



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Aplicación del sistema de oxidación Co/Al-PILC-BAP como
tecnología alternativa para el tratamiento de un agua residual
proveniente de la industria textil**

*Application of the Co/Al-PILC-BAP oxidation system as an
alternative technology for the treatment of wastewater from the
textile industry*

Tesis de Maestría en Ingeniería Química

Camila Giraldo Loaiza

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Dra. Ciencias - Química

Codirector:

Iván Fernando Macías Quiroga, Dr. Ingeniería Química

Manizales, febrero de 2024

Aplicación del sistema de oxidación Co/Al-PILC-BAP como tecnología alternativa para el tratamiento de un agua residual proveniente de la industria textil

Application of the Co/Al-PILC-BAP oxidation system as an alternative technology for the treatment of wastewater from the textile industry

Camila Giraldo Loaiza

Trabajo presentado como requisito final para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Dra. Ciencias - Química

Codirector:

Iván Fernando Macías Quiroga, Dr. Ingeniería Química

Grupo de investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos PQCB

Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, febrero de 2024

Dedicatoria

*Dedicado a los pilares de mi vida:
Jorge Franklin Giraldo García,
Patricia Loaiza Betancurth,
Valeria Giraldo Loaiza*

*“Si en lugar de $E = mc^2$ aceptamos que la energía
para sanar el mundo puede obtenerse a través del
amor multiplicado por la velocidad de la luz al
cuadrado, llegaremos a la conclusión de que el amor
es la fuerza más poderosa que existe,
porque no tiene límites”*

De Albert Einstein para su hija Lieserl.

Agradecimientos

A mi directora de Tesis, la profesora Nancy Rocío Sanabria González, por acogerme desde el primer momento con generosidad en el proyecto. Gracias por su orientación, compromiso y diligencia para guiar el trabajo, por ser no solo una mentora excepcional, sino también un modelo a seguir.

A mi co-director de Tesis, el profesor Iván Fernando Macias Quiroga por el acompañamiento académico y amabilidad para atender oportunamente problemas técnicos en el laboratorio.

A los estudiantes de pregrado en Ingeniería Química, María Alejandra Sandoval Barrera, Sara Manuela Serrato Cabrera y Juan Pablo Castañeda Jaramillo por su compañerismo y apoyo en pruebas experimentales de intercambio iónico y oxidación.

A los compañeros de laboratorio Francisco Javier Ariza Pineda, Diego Fernando Hinojosa Zambrano por sus aportes en la investigación previa del sistema de oxidación Co-BAP en medio homogéneo. A Erwin Ulises Landázuri Rosero y Aura María Salazar Loaiza por su apoyo y amistad.

A la profesora María Fanny Ocampo Barrero por su buena disposición para apoyar el proceso de investigación y brindar valiosas enseñanzas durante el desarrollo de esta tesis.

A los profesores de la Universidad de Caldas, Julio Andrés Cardona Castaño, Juan David Rivera y Diana Marcela Ocampo Serna por la realización de las pruebas de toxicidad, cromatografía y FT-IR.

Al profesor Darwin Augusto Torres Cerón por las pruebas XPS y asesoría permanente en la interpretación de los resultados.

Al grupo de investigación PRISMA y a sus integrantes por el acceso al laboratorio para realizar mediciones de DQO.

A Minciencias por la financiación del proyecto bajo la Convocatoria 852-2019. Los recursos generosamente brindados para este proyecto generan impactos en el ámbito social, académico, ambiental y de ciencia-tecnología e innovación.

A mi alma mater la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por ser una institución de puertas abiertas al conocimiento. Por su infraestructura, su talento humano y las oportunidades de crecimiento académico.

Al profesor Santiago Zuluaga Botero por sus enseñanzas en Ingeniería Química. Su confianza al darme la oportunidad de ser monitora en el pregrado fue la semilla de mi interés por la docencia. Su apoyo constante, motivación para realizar la maestría y amistad siempre serán reconocidos.

Al profesor Andrés Felipe López Vásquez por darme la oportunidad de ser docente.

A mis estudiantes por su compromiso, dedicación y entusiasmo que han sido fuentes inagotables de inspiración en mi labor como docente.

A Sarha Lucia Murillo Franco por su amistad incondicional desde el pregrado y por la motivación para la realización de la maestría.

A mi familia que me ha apoyado incondicionalmente y son el motor que impulsa mi deseo de dar lo mejor. Cada paso que he dado, cada logro que he alcanzado, lo he hecho con la seguridad de que su amor y respaldo están siempre presentes.

A Dios y a la vida por esta experiencia que me permitió crecer en el ámbito personal, académico, profesional, y por brindarme el privilegio de disfrutar este camino al lado de personas maravillosas...

¡Infinitas Gracias!

Contenido

	pág.
Introducción	i
Resumen	v
Capítulo 1. Marco teórico y estado del arte	1
1.1 Marco teórico	3
1.1.1 Colorantes	3
1.1.2 Toxicidad de los productos químicos usados en la industria textil	5
1.1.3 Tecnologías para el tratamiento de ARnD de la industria textil	7
1.1.4 Activación del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) con metales de transición	11
1.2 Tendencias en investigación del sistema BAP	14
1.2.1 Sistema BAP (NaHCO ₃ /H ₂ O ₂) en el tratamiento del agua	20
1.3 Conclusiones	26
1.4 Referencias	26
Capítulo 2. Síntesis y caracterización del catalizador (Co/Al-PILC)	34
2.1 Marco teórico	36
2.1.1 Modificación de esmectitas para catálisis heterogénea	40
2.1.2 Síntesis de Al-PILCs	42
2.1.3 Impregnación de Al-PILCs con cobalto	45
2.2 Metodología	45
2.2.1 Síntesis del soporte catalítico	45
2.2.2 Caracterización de los materiales	48
2.3 Resultados y discusión	50
2.3.1 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	50
2.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	51
2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	51
2.3.4 Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)	53
2.3.5 Sortometría de N ₂	55
2.4 Conclusiones	58
2.5 Referencias	59
Capítulo 3. Tratamiento primario del ARnD	64
3.1 Marco teórico	66

