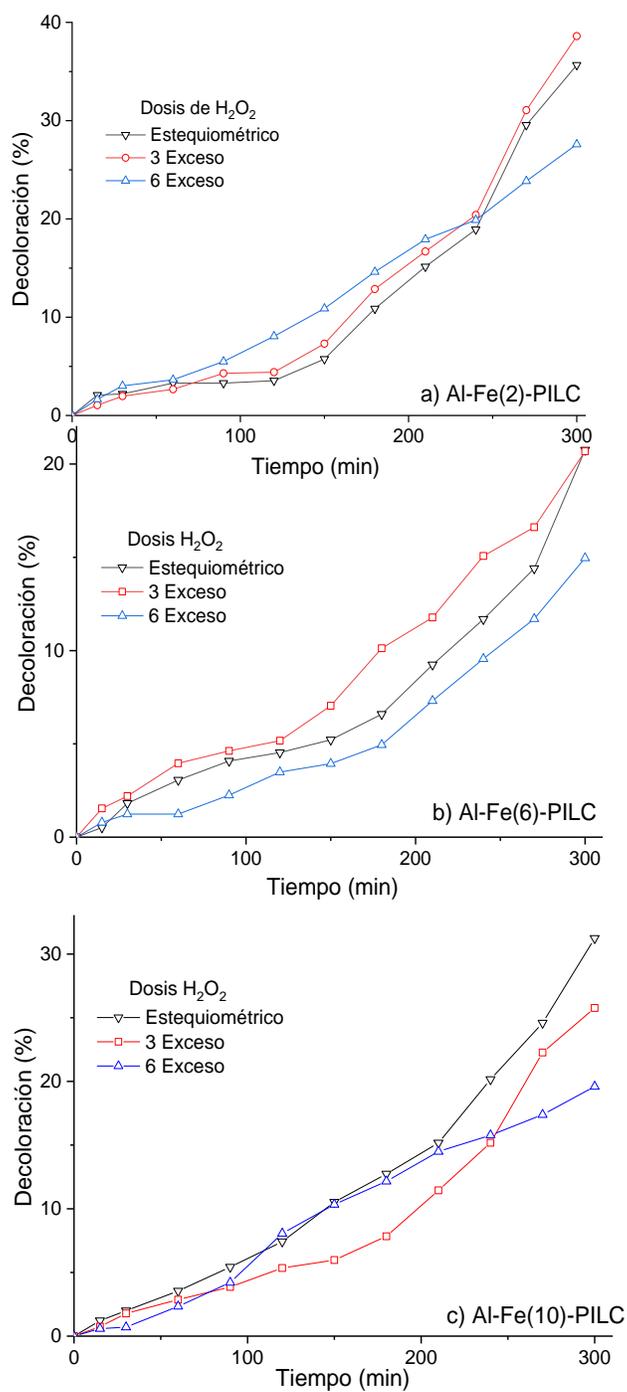


Figura 4.3. Efecto de la cantidad de H₂O₂ sobre la decoloración del rojo Ponceau 4R. a) Al-Fe(2)-PILC, b) Al-Fe(6)-PILC y c) Al-Fe(10)-PILC. Condiciones: [rojo Ponceau 4R] = 25 ppm, [H₂O₂] = 0.63 mM, 1.89 mM y 3.8 mM, T = 25 °C, dosis de catalizador = 1.66 g/L, pH = 3.6

La decoloración obtenida con las tres acillas pilarizadas evaluadas no mostró una relación directa con la cantidad de hierro empleada en la síntesis de los materiales. La decoloración de rojo Ponceau 4R varió entre el 19.6 y 38.6%, siendo mayor para el sólido sintetizado con la menor proporción de hierro, Al-Fe (2)-PILC. Estos resultados son similares a los encontrados por [Bankovic et al. \(2012\)](#), quienes evaluaron la decoloración de tartrazina empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe, sintetizadas con relaciones molares de Fe/Al+Fe entre 0.0 y 0.15. El máximo grado de decoloración obtenido a 35 °C fue del 45%, mientras que para 25 °C solo se alcanzó un 19% de decoloración [3].

La incorporación final de Fe en los sólidos Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC fue similar (11.45 y 11.66% de Fe₂O₃, resultados del [Capítulo III, Tabla 3.1](#)), sin embargo, la decoloración alcanzada con Al-Fe(10)-PILC fue mayor que la obtenida con Al-Fe(6)-PILC. Estos resultados se pueden asociar con el tamaño y distribución de la fase activa en los materiales, aspecto no evaluado en este trabajo, pero que se sabe tiene influencia sobre el desempeño catalítico. [Carriazo et al. \(2005\)](#) encontraron que al incrementar el contenido de hierro en la síntesis de bentonita pilarizada con Al-Fe se favorecía la formación preferencial de agregados (nano-clústers) de óxidos u oxihidróxidos de Fe³⁺ sobre la arcilla [4, 5].

Para la reacción efectuada con el sólido Al-Fe(2)-PILC y 3 veces la dosis estequiométrica de H₂O₂, la decoloración a las 5 h de reacción fue del 38.6%, máximo valor alcanzado en todos los ensayos de oxidación. En general, el aumento en la dosis de H₂O₂ no favoreció el proceso de decoloración, y entre 1 y 3 veces la dosis estequiométrica de H₂O₂, la variación fue menor al 7.6%. Para 6 veces la dosis de H₂O₂, la decoloración disminuyó en promedio 28.3% con respecto a la dosis estequiométrica. Este comportamiento se asocia con el efecto “scavenger” [6, 7], en donde las especies reactivas de oxígeno (HO•) generadas en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno son consumidas en otras reacciones ([Ecuación 4.1](#) y [4.2](#)), reduciendo la eficiencia en la decoloración del compuesto orgánico [6-8]:



El estudio de la dosis de H₂O₂ en sistemas foto-Fenton y tipo Fenton para la decoloración y degradación de colorantes orgánicos ha presentado resultados similares [9-11]. [Sohrabi et al. \(2017\)](#) evaluaron la interacción de las variables involucradas en el proceso Fenton y foto Fenton (pH, concentración de H₂O₂, concentración de colorante y concentración de Fe) para la remoción del colorante carmiosina (C₂₀H₁₂N₂Na₂O₇S₂). Para ello emplearon un diseño ortogonal Taguchi, donde la relación S/N (proceso deseable/proceso no deseable) fue la variable de respuesta. Este estudio confirmó que a mayores concentraciones de H₂O₂ (0.25 y 0.3 mmol) se obtenía una disminución de la variable S/N, tanto para el proceso Fenton como

foto Fenton; y la respuesta se asoció a la reacción de los radicales HO^\bullet en la generación de radicales HO_2^\bullet , los cuales no contribuyen a la degradación del compuesto orgánico.

Singh et al. (2016) evaluaron el efecto de la dosis del peróxido de hidrógeno sobre la decoloración y degradación del colorante rojo Congo, empleando 2, 4, 8 y 12 veces la cantidad estequiométrica. Un aumento en la dosis de H_2O_2 , de la estequiométrica (13.06 mM) a 4 veces su exceso (52.24 mM), incrementó la degradación del 81.47 al 93.58%, y la decoloración del 85.38% al 95.34%. Sin embargo, cuando la cantidad de H_2O_2 excedió la concentración de 52.24 mM se observó un efecto negativo, disminuyendo la degradación y decoloración entre un 20 % y 25%, respecto a la reacción que emplea la cantidad estequiométrica [12].

Por otra parte, los tres materiales evaluados exhibieron periodos de inducción de entre 80 y 150 min, en los cuales la reacción transcurre muy lentamente. Este periodo de inducción puede atribuirse a limitaciones difusionales en el medio de reacción. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Moreno et al. (2011), quienes oxidaron fenol con dos catalizadores, arcillas pilarizadas con Al-Fe y TiO_2 , encontrando que los mayores tiempos de inducción fueron con las arcillas pilarizadas [13].

Los valores de conversión de carbono orgánico total (COT) alcanzados a las 5 h de reacción se muestran en la Figura 4.4. Contrario a la remoción de color, el exceso de H_2O_2 favoreció el grado mineralización del colorante; coincidiendo con los resultados obtenidos por Ramírez et al. (2008) para la oxidación del naranja II, donde se aprecian diferencias en los porcentajes de remoción de COT tras un aumento de la concentración del peróxido de hidrógeno. La menor dosis de peróxido evaluada fue de 1.2 mM, logrando 73% de remoción en COT; mientras que para una concentración de 24.8 mM se obtuvo un 80 % de remoción [14].

Es importante mencionar el papel que juega el modo de adición del agente oxidante sobre los resultados de la mineralización, puesto que una dosificación paulatina del peróxido de hidrógeno puede mitigar el efecto “scavenger”, logrando que las especies reactivas generadas por la descomposición del H_2O_2 reaccionen con los compuestos generados en la oxidación de la molécula orgánica. Yip et al. (2005) estudiaron el efecto que tiene adicionar de manera dividida el H_2O_2 requerido para la oxidación del colorante negro ácido 1 ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$). Encontraron que la adición en $t = 0$ del 80% de la dosis estequiométrica y el 20 % restante en $t=15$ min de reacción, obtuvo la mejor remoción de COT (92%), comparado con la adición del 100% de la dosis en $t=0$ más adición del 20% de exceso en $t = 15$ min (80 % COT) [15].

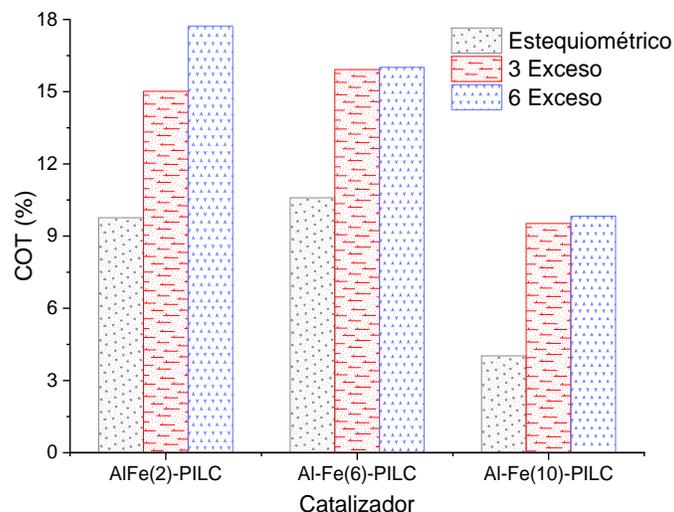


Figura 4.4. Efecto de concentración de H_2O_2 sobre la conversión de COT (grado de mineralización) del colorante rojo Ponceau 4 R. Condiciones: [rojo Ponceau 4R] = 25 ppm, $[H_2O_2]$ = 0.63 mM, 1.89 mM y 3.8 mM, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, dosis de catalizador = 1.66 g/L, pH = 3.6

De los resultados de decoloración y mineralización del rojo Ponceau 4R se concluye que el incremento de Fe en la síntesis de las arcillas pilarizadas no favoreció la reacción de oxidación de colorante. Esto se puede explicar debido a que el Fe introducido en las arcillas pilarizadas Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC está principalmente asociado a clúster de óxidos de hierro [4], los cuales no son tan activos en la reacción Fenton. Adicionalmente, la formación de clúster en las zonas de porosidad del material dificulta la interacción entre la molécula del colorante y las especies reactivas de oxígeno (HO^\bullet y HO_2^\bullet). De acuerdo con los resultados de la caracterización textural de las arcillas pilarizadas, las áreas superficiales específicas en los materiales Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC disminuyeron con respecto a Al-Fe(2)-PILC, lo cual puede relacionarse con el bajo grado de decoloración, evidenciando limitaciones en el acceso de las moléculas de colorante a las zonas micro y mesoporosas de los materiales.

En cuanto a la actividad catalítica de arcilla pilarizada con Al-Fe(2)-PILC, tanto en decoloración como mineralización, este material fue el que presentó los mejores resultados. Este comportamiento puede relacionarse con la mayor proporción de micro y mesoporos. En general, los microporos le otorgan al material alta superficie interna, mientras que los mesoporos contribuyen a la retención de las moléculas, mejorando el acceso y los procesos de difusión hacia la superficie interna del material [16].