3.1.1	Reacción de intercambio	69
3.1.2	Ciclos de operación con resinas de intercambio iónico	71
3.1.3	Eficiencia del ciclo de intercambio	72
3.1.4	Isotermas de adsorción	74
3.2	Metodología	75
3.2.1	Configuración de intercambio iónico para el tratamiento del ARnD	75
3.2.2	Método de adsorción-desorción en sistemas batch	76
3.2.3	Seguimiento de parámetros	80
3.3	Resultados y discusión	80
3.3.1	Generalidades del tratamiento de intercambio iónico	80
3.3.2	Capacidad de intercambio	85
3.3.3	Tiempo de contacto	85
3.3.4	Capacidad de reúso y regeneración	87
3.3.5	Isotermas de adsorción	89
3.4	Conclusiones	91
3.5	Referencias	92
Capítulo 4.	Evaluación de la actividad catalítica	95
4.1	Marco teórico	97
4.1.1	Mecanismo de activación del H ₂ O ₂ en el sistema BAP catalizado con Co	97
4.1.2	Modelos cinéticos	98
4.1.3	Diseños experimentales	101
4.2	Metodología	102
4.2.1	Planteamiento del DCC	102
4.2.2	Ensayos de oxidación	103
4.2.3	Cinética de remoción de CT y DQO	104
4.2.4	Ensayos de toxicidad con semillas de lechuga	105
4.3	Resultados y discusión	105
4.3.1	Diseño experimental	105
4.3.2	Optimización mediante MSR y validación	112
4.3.3	Cinética	114
4.3.4	Toxicidad del ARnD	118
4.4	Conclusiones	120
4.5	Referencias	120
Capítulo 5.	Evaluación de costos operacionales	125
5.1	Metodología	127
5.1.1	Costos operativos	127

5.1.2	Costos del tratamiento de intercambio iónico	128
5.1.3	Costos del tratamiento de oxidación	130
5.2	Resultados y discusión	131
5.3	Conclusiones	134
5.4	Referencias	134

Lista de figuras

	pág.
Figura 1.1. Componentes del 4-fenil-azo-fenol. Tomado de Gürses et al., (2016)	4
Figura 1.2. Isómeros posicionales del NA-194. Tomado de Sebastiano., et al (2012)	5
Figura 1.3. Estructura química de uno de los tres isómeros N- α,β del complejo metálico. Tomado de Sebastiano., et al (2012)	5
Figura 1.4. Estructura química del ligando orgánico en forma monosódica. Tomado de Sebastiano., et al (2012)	5
Figura 1.5. Gráfica acumulativa de la tendencia en publicaciones por año del sistema BAP	16
Figura 1.6. Distribución del tipo de documentos	16
Figura 1.7. Revistas con el mayor número de publicaciones sobre el sistema BAP	17
Figura 1.8. Áreas de estudio	17
Figura 1.9. Países con mayor número de publicaciones	18
Figura 1.10. Instituciones educativas con mayor número de publicaciones	18
Figura 1.11. Nube de palabras clave	19
Figura 2.1. Capas tetraédricas de Si y octaédricas de Al. Adaptado de Barakan et al., (2021)	37
Figura 2.2. Estructuras laminares 1:1, 2:1, 2:1:1. Adaptado de Barakan et al., (2021)	37
Figura 2.3. Diagrama de: a) una lámina de un mineral arcilloso, b) una partícula, c) un agregado con espacio interpartícula, d) conjunto de agregados. Tomado de Bergaya et al., (2006)	38
Figura 2.4. Clasificación de las esmectitas. Adaptado de Brigatti et al., (2013)	40
Figura 2.5. Comportamiento de hidratación-deshidratación de una arcilla natural y una arcilla pilarizada. Tomado de Cool et al., (1998)	41
Figura 2.6. Representación de la síntesis de una arcilla pilarizada con aluminio. Adaptado de Gil et al., (2000)	43
Figura 2.7. Modelos de Interacción de láminas en las arcillas pilarizadas: a) Estructura pilarizada con desorden, b) estructura pilarizada con desorden (delaminada). Adaptado de Tepmatee et al., (2013)	44
Figura 2.8. Esquema experimental para la síntesis del soporte catalítico. Adaptado de Macías – Quiroga, (2021) y Marín – González, (2021)	46

Figura 2.9.	Curva de distribución de las distintas especies de aluminio presentes en la solución de $AlCl_3$ hidrolizada con NaOH. Tomada de Cool et al., (1998)	47
Figura 2.10.	Muestras de montmorillonita natural y modificada	48
Figura 2.11.	Espectros FT-IR de la arcilla natural y modificada	50
Figura 2.12.	Difracción de rayos X de la arcilla de partida y modificada	52
Figura 2.13.	Espectros XPS de las muestras de arcilla modificadas	53
Figura 2.14.	Espectros XPS de alta resolución de la muestra Co/Al-PILC de: a) Co 2p, b) Al 2p, c) O 1s	54
Figura 2.15.	Isotermas de adsorción de las muestras de arcillas modificadas	55
Figura 2.16.	Clasificación de las isotermas de fisorción. Tomado de Thommes et al., (2015)	56
Figura 2.17.	Clasificación de los bucles de histéresis. Tomado de Thommes et al., (2015)	56
Figura 2.18.	Distribución de tamaños de poro	57
Figura 3.1.	Representación esquemática de la matriz polimérica de una resina. Tomado de Romero (2017)	67
Figura 3.2.	Representación de una resina de intercambio iónico. Tomado de Arden (2012)	67
Figura 3.3.	Matriz polimérica de poliestireno, DVB y SO_3^- de una resina catiónica fuertemente ácida	68
Figura 3.4.	Representación del concepto de forma iónica y carácter equivalente de resinas de intercambio catiónico. a) Ion móvil sodio; b) Ion móvil H^+ . Tomado de Reyna-Ávila (2014) y Arden (2012)	69
Figura 3.5.	Esquema experimental para la aplicación de las resinas antes y después del tratamiento de intercambio iónico	77
Figura 3.6.	Coloración del agua residual textil antes y después del tratamiento de intercambio iónico	81
Figura 3.7.	Posibles interacciones entre el colorante NA-194 y la resina SBA. Adaptado de Wawrzekiewicz et al	82
Figura 3.8.	Punto de carga cero (PZC) para la resina SAC	83
Figura 3.9.	Ensayo de tiempo de contacto para el tratamiento del agua residual con resinas de intercambio	87
Figura 3.10.	Ajuste de las isotermas de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich para la remoción de a) dureza y b) sulfatos	90
Figura 4.1.	Montaje para la oxidación del agua residual textil empleando el sistema Co/Al-PILC-BAP	103

Figura 4.2.	Diagrama de Pareto estandarizado. a) Mineralización y b) Remoción de DQO	109
Figura 4.3.	Gráficos de valores previstos frente a valores reales para la degradación de aguas residuales textiles. a) Mineralización, y b) Remoción de DQO	110
Figura 4.4.	Dispersión de los valores predichos en función de los residuos para la degradación de aguas residuales textiles. a) Mineralización, y b) Remoción de DQO	110
Figura 4.5.	Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático para la mineralización. a) Superficie de respuesta 3D, b) Superficie de contorno	112
Figura 4.6.	Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático de remoción de DQO. a) Superficie de respuesta 3D, b) Superficie de contorno	112
Figura 4.7.	Ajuste de la remoción de CT a los modelos cinéticos de: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) BMG	117
Figura 4.8.	Ajuste de la remoción de DQO a los modelos cinéticos de: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) BMG	117
Figura 4.9.	Desarrollo del: a) radícula (raíz) y b) hipocótilo (tallo) de plántulas de lechuga antes y después de la oxidación del agua residual textil	119

Lista de tablas

	pág.	
Tabla 1.1.	Etapas en la producción textil	6
Tabla 1.2.	Clasificación de los contaminantes generados en la industria textil	6
Tabla 1.3.	Problemas de los compuestos empleados en la industria textil en el medio ambiente y en la salud humana	7
Tabla 1.4.	Ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales. Adaptado de Al-Tohamy et al., (2022) y Robinson et al., (2001)	8
Tabla 1.5.	Parámetros fisicoquímicos característicos del agua en diferentes etapas de la industria textil. Adaptado de Chakraborty et al., (2010)	9
Tabla 1.6.	Potencial de oxidación de diferentes agentes oxidantes. Adaptado de Ameta (2018) y Domènech et al., (2001)	10
Tabla 1.7.	Clasificación de los procesos de oxidación. Adaptado de Centi et al., (2014) y Matavos-Aramyan et al., (2017)	11
Tabla 1.8.	Valores de pH registrados para las reacciones en medio homogéneo	13
Tabla 1.9.	Resumen del análisis de la producción científica relacionada con la búsqueda “bicarbonate AND peroxide AND activated AND oxidation” en las bases de datos	15
Tabla 1.10.	Top 5 de autores con el mayor número de publicaciones del sistema BAP	19
Tabla 1.11.	Top 10 de los artículos más citados sobre aplicación del sistema BAP para el tratamiento de agua	20
Tabla 1.12.	Sistema directo $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ para la degradación de contaminantes en el agua	22
Tabla 1.13.	Degradación de compuestos orgánicos en medio homogéneo	23
Tabla 1.14.	Degradación de compuestos orgánicos en medio heterogéneo	24
Tabla 2.1.	Características fisicoquímicas de la bentonita de partida	36
Tabla 2.2.	Generalidades de los principales grupos de minerales arcillosos	39
Tabla 2.3.	Técnica, propósito y equipo empleado para la caracterización de los materiales	49
Tabla 2.4.	Análisis químico de la montmorillonita natural y modificada	51
Tabla 2.5.	Caracterización textural de las arcillas modificadas	56
Tabla 3.1.	Características fisicoquímicas del agua residual textil después de C/F	66
Tabla 3.2.	Resinas más comunes en función de su grupo funcional	68
Tabla 3.3.	Aplicaciones habituales de los diferentes tipos de resinas	71