El área superficial polar (polar surface area, PSA por sus siglas en inglés) de un colorante es un parámetro físico que ayuda a entender su proceso de difusión a través de un medio poroso. El PSA de una molécula se define como la suma de las superficies de los átomos polares (principalmente oxígeno y nitrógeno), y es una de las principales propiedades fisicoquímicas

estudiadas en medicina para la determinación de permeabilidad de medicamentos en las membranas celulares. Moléculas con $PSA > 140 \text{ \AA}^2$ son deficientes en la permeación de las membranas, por ello se prefieren aquellas que tenga áreas superficiales polares $< 60 \text{ \AA}^2$ [17, 18]. Debido a que el colorante rojo Ponceau 4R es un compuesto orgánico de tipo azoico, se puede realizar una analogía del concepto de área superficial polar. El PSA para el colorante en mención es de 238 \AA^2 , lo que puede relacionarse con la baja tasa de degradación de la molécula; a mayor PSA es menor la posibilidad de interacción del colorante con el material poroso. Los resultados obtenidos pueden relacionarse con lo encontrado por Serra et al. (2008), quienes tuvieron restricciones al interior de los canales para la inmovilización de lipasa en materiales mesoporosos y sólo cuando el tamaño del poro del material fue 4 o 5 veces mayor al diámetro de la enzima, desapareció dicha limitante. Al aumentar el tamaño de poro, la difusión de la lipasa en el material se ve facilitada, acelerando el proceso de hidrólisis de tributirona y disminuyendo el tiempo de contacto [19].

El fenol es un compuesto de bajo peso molecular (94.11 g/mol) comparado con los colorantes orgánicos tipo azo. El fenol tiene una PSA de 20.2 \AA^2 y es una molécula modelo de compuestos recalcitrantes en procesos de oxidación catalítica con arcillas pilarizadas Al-Fe [11, 13, 20-23]. Las Al-Fe-PILC logran elevada conversión de fenol ($> 70\%$) y remoción de COT ($> 50\%$), bajo condiciones ambientales de reacción (presión atmosférica y $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Lo anterior indica que las arcillas pilarizadas con Al-Fe son buenos catalizadores en reacciones de oxidación de fenol y compuestos fenólicos con baja PSA.

Lo anterior conllevó a la evaluación de la actividad catalítica de las arcillas pilarizadas con Al-Fe con un colorante de menor peso molecular y baja PSA, como lo es el naranja de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$); molécula modelo en procesos de oxidación de colorantes. El naranja de metilo (NM) es colorante monoazo, con peso molecular de 327.334 g/mol y PSA de 93.5 \AA^2 . Los resultados de decoloración del NM empleando las Al-Fe(%) -PILC con 1 y 3 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2 se muestran en la Figura 4.5. Con respecto a los resultados obtenidos para la decoloración del rojo Ponceau 4R, los mismos catalizadores lograron una mayor remoción de color, resultados obtenidos con 5 veces menos carga de catalizador.

Nuevamente en la decoloración del naranja de metilo se evidencia el efecto “scavenger”, donde un exceso de H_2O_2 no muestra favorabilidad durante la decoloración. Contrario a lo encontrado en la decoloración del rojo Ponceau 4R, el material con mejor comportamiento en la reacción de oxidación fue la Al-Fe(10)-PILC. Este resultado puede estar relacionado con la elevada incorporación de Fe en el material (11.66% de Fe_2O_3 , ver Tabla 3.2, Capítulo III) y el mayor volumen mesoporoso ($0.092 \text{ cm}^3/\text{g}$). Además, la distribución de tamaño de poro para AlFe(10)-PILC fue multimodal, con radios entre 26.52 y 47.44 \AA . En general, la disminución del área superficial polar del colorante facilitó los procesos de difusión, disminuyendo el tiempo de inducción de la reacción.

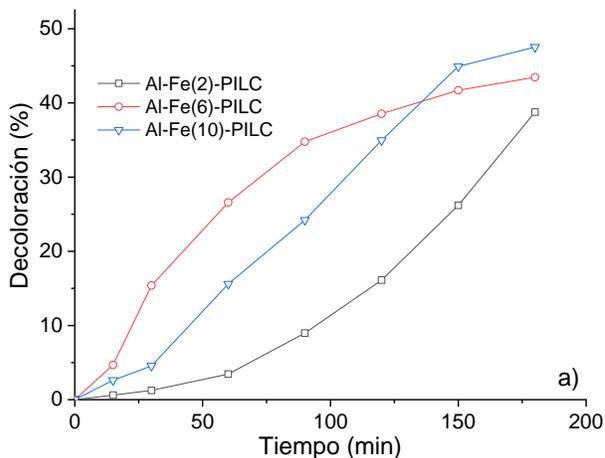
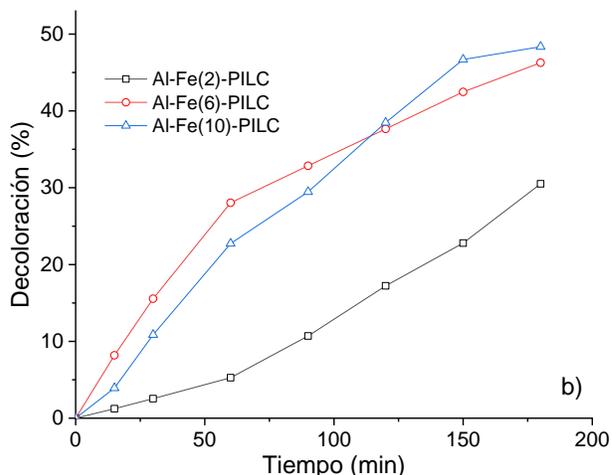


Figura 4.5. Decoloración del naranja de metilo con a) dosis estequiométrica de H₂O y b) 3 veces la dosis estequiométrica de H₂O₂. Condiciones: [NM] = 25 ppm, [H₂O₂] = 0.63 mM y 1.89 mM, T = 25 °C, dosis de catalizador = 0.33 g/L y pH = 3.6.

Todos los ensayos de oxidación con los colorantes rojo Ponceau 4R y naranja de metilo fueron realizados por triplicado, y los máximos errores encontrados en decoloración y conversión de COT fueron del 3.3 y 2.4%, respectivamente.

Blancos de reacción

Con el fin de cuantificar el efecto del H₂O₂ y el contenido de hierro presente en la arcilla de partida en el proceso CWHPO, se realizaron ensayos de referencia o blancos de reacción (Tabla 4.1). Las condiciones de reacción fueron iguales a las planteadas para los procesos de decoloración: [rojo Ponceau 4R] = 25 ppm, T = 25 °C y pH = 3.6. La adsorción de rojo Ponceau 4R sobre la bentonita sódica (Bent-Na) calcinada fue de 3.92 ± 1.58%, resultado obtenido para

un tiempo de contacto de 30 minutos. Al incrementar el tiempo de contacto hasta 2 horas, la adsorción del colorante se mantiene constante.

Tabla 4.1. Evaluación del efecto del material soporte y el peróxido de hidrógeno sobre la decoloración y mineralización de colorante rojo Ponceau 4R.

| Material | H ₂ O ₂ | Decoloración (%) | Conversión COT (%) |
|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|
| Bent-Na calcinada | Estequiométrico | 1.2 ± 1.09 | 0.27 ± 0.46 |
| | 3 Exceso | 4.18 ± 0.45 | 0.94 ± 1.64 |
| | 6 Exceso | 4.16 ± 0.64 | 0.517 ± 2.24 |
| Sin catalizador | Estequiométrico | 2.74 ± 0.92 | 0.098 ± 0.003 |
| | 3 Exceso | 3.32 ± 0.52 | 0.131 ± 0.023 |
| | 6 Exceso | 2.96 ± 0.97 | 0.223 ± 0.204 |

El efecto del H₂O₂ en la oxidación del rojo Ponceau 4R fue mínimo sobre las dos variables de respuesta (decoloración y conversión de COT), por lo tanto, los resultados obtenidos con las arcillas pilarizadas con Al-Fe se pueden atribuir a la descomposición catalítica de H₂O₂ con el hierro incorporado en la síntesis.

Evaluación de estabilidad del catalizador

La estabilidad del catalizador se estableció mediante la cuantificación de la concentración de Fe lixiviada al finalizar los ensayos de oxidación (Tabla 4.2). Al comparar estos resultados con los encontrados por otros autores que utilizaron arcillas pilarizadas, los materiales sintetizados en este trabajo mostraron bajo grado de lixiviación [3, 6, 12, 24].

Tabla 4.2. Concentración de Fe lixiviado por las arcillas pilarizadas en la CWHPO.

| Catalizador | Fe [mg/L] |
|----------------|---------------|
| Al-Fe(2)-PILC | 0.082 ± 0.196 |
| Al-Fe(6)-PILC | 0.129 ± 0.044 |
| Al-Fe(10)-PILC | 0.163 ± 0.103 |

A los lixiviados de las reacciones de oxidación de rojo Ponceau 4R se les realizó seguimiento de la decoloración durante 10 días, debido a que el H₂O₂ remanente puede reaccionar con el hierro lixiviado y continuar la reacción Fenton en medio homogéneo. Además, algunos subproductos de la reacción (aspecto no considerado en esta investigación) pueden descomponerse con la luz e incrementar la degradación del colorante. La decoloración completa de los lixiviados se logró entre 5 y 7 días bajo condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica.

La baja actividad catalítica de las Al-Fe-PILC en la decoloración y mineralización del rojo Ponceau 4R, llevaron a proponer la síntesis de otro material catalítico, hierro soportado sobre la arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) mediante impregnación incipiente. De este modo la fase activa se deposita sobre la superficie y porosidad del soporte (Al-PILC) y el colorante está más accesible a los sitios donde se generan las especies reactivas de oxígeno, mejorando así la eficiencia del proceso tipo Fenton.

4.4. Evaluación catalítica de Fe/Al-PILC

En la [Tabla 4.3](#) se describen los factores y niveles evaluados en la CWHPO empleando arcilla pilarizada con Al y luego impregnada con Fe. La descripción completa del diseño experimental se encuentra en el [Capítulo II](#).

[Tabla 4.3](#). Niveles de los factores independientes en el diseño experimental central compuesto (DCC).

| Factores | Nivel | | | | |
|--|--------|-----|-----|-----|--------|
| | -1.682 | -1 | 0 | +1 | +1.682 |
| FE - H ₂ O ₂ (X ₁) | 0.95 | 3 | 6 | 9 | 11.05 |
| Cantidad de catalizador (mg) (X ₂) | 17.70 | 120 | 270 | 420 | 522.30 |
| Cantidad de Fe impregnado (%) (X ₃) | 0.45 | 2.5 | 5.5 | 8.5 | 10.55 |

Los valores codificados y reales de los factores evaluados, la aleatoriedad en la ejecución de los ensayos y los resultados de las dos variables de respuesta se muestran en la [Tabla 4.4](#).

Tabla 4.4. Resultados de la evaluación del diseño experimental central compuesto en la decoloración y mineralización de colorante rojo Ponceau 4R.

| Corrida | Factor codificado | | | Factor real | | | Respuesta | |
|---------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|--------------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Decoloración (%) | Conversión COT (%) |
| 9 | -1.682 | 0 | 0 | 0.954 | 270 | 5.5 | 91.8 | 63.89 |
| 16 | 0.000 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 59.51 | 61.77 |
| 10 | 1.682 | 0 | 0 | 11.05 | 270 | 5.5 | 52.00 | 45.41 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 3 | 420 | 2.5 | 71.33 | 58.01 |
| 12 | 0 | 1.682 | 0 | 6 | 522.30 | 5.5 | 78.97 | 71.18 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 3 | 120 | 2.5 | 43.52 | 25.77 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 60.23 | 63.70 |
| 11 | 0 | -1.682 | 0 | 6 | 17.70 | 5.5 | 14.972 | 8.53 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 3 | 420 | 8.5 | 93.76 | 72.20 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 9 | 120 | 2.5 | 22.14 | 13.84 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 3 | 120 | 8.5 | 76.27 | 58.19 |
| 14 | 0 | 0 | 1.682 | 6 | 270 | 10.55 | 76.45 | 68.51 |
| 13 | 0 | 0 | -1.682 | 6 | 270 | 0.45 | 25.14 | 12.70 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 61.25 | 58.11 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 58.37 | 59.56 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 63.08 | 60.61 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 9 | 420 | 8.5 | 91.62 | 69.62 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 6 | 270 | 5.5 | 58.16 | 61.51 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 9 | 120 | 8.5 | 56.86 | 48.75 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 9 | 420 | 2.5 | 45.20 | 38.72 |

Las dos variables de respuesta se ajustaron a un modelo de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=2}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.3)$$

Donde Y es la respuesta predicha, x_i y x_j son los factores o variables independientes, β_0 es un valor constante, β_i , β_{ii} y β_{jj} determinan la influencia e interacción que tienen los factores en el modelo [14, 25].