Tabla 3.4.	Regenerantes empleados en función del tipo de resina	71
Tabla 3.5.	Selectividad según el tipo de resina	73
Tabla 3.6.	Especificaciones técnicas de las resinas empleadas	76
Tabla 3.7.	Iones presentes en el agua residual textil (C/F)	76
Tabla 3.8.	Resumen de las condiciones experimentales para los ensayos de intercambio iónico	79
Tabla 3.9.	Características fisicoquímicas del agua residual textil después del tratamiento de intercambio iónico	81
Tabla 3.10.	Mediciones de CT y DQO antes y después del intercambio iónico	84
Tabla 3.11.	Resultados de los ensayos de la capacidad de intercambio con resinas SAC y SBA	85
Tabla 3.12.	Efecto del tiempo de contacto de las resinas sobre las características fisicoquímicas del agua residual textil	86
Tabla 3.13.	Cuantificación de la dureza total durante cinco ciclos con la resina SAC	87
Tabla 3.14.	Cuantificación de sulfatos durante cinco ciclos con la resina SBA	88
Tabla 3.15.	Aspecto de las resinas en diferentes etapas	88
Tabla 3.16.	Seguimiento de variables para la isoterma de adsorción de dureza total	89
Tabla 3.17.	Seguimiento de variables para la isoterma de adsorción de sulfatos	90
Tabla 3.18.	Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la remoción de dureza total y sulfatos	90
Tabla 4.1.	Niveles de los factores empleados para el DCC	103
Tabla 4.2.	Valores codificados y experimentales de los ensayos del DCC	106
Tabla 4.3.	Resultados de ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción de CT utilizando el sistema BAP	107
Tabla 4.4.	Resultados de ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción de DQO utilizando el sistema BAP	108
Tabla 4.5.	Parámetros estadísticos del ajuste	111
Tabla 4.6.	Puntos de validación del DCC	113
Tabla 4.7.	Parámetros de los modelos cinéticos para la remoción de DQO	115
Tabla 4.8.	Características fisicoquímicas del agua residual textil C/F - SAC - SBA - Co/Al-PILC-BAP	118
Tabla 4.9.	Índices de toxicidad medidos sobre semillas de lechuga germinadas en muestras de agua residual textil y blancos	119
Tabla 5.1.	Precios de las materias primas	127
Tabla 5.2.	Condiciones de operación en las etapas de intercambio iónico	128
Tabla 5.3.	Tiempo para el tratamiento de adsorción	129

Tabla 5.4.	Agua tratada en cada ciclo de intercambio iónico de acuerdo con el número de regeneraciones	129
Tabla 5.5.	Parámetros de la cinética BMG y estimación del tiempo de reacción	130
Tabla 5.6.	Volumen de ARnD tratado en cada ciclo de reúso del catalizador Co/Al-PILC	131
Tabla 5.7.	Resumen de costos del tratamiento de intercambio catiónico para diferentes ciclos de regeneración	132
Tabla 5.8.	Resumen de costos del tratamiento de intercambio aniónico para diferentes ciclos de regeneración	132
Tabla 5.9.	Costo de la oxidación sin reúso del catalizador	133
Tabla 5.10.	Costo de la oxidación con 3 ciclos de reúso	133

Introducción

De acuerdo con el Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020 [1], cerca del 40% de los seres humanos se ven afectados por la escasez del agua, circunstancia que para el año 2025 aumentará en un 66%, y a mediados del siglo XXI, se estima que la demanda se habrá duplicado y las reservas llegarán a su límite.

En consecuencia, la preocupación por el cuidado del agua ha incrementado, de hecho, la Agenda de 2030 presentada por la ONU [2] contempla en el Objetivo 6 de Desarrollo Sostenible el acceso equitativo a agua potable segura y el saneamiento para todos, estableciendo como reto en los próximos 10 años mejorar la calidad del agua mediante la reutilización de las fuentes y la reducción de productos químicos y materiales peligrosos en los vertidos, con el fin de minimizar la proporción de aguas residuales [2]. Por lo anterior, es necesario reconocer cuales sectores son los que más afectan la calidad del agua para brindar soluciones a corto plazo.

Actualmente, las actividades agrícolas e industriales requieren respectivamente el 69 y 20% de los recursos de agua potable, siendo los mayores consumidores [1], sin embargo, la toxicidad y la carga de contaminantes de las aguas residuales del sector industrial, tienen los impactos más significativos sobre los recursos hídricos, la salud humana y el medio ambiente [1]. Si bien la información relativa al volumen de aguas residuales no es completa, los datos muestran que la industria manufacturera es el mayor generador, además de aportar los vertidos con mayor toxicidad [3].

Dentro del sector manufacturero, se encuentran las actividades industriales encargadas de la transformación continua de materias primas en productos, por ejemplo, la producción de alimentos, maquinaria, industria automotriz, papel, químicos, calzado y textiles, entre otros [4]. Se estima, que solamente la producción textil es responsable del 20% de la contaminación del agua del mundo [5].

Se ha encontrado que las aguas residuales textiles contienen una amplia gama de tintes tóxicos, metales pesados (mercurio, cromo, cadmio, plomo, arsénico), compuestos aromáticos, sólidos disueltos, compuestos orgánicos, sales, compuestos inhibidores, surfactantes y compuestos clorados [6, 7], y le otorgan a las fuentes hídricas una naturaleza cancerígena, citotóxica y mutagénica [8].

La gran mayoría de los compuestos orgánicos de estas aguas corresponden a los colorantes y los procesos ineficientes de teñido hacen que entre el 15 y 50% de los tintes no se adhiera a las telas y sean desperdiciados [7]. Se estima que la huella hídrica total en la industria textil es de 27,560

millones de m³ [9], dado que pequeñas concentraciones de colorantes (1 a 10 ppm) pueden contaminar grandes volúmenes de agua [10].

Infortunadamente, la contaminación por parte de las industrias textiles es inevitable, teniendo en cuenta que en la actualidad es uno de los sectores que más contribuye en el desarrollo económico. En Colombia por ejemplo, el sector textil cuenta con aproximadamente diez mil fábricas repartidas en siete ciudades (Medellín y Bogotá, seguidas de Cali, Pereira, Manizales, Barranquilla e Ibagué) [4] y representa el 8.2% del PIB industrial del país, el 21% del empleo industrial colombiano y el 9% de las exportaciones manufactureras [11]. A nivel mundial, se estimó en 2018 un aporte de la industria textil de US \$ 920 mil millones, y se proyecta que alcance aproximadamente US \$ 1,230 mil millones para 2024, lo que representa una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) constante de casi el 5% durante el período de pronóstico [12].