La significancia del modelo y los factores se determinaron mediante el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés ANalysis Of VAriance) al 95% de confianza (Tablas 4.5 y 4.6). La calidad del ajuste de los datos experimentales al modelo se evaluó mediante los coeficientes de determinación (r^2 y r^2 ajustado).

Tabla 4.5. Análisis ANOVA para variable de respuesta decoloración (%).

| Factor | Suma de cuadrados | GL | Promedio de cuadrados | Valor F | Valor P |
|-------------------------------|-------------------|----|-----------------------|---------|----------|
| X ₁ | 1020.03 | 1 | 1020.03 | 13.22 | 0.0046 |
| X ₂ | 4194.26 | 1 | 4194.26 | 54.35 | < 0.0001 |
| X ₃ | 4186.84 | 1 | 4186.84 | 54.26 | < 0.0001 |
| X ₁ X ₂ | 80.26 | 1 | 80.26 | 1.04 | 0.3318 |
| X ₁ X ₃ | 42.87 | 1 | 42.87 | 0.56 | 0.4732 |
| X ₂ X ₂ | 16.36 | 1 | 16.36 | 0.21 | 0.6551 |
| X ₁ ² | 385.01 | 1 | 385.01 | 4.99 | 0.0495 |
| X ₂ ² | 591.83 | 1 | 591.83 | 7.67 | 0.0198 |
| X ₃ ² | 504.54 | 1 | 504.54 | 6.54 | 0.0285 |
| Modelo | 11117.43 | 9 | 1209.80 | 15.38 | <0.0001 |

Tabla 4.6. Análisis ANOVA para variable de respuesta conversión de COT (%).

| Factor | Suma de cuadrados | GL | Promedio de cuadrados | Valor F | Valor P |
|-------------------------------|-------------------|----|-----------------------|---------|----------|
| X ₁ | 285.47 | 1 | 285.47 | 5.80 | 0.0368 |
| X ₂ | 3091.79 | 1 | 3091.79 | 62.85 | < 0.0001 |
| X ₃ | 2815.50 | 1 | 2815.50 | 57.23 | < 0.0001 |
| X ₁ X ₂ | 16.16 | 1 | 16.16 | 0.33 | 0.5792 |
| X ₁ X ₃ | 15.38 | 1 | 15.38 | 0.31 | 0.5884 |
| X ₂ X ₂ | 145.56 | 1 | 145.56 | 2.96 | 0.1161 |
| X ₁ ² | 9.31 | 1 | 9.31 | 0.19 | 0.6728 |
| X ₂ ² | 524.78 | 1 | 524.78 | 10.67 | 0.0085 |
| X ₃ ² | 509.53 | 1 | 509.53 | 10.36 | 0.0092 |
| Modelo | 7311.90 | 9 | 1235.27 | 16.01 | < 0.0001 |

Los valores de los coeficientes de determinación r^2 y los coeficientes de determinación ajustado r^2_{adj} fueron 0.9326 y 0.8720 para la decoloración, mientras que para la conversión de COT fueron 0.9370 y 0.8802, respectivamente. Se concluye que el ajuste de los datos experimentales al modelo cuadrático es satisfactorio y que el modelo tiene buena confiabilidad para la predicción de las dos variables de respuesta. La [Figura 4.6](#) muestra la relación entre los datos predichos y los datos experimentales.

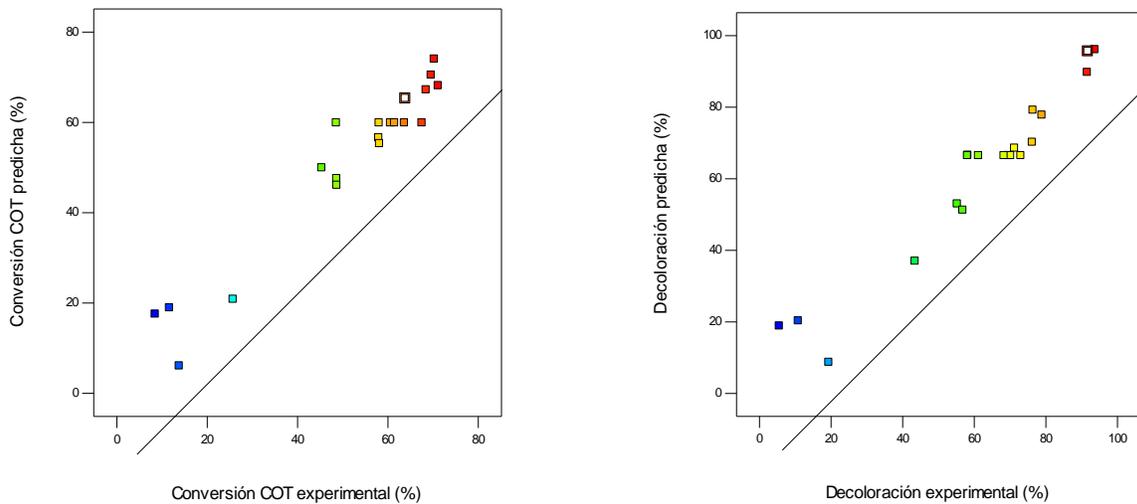


Figura 4.6. Resultados de datos experimentales vs datos predichos a partir del diseño experimental (DCC).

La significancia de cada factor sobre la función objetivo fue determinada a partir de valores $P < 0.05$. Valores de $P > 0.05$ en los términos se consideraron como no significativos y no se incluyeron dentro del modelo de cada variable de respuesta. Los resultados de la tabla ANOVA muestran que las interacciones de las tres variables no tuvieron un efecto significativo. De acuerdo con lo reportado en las tablas Tabla 4.5 y Tabla 4.6, las ecuaciones que representan la relación empírica entre el FE, la cantidad de catalizador y la cantidad de Fe impregnado (%), con las variables de respuesta son las siguientes:

$$\text{Decoloración (\%)} = 15.2592 - 13.0876X_1 + 0.24588X_2 + 12.3829X_3 + 0.5743X_1^2 - 2.8482 \times 10^{-4}X_2^2 - 0,6574X_3^2 \quad (4.4)$$

$$\text{Conversión COT (\%)} = -31.0302 - 2.1526X_1 + 0.2783X_2 + 13.6886X_3 - 2.6882 \times 10^{-4}X_2^2 - 0.6607X_3^2 \quad (4.5)$$

Tanto para la decoloración (%) como la conversión de COT (%), la dosis estequiométrica de peróxido de hidrógeno tuvo un efecto negativo sobre ambas variables. De igual manera, se obtuvo que el factor de mayor importancia para ambos modelos fue la cantidad de Fe impregnado (%).

Algunos procesos Fenton y foto-Fenton empleados para la degradación de compuestos recalcitrantes como colorantes, han sido evaluados a través de diseños experimentales centrales compuestos. Los resultados obtenidos a partir de los modelos predichos muestran un análisis multivariado del sistema, debido a la amplia gama de resultados que debe cubrir el modelo. En algunos estudios la variable concentración de H_2O_2 ha sido un parámetro de alta significancia y presenta interacciones con otras variables como la carga de catalizador y el pH.

Ramírez et al. (2008) encontraron en el proceso tipo Fenton para la decoloración del naranja II que la variable concentración de peróxido no presentaba interacción con otras variables, su efecto en el modelo fue considerado de poca significancia y tan solo después de 4 h de reacción se obtuvieron modelos donde las variables temperatura y carga de catalizador presentaron interacción [14, 26-28].

La representación gráfica del comportamiento de las variables independientes X_1 , X_2 y X_3 se muestra en las gráficas de contorno (Figura 4.7 y 4.8). Para la respuesta decoloración (%), se aprecia que el aumento de la dosis de peróxido de hidrógeno no tiene influencia positiva sobre la remoción de color. Con bajas dosis de peróxido de hidrógeno y alta carga de catalizador se logran resultados catalíticos satisfactorios en este proceso.

Del gráfico de contorno de la conversión de COT (%) en función de la dosis de H_2O_2 y la carga de catalizador, se observa que, a bajas dosis de peróxido de hidrógeno y cargas medias de catalizador, se logran obtener conversiones de COT cercanas al 73%. Por lo tanto, se puede concluir que un aumento en la dosis de H_2O_2 no es favorable para ninguna de las dos variables de respuesta, y puede generar un efecto inhibitorio (efecto scavenger, Ecuaciones 4.1-4.2); lo que demostraría su baja significancia en los modelos.

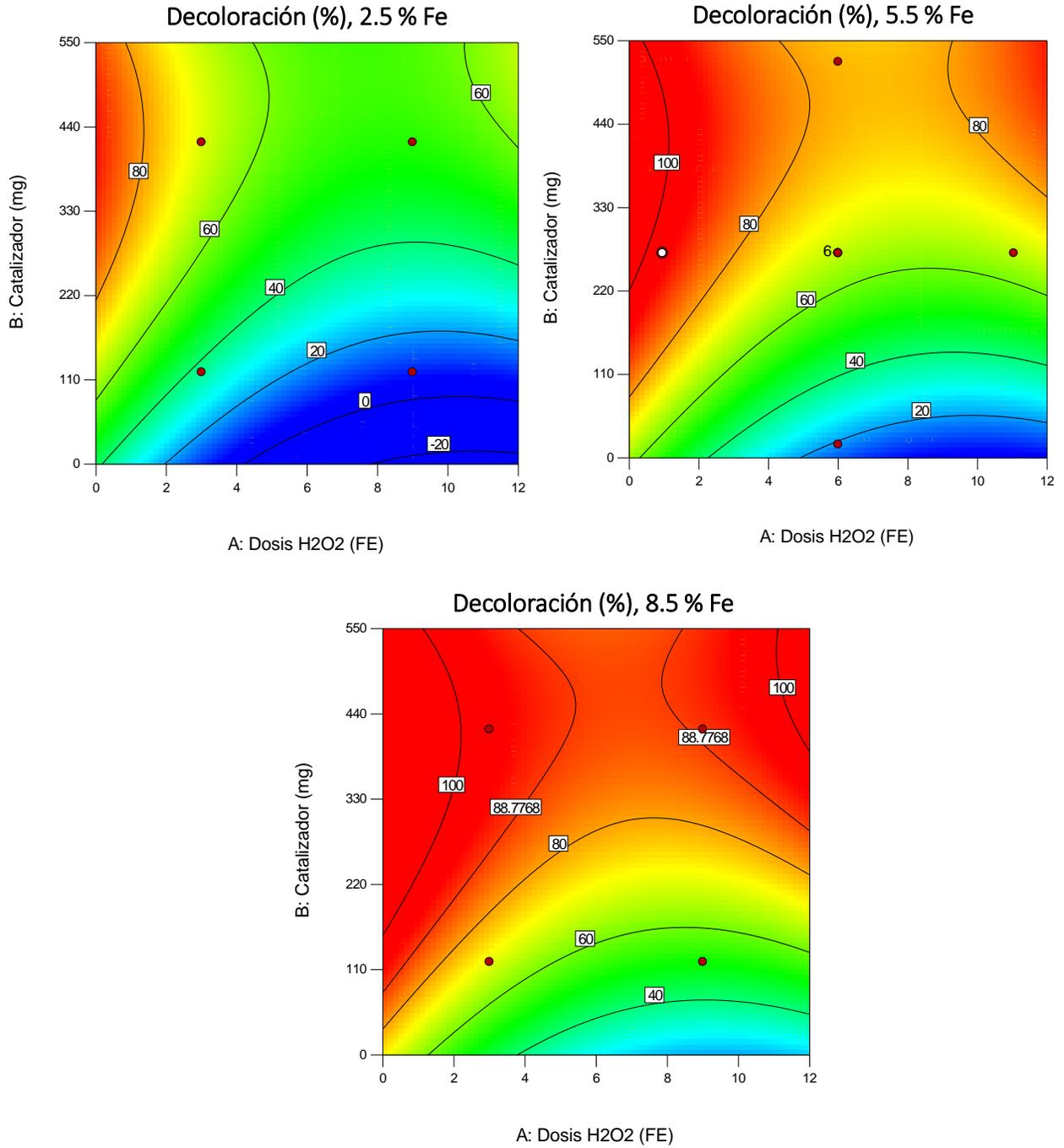
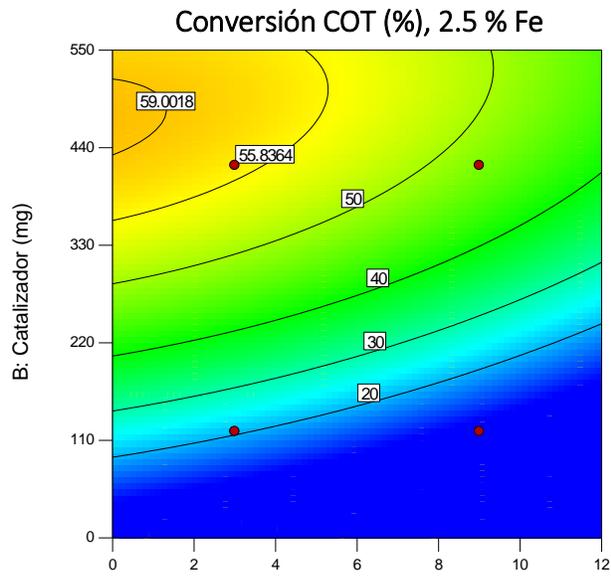
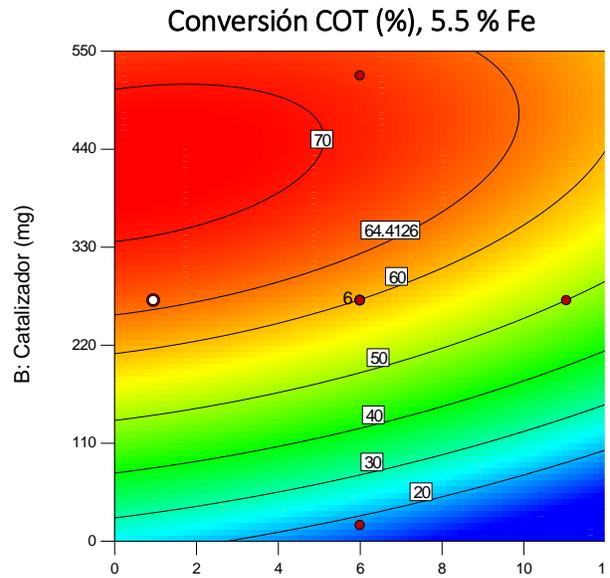