Debido a la gran cantidad de industrias textiles, se necesitan técnicas adecuadas y eficaces para la gestión de las aguas residuales, con las cuales se logre evitar la contaminación de los ecosistemas y aumentar la sostenibilidad. Sin embargo, las características de este tipo de aguas hacen que la mayoría de los procesos biológicos y químicos comúnmente implementados sean ineficientes para la remoción de los contaminantes o altamente costosos al generar subproductos difíciles de remover.

Aunque se han desarrollado tecnologías eficientes como los procesos de oxidación avanzados (POxAs), su aplicación ha sido limitada por ser tratamientos más costosos. Este asunto ha generado gran debate, ya que, si bien el objetivo principal es aumentar la calidad del agua eliminando la mayor cantidad posible de contaminantes, también debe garantizarse el tratamiento de grandes volúmenes, y en consecuencia, la técnica aplicada depende en gran medida de las decisiones administrativas y la disponibilidad de los recursos financieros.

Como resultado, es necesario realizar más investigaciones enfocadas en el desarrollo de nuevas tecnologías o en la combinación de los tratamientos existentes hasta establecer una técnica económicamente factible y que a su vez minimice el impacto ambiental. Adicionalmente, es necesario abordar la problemática desde otra perspectiva, pues usualmente las propuestas de POxAs para el tratamiento de aguas coloreadas se realizan con moléculas modelo, y las aguas residuales industriales son una matriz muy compleja y poco estudiada.

La presente investigación está vinculada a la Convocatoria 852-2019 “Convocatoria de Proyectos Conectando Conocimiento 2019” del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación – Minciencias. El objetivo general de este proyecto es evaluar tecnologías que combinen eficiencia, bajo costo y protección al medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales industriales textiles del eje cafetero contaminadas con el colorante negro ácido 194 (NA194) que brinden una mejora después de un proceso convencional de coagulación-floculación (C/F).

Partiendo del conocimiento y experiencia del grupo de investigación Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos – PQCB - de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales en cuanto a la aplicación de procesos de oxidación avanzados para el tratamiento de aguas coloreadas, en esta tesis de maestría se investigó como alternativa de tratamiento, la aplicación del sistema peróxido activado con bicarbonato (BAP) y catalizado con Co/Al-PILC, material que corresponde a una arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) e impregnada con cobalto (Co). Para ello se planteó como hipótesis *“El material Co/Al-PILC es un catalizador eficiente y estable que promueve la activación de H_2O_2 con $NaHCO_3$ bajo condiciones suaves de temperatura y presión, permitiendo la oxidación de la materia orgánica presente en un agua residual proveniente de la industria textil contaminada con el colorante negro ácido 194”*.

En la presente Tesis de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química se planteó como objetivo general *“Evaluar la actividad catalítica del sistema Co/Al-PILC/ $NaHCO_3$ / H_2O_2 para la oxidación de un agua residual textil contaminada con el colorante negro ácido 194 después del tratamiento de coagulación/floculación”*. Como objetivos específicos se establecieron: i) Sintetizar y caracterizar bentonita pilarizada con aluminio e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC); ii) Diseñar un esquema de tratamiento primario del agua residual textil contaminada con el colorante negro ácido 194 después del proceso de coagulación/floculación, previo a la oxidación; iii) Evaluar la actividad catalítica del material Co/Al-PILC en la oxidación del agua residual textil empleando la metodología de superficie de respuesta (MSR); iv) Realizar un estudio cinético para el proceso de oxidación del agua residual textil a las mejores condiciones de reacción; y v) Evaluar los costos operacionales totales para el sistema de tratamiento del agua residual textil propuesto. Para el desarrollo de la tesis, el documento se estructuró en 5 capítulos.

En el capítulo 1 se presenta un análisis de las tecnologías convencionales empleadas para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes y se hace énfasis en la producción científica, impacto y relevancia de las investigaciones del proceso BAP.

El capítulo 2 aborda aspectos fundamentales relacionados con la estructura y propiedades de la arcilla de partida, además se describe el método de síntesis de la solución pilarizante de aluminio e impregnación con cobalto.

En el capítulo 3 se plantea el diseño de un esquema de intercambio con resinas catiónicas fuertemente ácidas (SAC) y fuertemente básicas (SBA) como tratamiento primario del agua residual textil después del proceso de coagulación/floculación, previo a la oxidación, para eliminar interferencias asociadas a la formación de precipitados y espuma por un alto contenido de sales [13].

En el capítulo 4 se evalúa la actividad catalítica del material Co/Al-PILC en la oxidación del agua residual textil empleando una metodología de superficie de respuesta (MSR) y para las mejores condiciones de reacción se realiza un estudio cinético del proceso.

Finalmente, en el capítulo 5 se realiza la evaluación de los costos operacionales totales para el sistema de tratamiento propuesto.