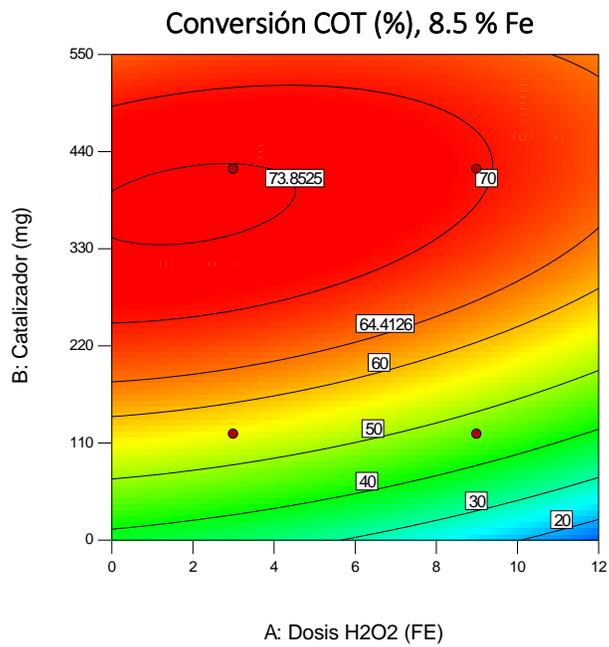
Figura 4.7. Efecto del H₂O₂ (FE) y la cantidad de catalizador (mg) sobre la decoloración del rojo Ponceau 4R. Catalizador impregnado con diferentes porcentajes de Fe.



A: Dosis H2O2 (FE)



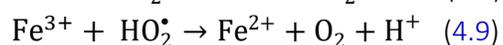
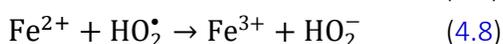
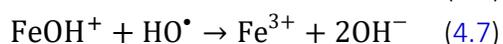
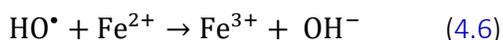
A: Dosis H2O2 (FE)



A: Dosis H2O2 (FE)

Figura 4.8. Efecto del H₂O₂ (FE) y carga de catalizador (mg), sobre la conversión de COT del colorante rojo Ponceau 4R. Catalizador impregnado con diferentes porcentajes de Fe.

En cuanto a la cantidad de catalizador (X_2), ambas variables de respuesta evidencian que masas menores a 110 mg son de poca efectividad para el proceso. La interacción entre cantidad de catalizador (mg) y cantidad de Fe impregnado (%) aumentó la decoloración y la conversión de COT hasta un límite. El aumento en la cantidad de Fe impregnado favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno, sin embargo, como se muestra en la [Figura 4.8](#) para una cantidad de Fe impregnada de 5.5 y 8.5%, el incremento de hierro no tiene un efecto considerable sobre la conversión de COT. Lo anterior sugiere que existe un límite máximo en la conversión de COT ($\approx 73\%$). Adicionalmente, la descomposición catalítica del H_2O_2 con una alta generación de radicales hidroxilos, puede conducir a reacciones secundarias no deseadas entre el hierro y otros radicales ([Ecuaciones. 4.6 a 4.9](#)) [4, 7, 26, 29]:



Validación del modelo

Los modelos cuadráticos obtenidos se validaron por medio de ensayos adicionales, con niveles de los factores diferentes a los utilizados en el diseño experimental, y se clasificaron en rangos medio y alto, respecto a la variable de respuesta decoloración. En la [Tabla 4.7](#) y [4.8](#) se muestran los niveles planteados y los resultados obtenidos para la validación del modelo. Las condiciones de los ensayos de validación fueron iguales a las planteadas en el diseño experimental ([rojo Ponceau 4R] = 25 ppm, T = 25 °C, pH = 3.6 y t = 5 h). Se realizaron ensayos por triplicado para cada punto y los resultados reportados corresponden al valor promedio.

Tabla 4.7. Puntos para la validación del modelo obtenido.

| Factores | A | B | C |
|----------|--------|-------|-----|
| X_1 | 0.93 | 1.5 | 3 |
| X_2 | 368.53 | 120 | 240 |
| X_3 | 7.6 | 5.5 | 8.5 |
| Nivel | Alto | Medio | |

Tabla 4.8. Resultados de la validación de los modelos.

| Ensayo | Decoloración (%) | | Error (%) | Conversión COT (%) | | Error (%) |
|--------|------------------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|
| | Experimental | Predicha | | Experimental | Predicha | |
| A | 90.84±2.64 | 100 | 9.15 | 73.84±2.33 | 99.74 | 25.96 |
| B | 64.54±4.40 | 70.54 | 8.50 | 57.21±1.55 | 51.56 | 9.87 |
| C | 70.81±1.82 | 76.32 | 7.22 | 70.75±4.03 | 83.43 | 15.20 |

La diferencia encontrada en decoloración entre el valor experimental y el valor predicho por el modelo no excede el 10%, por lo tanto, se puede considerar al modelo obtenido como una buena herramienta matemática de aproximación del comportamiento de la decoloración del rojo Ponceau en una reacción tipo Fenton. El modelo cuadrático obtenido para la conversión de COT presenta falencias en la predicción en los puntos extremos del modelo, a pesar del buen ajuste estadístico que presentaron los datos. Este resultado es debido al amplio rango de los factores que cubre el modelo.

Los valores alcanzados en decoloración del rojo Ponceau 4R son mayores a los obtenidos en mineralización, debido a que para la remoción de color las especies reactivas de oxígeno sólo deben romper el enlace $-N=N-$, en tanto que para la conversión de COT los compuestos deben degradarse en intermediarios y llegar hasta CO_2 y H_2O . Los resultados obtenidos tras la evaluación del modelo son comparables con lo reportado por otros autores. [Pérez-Moya et al. \(2007\)](#) emplearon el proceso Fenton y foto-Fenton para la oxidación de clorofenol y analizaron mediante un diseño factorial la contribución de la concentración de H_2O_2 y la temperatura en la remoción de COT [30]. [Ramírez et al. \(2008\)](#) degradaron el colorante naranja II con un catalizador basado en arcilla y plantearon un diseño experimental central compuesto para la optimización de la concentración de H_2O_2 , carga de catalizador y temperatura [14]. Ambos trabajos encontraron modelos empíricos para predecir respuestas en una amplia gama de condiciones experimentales utilizadas. Sin embargo, las condiciones óptimas dependen del factor de respuesta considerado. En particular, se encontró que la temperatura y la concentración de catalizador son los principales parámetros que afectaban a todas las respuestas (decoloración, remoción de COT y baja lixiviación de hierro), mientras que el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 fue insignificante [14, 30].

Optimización de diseño experimental

El ajuste de los valores óptimos del proceso tipo Fenton se realizó tomando como criterios maximizar la decoloración y la conversión de COT y minimizar la cantidad de peróxido de hidrógeno. Para las anteriores condiciones, se debía encontrar la cantidad de catalizador (mg) y el porcentaje de Fe impregnado, dentro del rango de los factores que cubre el modelo. El método de optimización matemática determinó que para una decoloración completa el valor máximo de mineralización es del 69.27%, con una masa de catalizador de 247.56 mg, dosis de H_2O_2 por debajo de su valor estequiométrico (0.90 FE) y un porcentaje de Fe impregnando del 7.6% en masa. La deseabilidad predicha por el software de análisis de datos fue igual a 1.0. En la [Figura 4.9](#) se muestra la gráfica del proceso optimizado para las condiciones establecidas.

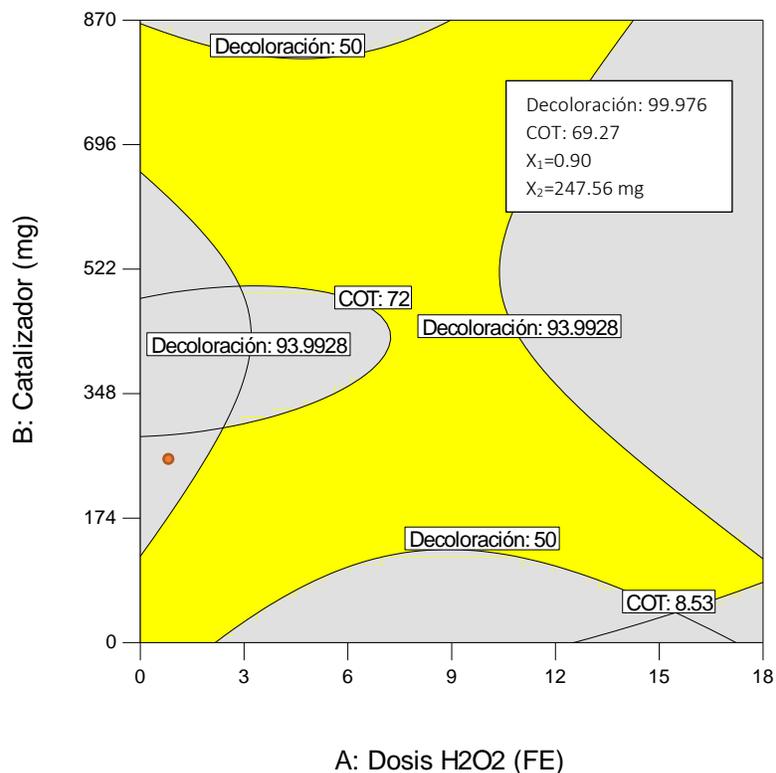


Figura 4.9. Optimización del DCC para la decoloración y mineralización del rojo Ponceau 4R.

4.5. Estabilidad de catalizador

De igual manera que para las arcillas pilarizadas con Al, la estabilidad de las arcillas Fe/Al-PILC se determinó mediante la cuantificación de la concentración de Fe lixiviado al finalizar los ensayos de oxidación. La Tabla 4.9 muestra las concentraciones máximas de Fe lixiviado reportado para cada tipo de material sintetizado y la masa empleada en los ensayos del DCC.

Tabla 4.9. Fe lixiviado durante la evaluación catalítica de Fe/Al-PILC.

| Material | Masa [mg] | Fe [mg/L] |
|-------------------|-----------|-----------|
| Fe(0.45)/Al-PILC | 270 | <LCM |
| Fe(2.5)/Al-PILC | 120 | <LCM |
| Fe(2.5)/Al PILC | 420 | 0.0216 |
| Fe(5.5)/Al PILC | 270 | 0.1514 |
| Fe(5.5)/Al PILC | 17.73 | <LCM |
| Fe(5.5)/Al PILC | 522.26 | 0.0841 |
| Fe(8.5)/Al-PILC | 120 | 0.0615 |
| Fe(8.5)/Al-PILC | 420 | 0.1981 |
| Fe(10.54)/Al-PILC | 270 | 0.0184 |

*LCM:Límite de cuantificación del método

Los resultados obtenidos muestran que un aumento en la cantidad de catalizador y en el contenido de Fe impregnado en la reacción de oxidación del colorante, incrementan la cantidad de Fe lixiviado. Sin embargo, dichas concentraciones son mínimas en comparación con la carga inicial de hierro impregnado. Las mayores tasas de lixiviación fueron para los materiales con contenidos de hierro de 5.5% y 8.5%, obteniéndose una pérdida de hierro de 0.14 y 0.083%, respectivamente. La lixiviación del hierro presente en el catalizador, se considera un parámetro importante para la determinación de la vida útil del material. Aunque la evaluación de la desactivación del catalizador no fue considerada en este trabajo, las arcillas pilarizadas han sido reutilizadas hasta en 8 ciclos catalíticos de oxidación [31].

De acuerdo con la Resolución N° 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia, por la cual se definen los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles para el vertimiento de aguas residuales no domésticas; las concentraciones máximas de hierro en este tipo de aguas podrán ser de hasta 5 mg/L. Considerando las bajas concentraciones de Fe lixiviado por los catalizadores en las reacciones de oxidación, se puede concluir que este tipo de materiales son una alternativa para el tratamiento de aguas residuales, específicamente en PAOs tipo Fenton, reemplazando a las sales de hierro en solución (proceso Fento homogéneo).

4.6. Evaluación de biodegradabilidad

Durante el transcurso de la oxidación del rojo Ponceau 4R a las condiciones óptimas, se realizaron mediciones de barrido UV-VIS con longitudes de onda entre 200 y 1000 nm ([Figura 4.10](#)), con el fin de comprobar la degradación del colorante (disminución de la banda a 250 y 330 nm, correspondiente a los anillos aromáticos presentes en la estructura) y la ruptura del grupo cromóforo -N=N- (disminución de la banda a 507 nm).

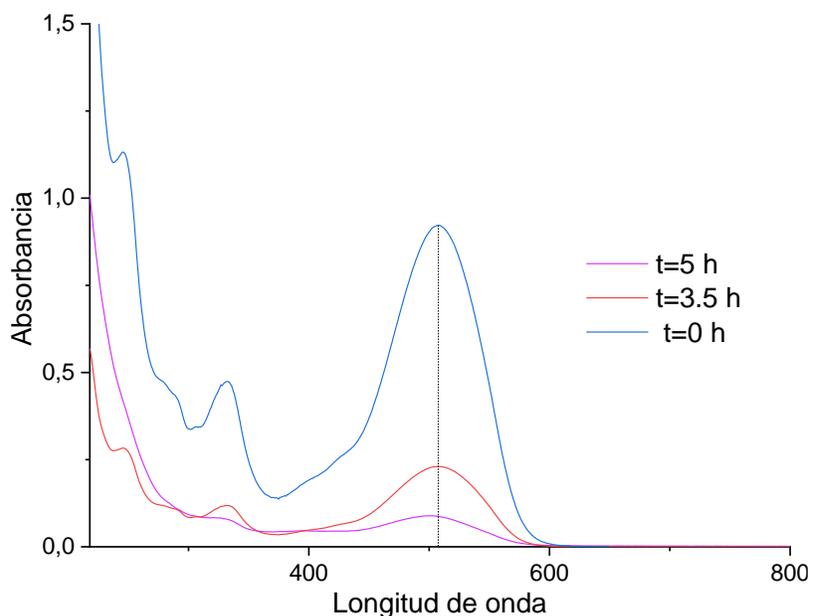


Figura 4.10. Espectros UV-VIS durante la oxidación del colorante rojo Ponceau 4R.

Para las condiciones óptimas de reacción encontradas con el diseño experimental, se cuantificó el grado de biodegradabilidad antes y después del proceso CWHPO, mediante mediciones de la DQO y DBO₅ (Tabla 4.10).

Tabla 4.10. DQO y DBO₅ para colorante rojo Ponceau 4R.

| Muestra | Parámetro | | Biodegradabilidad |
|---|-------------------------------|--|------------------------|
| | DQO (mg O ₂ /L) | DBO ₅ (mg O ₂ /L) | DBO ₅ / DQO |
| Rojo Ponceau 4R (25 ppm). Antes de la oxidación | 40.32 | <LCM | 0.042 |
| Rojo Ponceau 4R. Después de la oxidación | 28.24 | 9.54 | 0.337 |

*LCM DBO₅ = 1.69 mg O₂/L.

La solución inicial del colorante presentó una DBO₅ por debajo del límite de cuantificación del método (1.69 mg O₂/L), indicando una baja o nula biodegradabilidad de la muestra. En contraste, la DBO₅ después de la CWHPO aumentó, debido a que algunas especies generadas durante la reacción son biodegradables. La disminución en la DQO después de la reacción de oxidación indica una menor cantidad de compuestos refractarios. Lo anterior es sustentado por lo reportado por Thiam et al. (2016) quienes a partir de análisis de cromatografía

GC-MS (gases-masa) determinaron dos posibles rutas de degradación del colorante rojo Ponceu 4R (Figura 4.11) [32].

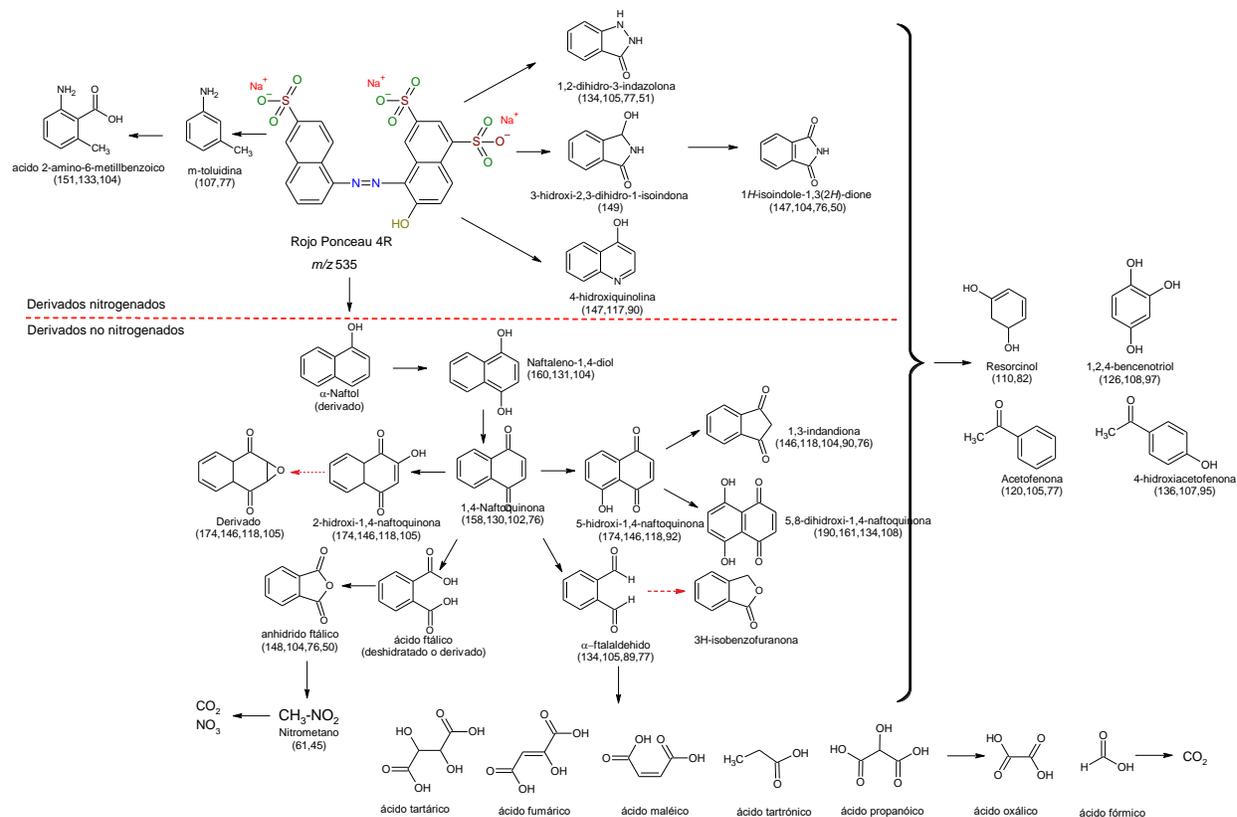


Figura 4.11. Ruta de degradación electroquímica para el colorante rojo Ponceu 4R en solución acuosa. Tomado de Thiam et al. (2016) [32].

La relación inicial DBO₅/ DQO fue de 0.042, fijando la no biodegradabilidad de la solución acuosa del colorante. La relación final DBO₅/DQO igual a 0.33 sugiere que la muestra después de la CWPHO podría ser tratada efectivamente por un proceso biológico (DBO₅/DQO > 0.3) [33, 34]. Es importante resaltar que uno de los principales objetivos de la aplicación de los PAOs en el tratamiento de aguas coloreadas es mejorar el grado de biodegradabilidad, teniendo un papel secundario la remoción de COT. En este sentido, el proceso e CWHPO empleado en esta investigación puede ser aplicado como sistema de pre-tratamiento.

4.7. Conclusiones

La actividad catalítica de la bentonita modificada vía pilarización e impregnación fue evaluada en la oxidación del colorante rojo Ponceu 4R en solución acuosa. Para las arcillas pilarizadas con Al-Fe con 2, 6 y 10% molar de Fe en la síntesis del agente pilarizante, la remoción de color ($\approx 40\%$) y conversión de COT ($\approx 18\%$) fueron bajas. Las arcillas pilarizadas con Al (soporte) y

luego impregnadas con Fe (0.45 al 10.55% masa) lograron decoloraciones entre el 50 y 100% y mineralización de hasta el 72%. Consecuentemente, la incorporación de Fe mediante impregnación favoreció la reacción de oxidación del colorante, debido a la mayor disponibilidad de sitios activos (especies de Fe^{3+}) para la descomposición catalítica del H_2O_2 .

El análisis de las variables que afectan el proceso de decoloración y conversión de COT en la CWHPO del rojo Ponceau 4R, mostró que altas cantidades de H_2O_2 (con relación al valor estequiométrico) no favorecen la reacción; tanto para las Al-Fe(%)- PILC como para las Fe(%)/Al-PILC. Cuando existe una alta concentración de H_2O_2 , ésta puede actuar como un secuestrador de radicales $\text{OH}\cdot$ (efecto “scavenger”), disminuyendo la cantidad de radicales hidroxilo disponibles para el proceso catalítico.

La CWHPO del colorante rojo Ponceau 4R en solución empleando Fe/Al-PILC como catalizador es un proceso adecuado para mejorar la biodegradabilidad del efluente, dando paso a la implementación de procesos biológicos.

4.8. Referencias

1. Benhsinat, C.; Beyoud, F.; Wakrim, A.; Azzi, M. and Tazi, A. (2017). Decolorization and degradation of Ponceau 4R by the super-iron (VI) in an aqueous solution. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, Vol. 8(5), p. 1688-1675.
2. Miller, J.N. and Miller, J.C. (2002). Métodos de calibración en análisis instrumental regresión y correlación, in *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Capella, I. Ed. Pearson Educación, S.A, Madrid, España. p. 1-296.
3. Bankovic, P.; Milutinovic-Nikolic, A.; Mojovic, Z.; Jovic-Jovicic, N.; Zunic, M.; Dondur, V. and Jovanovic, D. (2012). Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, Vol. 58, p. 73-78.
4. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, p. 126-132.
5. Parker, W.O.N.; Millini, R. and Kiricsi, I. (1997). Metal substitution in Keggin type tridecameric aluminum-oxo-hydroxy clusters. *Inorganic Chemistry*, Vol. 36(4), p. 571-575.
6. Ramírez, J.H.; Vicente, M.A. and Madeira, L.M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 98(1), p. 10-26.
7. Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8(4), p. 125-131.
8. He, J.; Yang, X.; Men, B. and Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 39, p. 97-109.