Referencias

1. UNESCO, Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos in: Agua y cambio climático: Paris, Francia, 2020.
2. Organización de las Naciones Unidas (ONU), Informe de los objetivos de desarrollo sostenible: New York: Naciones Unidas, 2020.
3. iagua, Aguas residuales industriales: El modelo de outsourcing para su gestión, 2017. Disponible en: <https://www.iagua.es/blogs/carlos-cosin/aguas-residuales-industriales-modelo-outsourcing-gestion>.
4. P.A.E. González, D.M.A. Soto, and A.J. Mora, "Sector textil colombiano y su influencia en la economía del país". Punto de vista, vol. 9, no. 13, 2018.
5. Noticias ONU, El costo ambiental de estar a la moda, 2019. Disponible en: <https://news.un.org/es/story/2019/04/1454161>.
6. M. Doble and A. Kruthiventi, "Chapter 9 - Industrial Examples". In: Green Chemistry and Engineering. pp. 245-296, 2007.
7. R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, and J. Sun, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety". Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 231, pp. Article ID 113160, 2022.
8. V. Chandanshive, S. Kadam, N. Rane, B.-H. Jeon, J. Jadhav, and S.J.C. Govindwar, "In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds". vol. 252, pp. Article ID 126513, 2020.
9. L. Hossain and M.S. Khan, "Water footprint management for sustainable growth in the bangladesh apparel sector". Water, vol. 12, no. 10, pp. 2760, 2020.
10. A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M.S. Gürses, "Colorants in Health and Environmental Aspects". In: Dyes and Pigments. pp. 69-83, Springer Cham: India, Jaipur, 2016.
11. Revista Digital CECAN E3, La industria textil, un sector importante en la economía de Colombia, 2019. Disponible en: <https://cecane3.com/la-industria-textil-un-sector-importante-en-la-economia-de-colombia/>.
12. BizVibe, Global textile industry factsheet 2020: Top 10 largest textile producing countries and top 10 textile exporters in the world, 2022. Disponible en: <https://blog.bizvibe.com/blog/top-10-largest-textile-producing-countries>.
13. F.J. Ariza-Pineda, Informe de avance N°3 Joven Investigador. Ensayos preliminares de oxidación, in: Proyecto Minciencias: Tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2022.

Resumen

Aplicación del sistema de oxidación Co/Al-PILC-BAP como tecnología alternativa para el tratamiento de un agua residual proveniente de la industria textil

En esta tesis de maestría se investigó la aplicación del esquema secuencial intercambio catiónico (SAC) – intercambio aniónico (SBA) – oxidación (Co/Al-PILC-BAP) para el tratamiento de un agua residual proveniente de una industria textil (ARnD) de la región, contaminada con el colorante negro ácido 194 (NA-194). La tesis se desarrolló en el marco de la Convocatoria 852-2019 “Convocatoria de Proyectos Conectando Conocimiento 2019” del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación – Minciencias.

La arcilla utilizada en este trabajo correspondió a un mineral esmectítico obtenido de una mina con explotación comercial, ubicada en el municipio de Armero-Guayabal en el departamento de Tolima – Colombia. Las técnicas implementadas para la caracterización del material después de la pilarización con aluminio e impregnación con cobalto incluyeron mediciones de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y sortometría de N₂ a 77 K. Con los resultados se identificaron cambios químicos, estructurales y texturales del material, y se estableció que el cobalto impregnado en el soporte presenta un estado de oxidación +2. Estas modificaciones resultan prometedoras para la obtención de catalizadores con aplicación en procesos de oxidación basados en la activación de H₂O₂ con NaHCO₃.

En cuanto al tratamiento de intercambio iónico, variables como el pH, tiempo de contacto, capacidad de intercambio y reúso y regeneración fueron analizadas en la configuración implementada (1) SAC-(2) SBA. Se alcanzaron remociones de iones Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, y del colorante NA-194 (de naturaleza aniónica) superiores al 98%, así mismo, el tratamiento influyó en la remoción de carbono total (CT), demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO₅), permitiendo alcanzar disminuciones del 11.29, 42.15 y 23.93%, correspondientes a valores finales de 1625 ± 98 mg C/L, 826 ± 50 mg O₂/L y 302 ± 23 mg O₂/L, respectivamente.

El tratamiento de oxidación con el sistema Co/Al-PILC-BAP se estudió evaluando el efecto en las dosis de H₂O₂ y NaHCO₃ sobre las remociones de CT y DQO mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en un diseño central compuesto (DCC). Los datos presentaron un buen ajuste a modelos de regresión de segundo orden y tras la validación experimental los errores en las respuestas predichas y experimental para un enfoque multiobjetivo fueron menores al 6.51%.

La velocidad de degradación de CT y DQO bajo las condiciones óptimas de reacción establecidas en el diseño experimental se ajustó en ambos casos a la ecuación empírica de Behnjaday-

Modirshahla-Ghanbery (BMG) con remoción del 15.36 y 39.85%, correspondientes a valores finales de 1385 ± 58 mg C/L y 505 ± 58 mg O₂/L, respectivamente.

Aunque no se alcanzan los estándares de calidad para la disposición del ARnD contemplados en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible para las actividades de fabricación de productos textiles, la relación DBO₅/DQO de 0.59 obtenida con la aplicación del sistema Co/Al-PILC-BAP indica que, bajo las condiciones óptimas del tratamiento, el ARnD pasó a ser fácilmente biodegradable y permitiría la aplicación posterior de un tratamiento biológico. Adicionalmente las pruebas de fitotoxicidad en condiciones controladas permitieron identificar disminución en la toxicidad.

El análisis económico básico de la tecnología implementada teniendo en cuenta el requerimiento de materias primas, agua y energía en las diferentes etapas del proceso indicó que la aplicación del sistema SAC-SBA-Co/Al-PILC-BAP tiene un costo 152.24 USD/m³ de ARnD.

La remoción de los colorantes en el agua y la degradación de materia orgánica es un desafío para la ingeniería química, dada la variedad, complejidad y naturaleza recalcitrante, de allí que no exista una tecnología específica que sea aplicable a los diferentes sectores industriales. Además, las propuestas para el tratamiento de aguas coloreadas se realizan con moléculas modelo, y las aguas residuales industriales son un matriz muy compleja y poco estudiada. Se espera que el estudio del tratamiento con estructuras complejas y altamente tóxicas como el NA-194, pueda ser extrapolable al tratamiento de otros contaminantes orgánicos.