9. Oancea, P. and Meltzer, V. (2013). Photo-Fenton process for the degradation of tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 44(6), p. 990-994.
10. Ramírez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas Cervantes, M.L.; López Peinado, A.J. and Martín Aranda, R.M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 71(1-2), p. 44-56.
11. Cardona, J.A. and Ocampo, G.T. (2016). Degradation study of phenol on pillared clay catalyst. *Revista Científica*, Vol. 2(25), p. 265-279.
12. Singh, L.; Rekha, P. and Chand, S. (2016). Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, Vol. 170, p. 321-336.
13. Ñungo Moreno, J.; Carriazo, J.G.; Moreno, S. and Molina, R.A. (2011). Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 35, p. 295-302.
14. Ramírez, J.H.; Lampinen, M.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. (2008). Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47(2), p. 284-294.
15. Yip, A.C.-K.; Lam, F.L.-Y. and Hu, X. (2005). Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the Pphoto-Fenton-like oxidation of textile organic pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(21), p. 7983-7990.
16. Grupo TAR. Manual del carbón activo. Acceso: 18 de Enero de 2019. Disponible en: <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>.
17. Ajayi, O.A.; Aderemi, B.O.; Ahmed, A.S. and Adefila, S.S. (2012). Effect of dyes on surface area of zeolites from kaolin. *International Journal of Scientific & Technology Research*, Vol. 1(8), p. 120-129.
18. Caron, G. and Ermondi, G. (2016). Molecular descriptors for polarity: the need for going beyond polar surface area. *Future Medicinal Chemistry*, Vol. 8(17), p. 2013-2016.
19. Serra, E.; Blanco, R.M. and Díaz, I. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados funcionalizados con grupos metilo y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. *Anales de Química*, Vol. 104(2), p. 97-103.
20. Ramírez, J.H.; Galeano, L.A.; Pinchao, G.; Bedoya, R.A. and Hidalgo, A. (2018). Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6(2), p. 2429-2441.
21. Mudrinić, T.; Mojović, Z.; Milutinović-Nikolić, A.; Banković, P.; Dojčinović, B.; Vukelić, N. and Jovanović, D. (2014). Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol. *Electrochimica Acta*, Vol. 144, p. 92-99.
22. Cardona Castaño, J.A. and Taborda Ocampo, G. (2016). Estudio de la degradación de fenol sobre catalizador de arcilla pilarizada. *Revista científica*, Vol. 2(25), p. 265-279.

23. Sanabria, N.R.; Molina, R. and Moreno, S. (2008). Recent Tendencies in the Synthesis of Pillared Clays for Phenol Oxidation, in *Focus on Water Resource Research*. Heikkinen, E. Ed. Nova Science Publishers, Inc. p. 123-147.
24. Ramírez, J.H.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. (2011). Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 101(3-4), p. 197-205.
25. Jiménez Careaga, M.G.J. (2015). Superficies de respuesta mediante un diseño central compuesto. *Revista Varianza*, Vol. 11, p. 31-36.
26. Sarrai, A.E.; Hanini, S.; Merzouk, N.K.; Tassalit, D.; Szabó, T.; Hernádi, K. and Nagy, L. (2016). Using central composite experimental design to optimize the degradation of tylosin from aqueous solution by photo-fenton reaction. *Materials*, Vol. 9(6), p. 428.
27. Huan-Yan, X.; Wei-Chao, L.; Shu-Yan, Q.; Li, Y.; Zhao, Y. and Ji-Wei, L. (2014). Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79(3), p. 361-377.
28. Tony, M.A. and Bedri, Z. (2014). Experimental Design of Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Car Wash Wastewater Effluents by Response Surface Methodological Analysis. *Advances in Environmental Chemistry*, Vol. 2014, p. 1-8.
29. De Laat, J. and Le, T.G. (2006). Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 66(1), p. 137-146.
30. Pérez-Moya, M.; Graells, M.; del Valle, L.J.; Centelles, E. and Mansilla, H.D. (2007). Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, Vol. 124(3-4), p. 163-171.
31. Peralta, Y.M.; Sanabria, N.R.; Carriazo, J.G.; Moreno, S. and Molina, R. (2015). Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 55(3), p. 647-654.
32. Thiam, A.; Brillas, E.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. and Sirés, I. (2016). Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180(Supplement C), p. 227-236.
33. Yang, Z.; Wang, H.; Chen, M.; Luo, M.; Xia, D.; Xu, A. and Zeng, Q. (2012). Fast Degradation and Biodegradability Improvement of Reactive Brilliant Red X-3B by the Cobalt(II)/Bicarbonate/Hydrogen Peroxide System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51(34), p. 11104-11111.
34. Pire Sierra, M.C.; Rodríguez Sargent, K.; Fuenmayor Reyes, M.; Fuenmayor, Y.; Acevedo, H.; Carrasquero Ferrer, S. and Díaz Montiel, A. (2011). Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de agua residual producidas en una tenería. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Vol. 21(2), p. 5-19.

CAPÍTULO V. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

5.1. Efecto de la temperatura

La temperatura juega un papel importante en los procesos Fenton y se ha establecido que un aumento en dicha variable mejora notablemente los procesos de degradación de los compuestos.

El estudio del efecto de la temperatura sobre el proceso de decoloración se realizó a 25, 35 y 45 °C, empleando las condiciones de reacción establecidas como óptimas para la oxidación del rojo Ponceau (resultados del [Capítulo IV](#): factor estequiométrico de $H_2O_2 = 0.90$, masa de catalizador = 247.56 mg, cantidad de Fe impregnado en Al-PILC = 7.6% y tiempo de reacción = 5 h). La [Figura 5.1](#) describe el comportamiento del proceso de decoloración con la temperatura. Para 25 °C la decoloración alcanzada fue del $71.50 \pm 1.41\%$ y la conversión de COT del $71.02 \pm 1.01\%$. A 35 y 45 °C, se obtuvieron mayores remociones de color, $83.20 \pm 1.65\%$ y $99.42 \pm 1.83\%$, respectivamente; mientras que la conversión de COT presentó una leve disminución, pasando del 67.9 ± 1.12 al $65.80 \pm 1.22\%$.

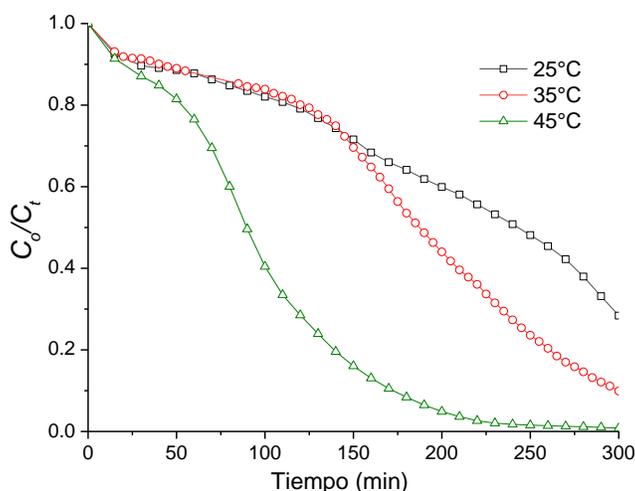


Figura 5.1. Efecto de la temperatura sobre la decoloración del rojo Ponceau 4R. Condiciones de reacción: [rojo Ponceau] = 25 ppm, $[H_2O_2] = 0.63$ mM, dosis de catalizador = 1.22 g/L, cantidad de Fe impregnado = 7.6% y pH = 3.6.

Una ventaja encontrada con el aumento de la temperatura de reacción, fue la disminución del tiempo de inducción, obteniéndose mayores tasas de decoloración en menor tiempo. Por ejemplo, a los 100 minutos de reacción se obtuvieron decoloraciones del $21.1 \pm 0.68\%$ y $65.5 \pm 1.32\%$ a 25 y 45 °C, respectivamente. En conclusión, el aumento en la temperatura del medio de reacción mejoró los resultados de remoción de color, fenómeno atribuido al

incremento en la velocidad de generación del radical hidroxilo y en la energía interna de las moléculas [1, 2]. En cuanto a la conversión de COT, la temperatura tuvo un efecto negativo sobre el grado de mineralización, reduciéndola en un 7.35% al pasar de 25 a 45 °C. El grado de mineralización puede ser afectado por la descomposición térmica del H₂O₂, aspecto analizado por [Ramírez et al \(2010\)](#), quienes encontraron que en procesos tipo Fenton asistidos con UV, los valores óptimos de temperatura están alrededor de 30 °C [1].

5.2. Cinética de decoloración para el rojo Ponceau 4R

[Salem et al. \(2009\)](#) estudiaron la cinética de degradación del colorante rojo Ponceau 4R con ferrioxalato de potasio en presencia de peróxido de hidrógeno. La remoción de color se ajustó a una reacción de primer orden para el colorante y el ferrioxalato, y de orden ½ para la concentración de peróxido de hidrógeno [3]. [Benincá et al. \(2012\)](#) evaluaron la cinética del mismo colorante, comparando procesos de oxidación Fenton y foto-Fenton; encontrando que la decoloración tiene un comportamiento cinético de pseudo primer orden [4]. Por otro lado, [Huan-Yan et al. \(2014\)](#) estudiaron la cinética para la decoloración del azul argasol (ABB) en un proceso tipo Fenton heterogéneo y propusieron tres modelos cinéticos (primer orden, segundo orden y Behnajaday-Modirshahla-Ghanbery - BMG) para ajustar los datos experimentales; siendo el modelo de primer orden el de mejor correlación [5].

El análisis de la decoloración en función de la temperatura permite determinar los parámetros cinéticos del proceso. Sin embargo, en las reacciones Fenton y tipo Fenton no hay un consenso para la cinética del proceso, debido a diferencias en las condiciones de reacción, tipo de metal empleado y propiedades fisicoquímicas del compuesto a degradar, entre otros [3-5]. Basados en lo anterior, en esta investigación se planteó el ajuste de los datos experimentales de decoloración a los modelos cinéticos convencionales, es decir, de primero, segundo y pseudo primer orden (BMG), los cuales se resumen en la [Tabla 5.1](#).

Tabla 5.1. Modelos cinéticos evaluados para la decoloración del rojo Ponceau 4R.

| Modelos cinéticos lineales | | |
|---|---|--------------------------------------|
| $\frac{dC_t}{dt} = -kt$ | $\ln \frac{C_o}{C_t} = k_1 t$ | Primer orden |
| $\frac{dC_t}{dt} = -kC_t^2$ | $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} = k_2 t$ | Segundo orden |
| $\frac{dC_t}{dt} = \frac{-m}{(m+bt)^2}$ | $\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{1}{m+bt}$ | Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) |

En las Figuras 5.2 a 5.4 se presentan los resultados del comportamiento de los datos experimentales frente a los modelos lineales evaluados. En la Tabla 5.2 se presentan los resultados del ajuste a los modelos y los parámetros cinéticos calculados.