Palabras clave: Tratamiento de agua residual, industria textil, Negro ácido 194, intercambio iónico, procesos de oxidación avanzados, Co/Al-PILC-BAP, degradación de materia orgánica

Abstract

Application of the Co/Al-PILC-BAP oxidation system as an alternative technology for the treatment of wastewater from the textile industry

In this master thesis, the application of the sequential scheme cation exchange (SAC) - anion exchange (SBA) - oxidation (Co/Al-PILC-BAP) for the treatment of a wastewater from a textile industry (ARnD) in the region, contaminated with acid black dye 194 (NA-194), was investigated. The thesis was developed in the framework 852-2019 "Conectando Conocimiento 2019" of the Ministry of Science, Technology and Innovation - Minciencias.

The clay used in this work corresponded to a smectite mineral obtained from a mine with commercial exploitation, located in the municipality of Armero-Guayabal in the department of Tolima - Colombia. The techniques implemented for the characterization of the material after pillarization with aluminum and impregnation with cobalt included Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and N_2 sorptometry at 77 K. With the results, chemical, structural and textural changes of the material were identified, and it was established that the cobalt impregnated in the support presents a +2 oxidation state. These modifications are promising for obtaining catalysts with application in oxidation processes based on the activation of H_2O_2 with $NaHCO_3$.

Regarding the ion exchange treatment, variables such as pH, contact time, exchange capacity and reuse and regeneration were analyzed in the implemented configuration (1) SAC-(2) SBA. Removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , and NA-194 ions (of anionic nature) was achieved more than 98%, likewise, the treatment influenced the removal of total carbon (TC), chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD_5), allowing to achieve decreases of 11.29, 42.15 and 23.93%, corresponding to final values of 1625 ± 98 mg C/L, 826 ± 50 mg O_2 /L and 302 ± 23 mg O_2 /L, respectively.

The oxidation treatment with the Co/Al-PILC-BAP system was studied by evaluating the effect of H_2O_2 and $NaHCO_3$ doses on TC and COD removals using the response surface methodology (RSM) based on a central composite design (CCD). The data presented a good fit to second order regression models and after experimental validation the errors in the predicted and experimental responses for a multi-objective approach were less than 6.51%.

The degradation rate of TC and COD under the optimal reaction conditions established in the experimental design was adjusted in both cases to the empirical Behnajaday-Modirshahla-Ghanbery (BMG) equation with removals of 15.36 and 39.85%, corresponding to final values of 1385 ± 58 mg C/L and 505 ± 58 mg O_2 /L, respectively.

Although the quality standards for the disposal of ARnD contemplated in Resolution 0631 of 2015 of the Ministry of Environment and Sustainable Development for textile manufacturing activities are not met, the BOD₅/DQO ratio of 0.59 obtained with the application of the Co/Al-PILC-BAP system indicates that, under optimal treatment conditions, ARnD became readily biodegradable and would allow the subsequent application of biological treatment. In addition, phytotoxicity tests under controlled conditions identified a decrease in toxicity.

The basic economic analysis of the technology implemented, considering the requirement of raw materials, water and energy in the different stages of the process, indicated that the application of the SAC-SBA-Co/Al-PILC-BAP system has a cost of 152.24 USD/m³ of ARnD.

The removal of colorants in water and the degradation of organic matter is a challenge for chemical engineering, given the variety, complexity and recalcitrant nature, hence there is no specific technology that is applicable to the different industrial sectors. Moreover, proposals for the treatment of colored water are made with model molecules, and industrial wastewater is a very complex and little studied matrix. It is expected that the study of the treatment with complex and highly toxic structures such as NA-194 can be extrapolated to the treatment of other organic pollutants.

Keywords: Wastewater treatment, textile industry, Acid Black 194, ion exchange, advanced oxidation processes, Co/Al-PILC-BAP, organic matter degradation.

Capítulo 1. Marco teórico y estado del arte

En este capítulo se aborda la problemática de la contaminación del agua en la industria textil, destacando la influencia del uso extensivo de colorantes y de productos químicos auxiliares en la fijación del color.

El marco teórico propuesto se centra en la estructura de los colorantes con énfasis en el negro ácido 194 (NA-194) y se incluyen las tecnologías convencionales empleadas para la degradación de compuestos orgánicos, destacando la relevancia de los procesos de oxidación avanzados.

Como criterio de selección de un método específico se mencionan las ventajas y desventajas de cada tratamiento. El sistema de oxidación que utiliza bicarbonato para la activación de peróxido (BAP por sus siglas en inglés *Bicarbonate-Activated Peroxide*) se presenta como una tecnología prometedora para el tratamiento de efluentes textiles.

Con el objetivo de reconocer la producción científica, impacto y relevancia de las investigaciones del proceso BAP se incluye el estado del arte. La búsqueda realizada el 13 de octubre de 2023 utilizando las palabras claves: “bicarbonate AND peroxide AND activated AND oxidation” permitió identificar las condiciones de operación tales como tiempo, temperatura, pH y dosis de reactivos empleadas para el tratamiento de aguas con diferentes composiciones orgánicas. Se resalta que el 99.49% de las investigaciones se han realizado sobre matrices sintéticas, haciendo evidente la necesidad de profundizar en efluentes reales.

Capítulo 1. Marco teórico y estado del arte

El color es un parámetro físico de tipo organoléptico en el agua, relacionado con la presencia de material disuelto, suspendido o coloidal y que normalmente se asocia con la calidad del agua, aunque no es un índice absoluto de contaminación [1]. Cinco tipos de industrias son las principales responsables del vertimiento de efluentes líquidos coloreados: textil (54%), teñido (21%), pulpa y papel (10%), curtiembres y pintura (8%) y fabricación de tintes (7%) [2-4]. De acuerdo con los datos anteriores, la industria textil y de teñido aportan aproximadamente el 75% de las aguas residuales con colorantes [4].