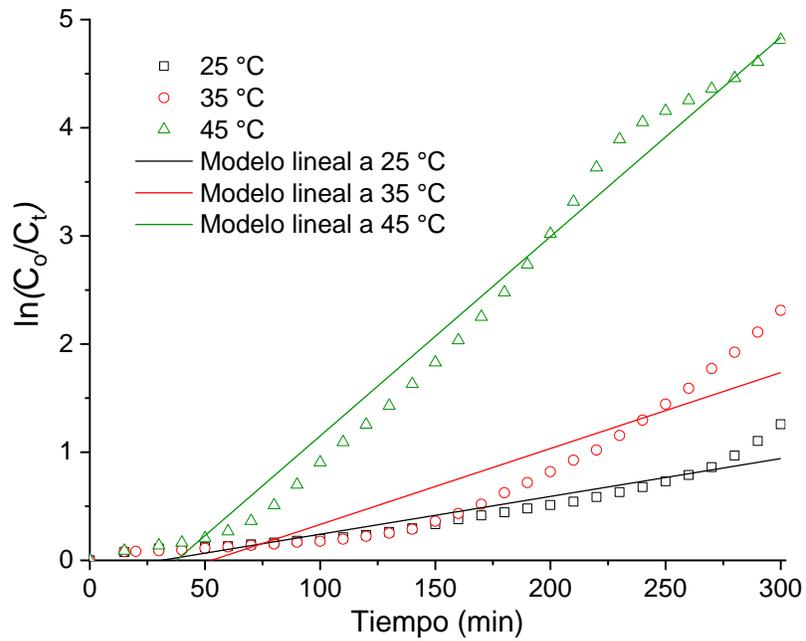


Figura 5.2. Ajuste de los datos de decoloración del rojo Ponceau 4R al modelo cinético de primer orden.

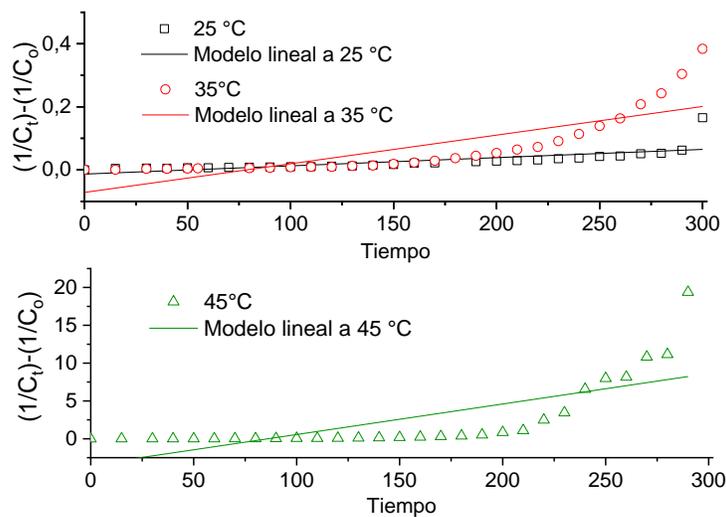


Figura 5.3. Ajuste de los datos de decoloración del rojo Ponceau 4R al modelo cinético de segundo orden.

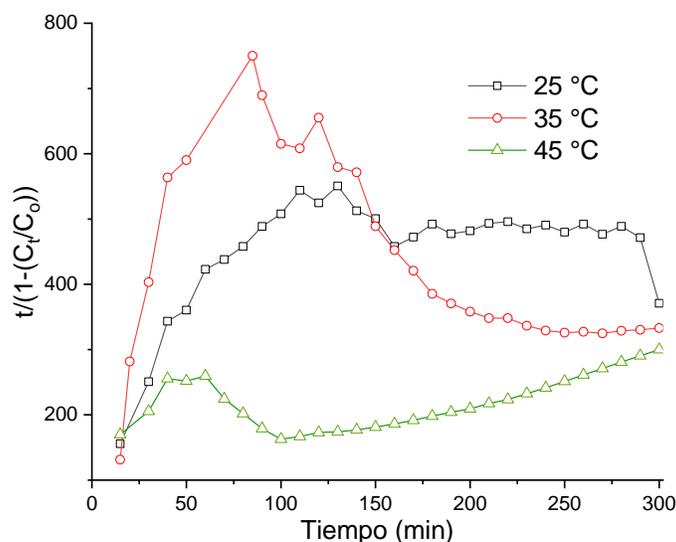


Figura 5.4. Ajuste de los datos de decoloración del rojo Ponceau 4R al modelo cinético BMG.

Tabla 5.2 Parámetros cinéticos para la decoloración del rojo Ponceau 4R.

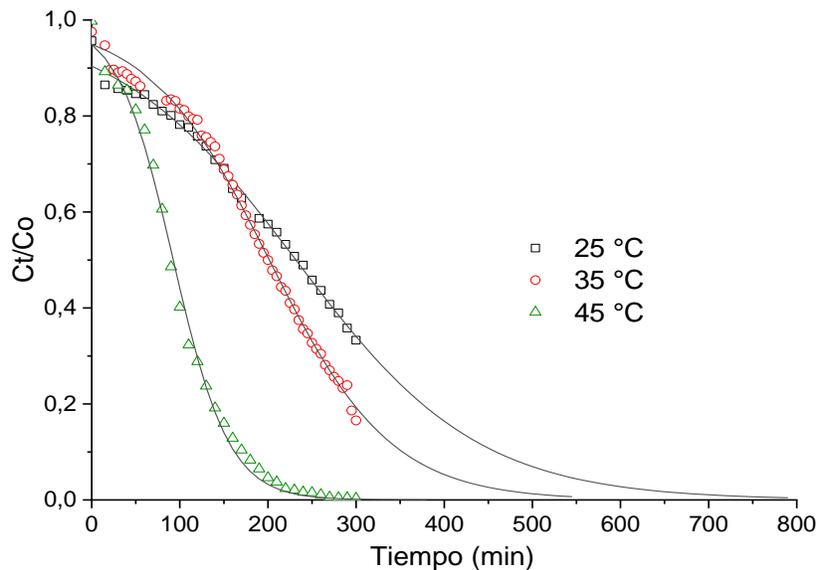
| T (°C) | 1 ^{er} Orden | | | 2 ^{do} Orden | | | Modelo BMG | | |
|--------|-----------------------------|----------------|--------|--|----------------|--------|--------------|--------|--------|
| | k (min ⁻¹) | t^* (min) | r^2 | k (ppm ⁻¹ .min ⁻¹) | t^* (min) | r^2 | m (min) | b | r^2 |
| 25 | 0.0036 | 198.04 | 0.9107 | 0.0002 | 195.321 | 0.6245 | 155.41 | 1.308 | 0.4709 |
| 35 | 0.0068 | 101.93 | 0.7561 | 0.0052 | 8.123 | 0.7105 | 576.16 | -0.862 | 0.3034 |
| 45 | 0.1840 | 3.76 | 0.9755 | 0.0403 | 1.048 | 0.5431 | 160.29 | 0.148 | 0.3581 |

Para el modelo cinético de primer orden se obtuvieron coeficientes de determinación (r^2) mayores a 0.91 a 25 y 45 °C, insinuando que los datos experimentales de decoloración se ajustan al modelo; no obstante, en la Figura 5.2 se aprecia que dicha función no representa de manera satisfactoria los datos de decoloración en función del tiempo. Con respecto al modelo de segundo orden, este no se ajustó a los datos experimentales de decoloración a ninguna de las temperaturas evaluadas, al igual que el modelo BMG. En resumen, los modelos lineales evaluados consideran que la concentración del colorante disminuye en dos regiones lineales; la primera región atribuida al período de inducción del catalizador, y la segunda a la oxidación, sin considerar el segmento de transición entre cada región; lo cual constituye una limitación para la aplicación de estos modelos.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo expuesto por [Ramírez et al. \(2011\)](#), quienes encontraron que los modelos de primer, segundo y pseudo primer orden tienen restricciones, dado que el período de inducción no es estrictamente lineal para reacciones tipo Fenton heterogéneas [6]. Debido a la anterior limitación, se ha propuesto el empleo de modelos cinéticos empíricos o semi-empíricos no lineales que consideren la influencia de las condiciones de la reacción [6, 7]. El modelo de Fermi ([Ecuación 5.1](#)) se ha adaptado a sistemas que presentan una curva sigmoidea ([Figura 5.5](#)) en términos de conversión del colorante (C_t/C_0) en función del tiempo (t).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+e^{k(t-t^*)}} \quad (5.1)$$

Para la modelación de la ecuación de Fermi, las concentraciones del colorante se normalizaron a C_t/C_0 y los parámetros cinéticos (k y t^*) se obtuvieron empleando el algoritmo de regresión no lineal de Marquardt-Levenderg.



[Figura 5.5](#). Ajuste de los datos de decoloración del rojo Ponceau 4R al modelo cinético de Fermi.

En la [Figura 5.5](#) se aprecia que los datos experimentales tienen un buen ajuste a la ecuación de Fermi (línea continua) y los parámetros k y t^* para cada temperatura se muestran en la [Tabla 5.3](#). De acuerdo con este modelo (imagen del modelo logístico), la magnitud de t^* se relaciona con el valor de $1/k$. Cuanto mayor es el valor de t^* respecto a $1/k$, el sistema presenta un período de inducción [7, 8], fenómeno atribuido a la activación del hierro en el catalizador sólido (ecuación 5.2) [6, 9] o al tiempo requerido para la disolución de suficiente hierro que promueva la reacción Fenton homogénea [10]. De acuerdo con los resultados obtenidos para

la estabilidad del catalizador ([Capítulo IV](#)), la lixiviación del hierro soportado en la Al-PILC fue menor a 0.2 mg/L, confirmando que el periodo de inducción se debe a la activación del hierro impregnado y no al hierro disuelto en el medio de reacción. [Luo et al. \(2009\)](#) concluyeron para la oxidación catalítica de fenol con Al-Fe PILC, que el período de inducción es atribuible al proceso de activación de las especies de hierro soportadas en la arcilla pilarizada [11].

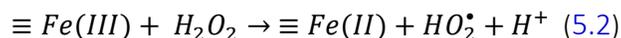


Tabla 5.3. Parámetros cinéticos del modelo de Fermi aplicados a la decoloración del rojo Ponceau 4 R.

| Parámetros del modelo de Fermi | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| T (°C) | k (min ⁻¹) | $1/k$ (min) | t^* (min) |
| 25 | 0.0096 | 103.38 | 231.65 |
| 35 | 0.0145 | 68.83 | 201.51 |
| 45 | 0.0316 | 31.64 | 92.56 |

A partir del ajuste al modelo de Fermi ([Figura 5.5](#) y [Tabla 5.3](#)) se calculó el tiempo para obtener una decoloración del 99% a 25, 35 y 45 °C, encontrándose que se requieren 802.19, 547.43 y 300.64 min, respectivamente. De los resultados anteriores se concluye que un aumento de la temperatura disminuye el tiempo de decoloración y, por tanto, el tiempo de inducción. Según [Luo et al. \(2009\)](#), el tiempo de inducción para la oxidación de fenol con una arcilla pilarizada con Al-Fe depende de la temperatura y el pH de la solución, y cuanto mayor es la temperatura menor es el tiempo de inducción [11]. Resultados similares fueron reportados por [Chen et al. \(2009\)](#), quienes degradaron el colorante naranja brillante empleando como catalizador una montmorillonita pilarizada con Fe. Las mayores tasas de decoloración se obtuvieron cuando la temperatura aumentó de 20 a 50 °C, debido al incremento en la generación de los radicales hidroxilo (HO[•]) [12].

En la [Figura 5.6](#) se muestra la correlación entre las constantes cinéticas (k y t^*) en función de las temperaturas evaluadas. Cuanto mayor es el aumento de la temperatura (T), menor es el tiempo de transición (t^*), lo que se traduce en una disminución del tiempo para la remoción de color. Lo anterior, debido a la existencia de un período corto para la degradación lenta y un período mayor para la degradación rápida [7, 11]. [Minz et al. \(2018\)](#) evaluaron el efecto de la temperatura en la oxidación catalítica de 4-nitrofenol con peróxido de hidrógeno y arcilla pilarizada con Al-Fe, encontrando una dependencia exponencial de las constantes cinéticas con la temperatura [13].

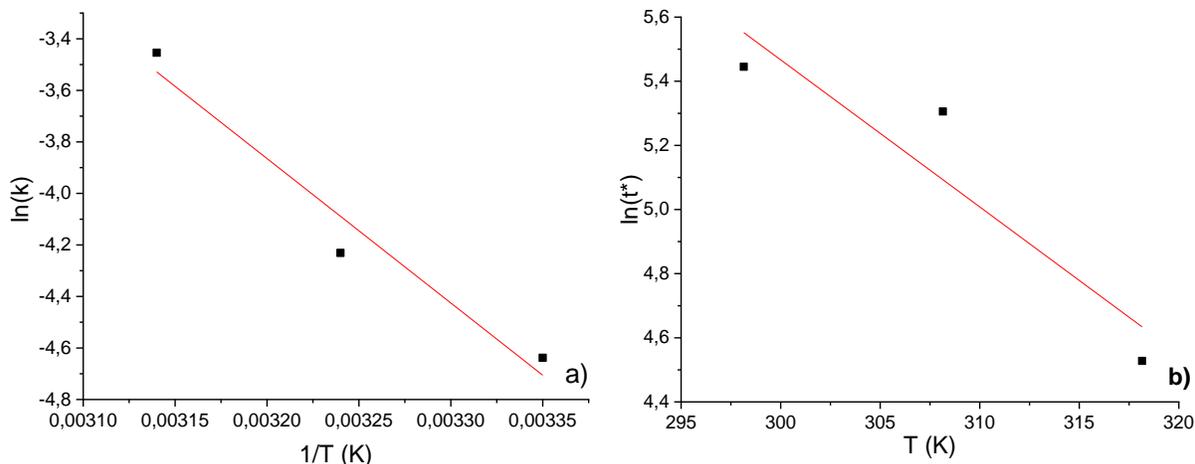


Figura 5.6. Correlación de las constantes cinéticas. a) Gráfica de Arrhenius para la constante de la velocidad aparente (k) del modelo de Fermi. b) Efecto de la temperatura en el tiempo de transición (t^*).

La Figura 5.6-a muestra la correlación de la ecuación de $\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$, con un coeficiente de determinación de 0.9624. A partir de dicha gráfica se calculó la entalpía de activación y los otros parámetros termodinámicos (Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos termodinámicos para el proceso de decoloración.

| T (K) | k (min^{-1}) | E_a (kJ/mol) | ΔH (kJ/mol.K) | ΔS (kJ/mol.K) | ΔG (kJ/mol) |
|--------|---------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 298.15 | 0.0096 | 46.76 | 44.22 | 0.117 | 11.52 |
| 308.15 | 0.0145 | | | | 10.85 |
| 318.15 | 0.0316 | | | | 9.14 |

El valor positivo de ΔH indica que la reacción es endotérmica, resultado consistente con el aumento en la decoloración cuando se incrementa la temperatura. El valor positivo de ΔS significa que la reacción es favorable y que la oxidación del colorante hace que el sistema se vuelva más desordenado. Los valores positivos de la energía de libre de Gibbs (ΔG) indican que el proceso no fue espontáneo y que para que la reacción ocurra se requiere un aporte de energía. El estudio termodinámico de la decoloración del rojo amaranto ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$) usando una reacción tipo Fenton encontró que ΔH , ΔS y ΔG tenían valores positivos, concluyendo que el proceso de oxidación era favorable y endotérmico [14], resultados similares a los obtenidos en este trabajo. La oxidación de verde de malaquita ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2$) mediante un proceso tipo Fenton también encontró valores positivos de ΔH y ΔS , sin embargo,

el valor de ΔG fue negativo, indicando que el proceso es factible, espontáneo y endotérmico [15].

En contraste, los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG encontrados para la decoloración del negro 5 reactivo ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$) en una reacción Fenton presentaron valores negativos, sugiriendo una reacción exotérmica y termodinámicamente espontánea. El valor negativo de la entropía supone que la aleatoriedad en el medio de reacción fue mayor al inicio, puesto que la reacción avanzó rápidamente al principio y se ralentizó con el tiempo [16].

5.3. Conclusiones

El efecto de la temperatura en la degradación del colorante rojo Ponceau 4R mostró que un incremento en esta variable disminuye el tiempo de inducción de la reacción y favorece el proceso de decoloración.

El proceso de CWHPO empleando la arcilla modificada Fe/Al-PILC presentó dos etapas, una de inducción (lento) y otra de degradación (rápido). Por lo anterior, los modelos cinéticos lineales no presentaron un buen ajuste al proceso de decoloración. Sin embargo, el modelo empírico de Fermi representó adecuadamente del comportamiento cinético de la decoloración del rojo Ponceau y permitió el cálculo de las constantes k y t^* .

A partir de los parámetros cinéticos calculados con el modelo de pseudo primer orden (modelo de Fermi) y la correlación de Van't Hoff, se calcularon los valores de ΔH y ΔS . El proceso de decoloración fue endotérmico ($\Delta H > 0$) y favorable ($\Delta S > 0$) para el rango de temperatura evaluado (25 - 45 °C).

5.4. Referencias

1. Ramírez, J.H.; Vicente, M.A. and Madeira, L.M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 98(1), p. 10-26.
2. Sum, O.S.N.; Feng, J.; Hub, X. and Yue, P.L. (2005). Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Topics in Catalysis*, Vol. 33(1), p. 233-242.
3. Salem, M.A.; Abdel-Halim, S.T.; El-Sawy, A.-H. and Zaki, A.B. (2009). Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H_2O_2 . *Chemosphere*, Vol. 76(8), p. 1088-1093.
4. Benincá, C.; Peralta-Zamora, P.; Camargo, R.C.; Tavares, C.R.G.; Zanoelo, E.F. and Igarashi-Mafra, L. (2012). Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 105(2), p. 293-306.

5. Huan-Yan, X.; Wei-Chao, L.; Shu-Yan, Q.; Li, Y.; Zhao, Y. and Ji-Wei, L. (2014). Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79(3), p. 361-377.
6. Ramírez, J.H.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A. and Madeira, L.M. (2011). Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 101(3-4), p. 197-205.
7. Silva, A.M.T.; Herney-Ramirez, J.; Soylemez, U. and Madeira, L.M. (2012). A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7. *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 121, p. 10-19.
8. Peleg, M. and Shetty, K. (1997). Modeling microbial populations with the original and modified versions of the continuous and discrete logistic equations. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, Vol. 37(5), p. 471-490.
9. Timofeeva, M.; Khankhasaeva, S.T.; Badmaeva, S.; Chuvilin, A.; Burgina, E.; Ayupov, A.; Panchenko, V. and Kulikova, A. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 59(3-4), p. 243-248.
10. Gordon, T.R. and Marsh, A.L. (2009). Temperature dependence of the oxidation of 2-chlorophenol by hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Catalysis Letters*, Vol. 132(3-4), p. 349.
11. Luo, M.; Bowden, D. and Brimblecombe, P. (2009). Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 85(3), p. 201-206.
12. Chen, Q.Q.; Wu, P.X.; Li, Y.Y.; Zhu, N.W. and Dang, Z. (2009). Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168(2-3), p. 901-908.
13. Minz, S.; Garg, S. and Gupta, R. (2018). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol over Al-Fe, Al-Cu and Al-Cu-Fe pillared clays. *Indian Chemical Engineer*, Vol. 60(1), p. 16-36.
14. Abou-Gamra, Z.M. (2014). Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of amaranth red dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 4(03), p. 285-291.
15. Hashemian, S. (2013). Fenton-like oxidation of malachite green solutions: kinetic and thermodynamic Study. *Journal of Chemistry*, Vol. 2013, p. 1-7.
16. Argun, M.E. and Karatas, M. (2011). Application of Fenton process for decolorization of reactive black 5 from synthetic wastewater: kinetics and thermodynamics. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 30(4), p. 540-548.

CONCLUSIONES GENERALES

Las arcillas modificadas se presentan como un material promisorio para la preparación de catalizadores tipo Fenton en PAOs heterogéneos. La caracterización química, estructural y textural de las arcillas modificadas con el sistema mixto Al-Fe confirmó la incorporación de la fase activa, la formación de pilares y el aumento del área superficial específica y microporosidad de los materiales sintetizados. Estas modificaciones le atribuyen propiedades importantes al material para ser empleadas como catalizadores en la CWHPO. Sin embargo, el aumento de la cantidad de Fe en la síntesis de las especies poliméricas de Al-Fe no favoreció la obtención de sólidos con alta microporosidad, estableciendo que un alto contenido de este metal afecta la formación de las especies Keggin de aluminio.

La evaluación catalítica de las Al-Fe-PILC confirmó que estos materiales son catalizadores eficientes para la oxidación de moléculas (colorantes) con baja área superficial polar. La distribución de tamaños de poros (BJH) evidenció la presencia de volúmenes de poros relativamente altos en la región mesoporosa, correspondiente a radios de poro (r_p) entre 15 y 60 Å. Específicamente, en Al-PILC y Al-Fe(2)-PILC predominan los poros con radio entre 15.25 Å y 26.64 Å, mientras que para las Al-Fe(6)-PILC y Al-Fe(10)-PILC se obtuvieron poros con radios entre 15.25 Å y 60 Å. Debido a la elevada área superficial polar del rojo Ponceau 4R (238 Å²), dichos tamaños de poro limitan la interacción de la molécula del colorante con los sitios en los que se descompone el H₂O₂ y se producen los radicales hidroxilo.

Las arcillas pilarizadas con Al e impregnadas con Fe lograron decoloraciones entre el 50 y 100% y mineralización de hasta el 72%. La incorporación de Fe por medio de impregnación favoreció la oxidación del colorante debido a la mayor disponibilidad de la fase activa en la superficie del material, logrando un aumento en la generación de radicales hidroxilos. En resumen, la degradación del colorante rojo Ponceau 4R empleando arcillas pilarizadas depende del método de síntesis del catalizador y del soporte de la fase activa.

El desempeño catalítico de las Al-Fe-PILC y Fe/Al-PILC en la oxidación del rojo Ponceau 4R mostró que altas dosis de H₂O₂ con relación a la cantidad estequiométrica no son favorables para la reacción. El aumento en la cantidad de peróxido de hidrógeno se relaciona con el efecto scavenger, y la disminución de radicales hidroxilo disponibles para el proceso catalítico.

El diseño experimental para la evaluación catalítica de las Fe/Al-PILC determinó que para un decoloración completa, el valor máximo de mineralización fue de 69.27%, con una carga de catalizador de 247.56 mg, dosis de H₂O₂ por debajo de su valor estequiométrico (0.90 FE) y una cantidad de Fe impregnando del 7.6%. De igual manera, la cuantificación del hierro lixiviado para

todos los sólidos evaluados en el diseño experimental indicó una buena estabilidad del material sintetizado (concentración de Fe lixiviado < 0.2 mg/L), confirmando que la degradación de la molécula del colorante ocurrió en una reacción heterogénea.

A partir de la evaluación del efecto de la temperatura en la decoloración del rojo Ponceau 4R, se encontró que un aumento en la temperatura disminuyó el tiempo de inducción de la reacción y favoreció el proceso de decoloración. El ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Fermi comprueba el anterior comportamiento. La determinación de los parámetros cinéticos t^* y k , manifiestan que para todas las temperaturas evaluadas el sistema presenta un período de inducción ($t^* > 1/k$), ocasionado por la activación del hierro.

A partir de los parámetros cinéticos calculados para el modelo de pseudo primer orden (Ecuación de Fermi) y correlacionado con la ecuación de Arrhenius, se determinó que el proceso de decoloración es endotérmico ($\Delta H > 0$) y favorable ($\Delta S > 0$) para el rango de temperatura evaluado (25 -45 °C).

Finalmente, basados en los resultados de las pruebas de DBO₅, DQO y COT en la CWHPO del rojo Ponceau 4R empleando Fe/Al-PILC, se concluye que este sistema es una alternativa para mejorar la biodegradabilidad de aguas coloreadas.

RECOMENDACIONES

Debido a la potencial aplicación del CWPHO empleando arcillas modificadas Fe/Al-PILC, es importante conocer el comportamiento de todas variables que pueden afectar el sistema de decoloración. Por lo tanto, se recomienda verificar el comportamiento cinético del sistema a diferentes cargas de catalizador bajo distintas concentraciones del contaminante. Además, evaluar el sistema catalítico con otros tipos de compuestos recalcitrantes, dado los buenos resultados que se obtuvieron durante el desarrollo de este trabajo.

Es importante explorar otras aplicaciones del soporte catalítico Al-PILC vía impregnación en otros sistemas de reacción, dado la alta estabilidad encontrada en la degradación del colorante evaluado; dando así valor agregado a una materia prima colombiana y diversificando su uso.

A partir de los modelos matemáticos de cinética de decoloración se puede plantear el diseño del reactor y el escalado del proceso, al igual que la predicción del comportamiento de la reacción. Dado el buen ajuste que se obtuvo con la determinación de la cinética de decoloración del rojo Ponceau 4R con la Fe/Al-PILC, se recomienda dar continuidad al estudio del proceso a una escala mayor de planta piloto, con el fin de determinar las variables que podrían influir en el escalado del proceso, al igual que los principales factores económicos pueden influir para su aplicación.