Aunque se desconoce la cifra exacta de los efluentes coloreados vertidos por cada industria, se estima que se descarga al menos un 2% de las 700,000 ton de tintes producidos anualmente [3, 5]. En el caso de la industria textil, cada año se pierden hasta 200,000 ton debido a la ineficiencia del proceso de teñido [6, 7].

La gama de contaminantes identificados en efluentes de la industria textil es diversa: sólidos disueltos, compuestos orgánicos, metales pesados, sales, compuestos inhibidores, surfactantes y compuestos clorados [8, 9]. La mayoría de los compuestos orgánicos corresponden a colorantes y los procesos ineficientes de teñido hacen que entre el 15 y 50% de los tintes no se adhieran a las telas [10]. Se estima que la huella hídrica total en la industria textil es de 27,560 millones de m³ [11], dado que bajas concentraciones de colorantes (1 a 10 ppm) pueden contaminar grandes volúmenes de agua [12].

Existen aproximadamente 100,000 tipos diferentes de tintes, de los cuales 10,000 son usados en la industria textil [3]. Los colorantes azo, que contienen estructuralmente uno o más grupos azo, $-N=N-$, son los colorante de mayor uso (> 60 %) entre los diversos tipos de colorantes textiles [10].

El vertimiento de aguas coloreadas a las fuentes hídricas disminuye la penetración de luz solar, afecta los procesos de fotosíntesis, inhibe el crecimiento de las plantas y aumenta la demanda química y bioquímica de oxígeno [13]. La estructura química compleja de algunos colorantes sintéticos ha mostrado efectos carcinogénicos y mutagénicos en peces y otros macroinvertebrados, así como alteraciones en el sistema nervioso central y enfermedades en la piel en humanos [10].

Lamentablemente, la contaminación por parte de la industria textil es inevitable, pues es uno de los sectores industriales que más aporta a la economía global. Las características fisicoquímicas de las aguas residuales de esta industria hacen que la mayoría de los procesos físicos, químicos y biológicos convencionales en las plantas de tratamiento sean ineficientes o altamente costosos. En países en desarrollo como India, Bangladesh, Sri Lanka y Vietnam, es común la descarga de grandes cantidades de efluentes de tintes no tratados o parcialmente tratados [4].

Como alternativa a las técnicas convencionales de tratamiento de aguas, en los últimos años se ha incrementado el uso de agentes oxidantes para la degradación de colorantes. Estas tecnologías conocidas como Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs) se clasifican dentro de los enfoques químicos, puesto que a partir de compuestos químicos de naturaleza oxidante como H_2O_2 , O_3 , SO_5^{2-} , se generan especies reactivas que descomponen la materia orgánica en compuestos más biodegradables, llegando incluso hasta CO_2 , H_2O e iones inorgánicos [14, 15], que pueden tratarse posteriormente mediante procesos biológicos.

Uno de los POxAs emergentes con mayor potencialidad para la degradación de contaminantes, dadas las condiciones de reacción a valores de pH neutro o ligeramente alcalino (pH 6-9) y que opera a condiciones ambiente es el sistema de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato - BAP [16, 17].

1.1 Marco teórico

1.1.1 Colorantes

Los colorantes se definen como sustancias que le confieren color a un sustrato y se clasifican en tintes y pigmentos. La diferencia entre estos tipos de colorantes radica principalmente en que los tintes son compuestos orgánicos solubles en el sustrato, mientras que los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos y son insolubles [12]. En la industria textil, los colorantes más implementados son los tintes, ya que por sus características estructurales, generan uniones fuertes con las moléculas de polímero que componen la fibra textil y resisten una gran variedad de efectos externos [2].

La clasificación de los tintes es imprescindible dada la gran cantidad y variedad existente. Las clasificaciones más comunes se basan en su estructura química y método de aplicación [2, 18], sin embargo, hay otras categorías según el origen (natural o sintético) [4], color y solubilidad [10].

Estructuralmente, se caracterizan por ser moléculas aromáticas grandes, en las que la correlación entre la estructura química y el color se logra mediante una combinación de tres grupos esenciales: cromógeno, cromóforo y auxocromo [2, 12, 18]. En la Figura 1.1 se presentan a modo de ejemplo los grupos del 4-hidroxiazobenceno [12].

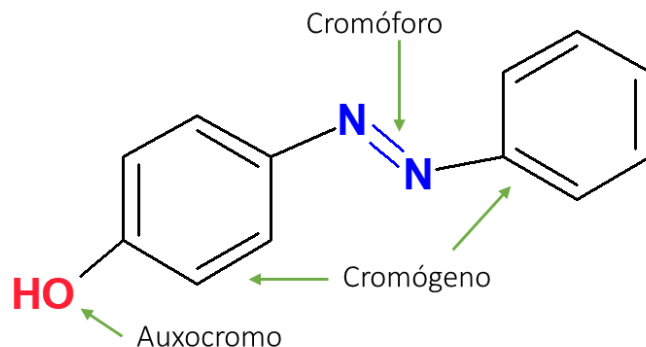


Figura 1.1. Componentes del 4-fenil-azo-fenol. Tomado de Gürses et al., (2016) [12].

El cromógeno es un compuesto insaturado, puede ser una estructura aromática que contiene anillos de benceno, naftaleno o antraceno, al cual se unen los grupos cromóforo que contienen dobles enlaces conjugados con electrones deslocalizados y son los responsables de la formación del color. Los principales grupos cromóforo son: azo (-N=N-); carbonilo (=C=O); carbono=carbono (=C=C=C=); carbono=nitrógeno (>C=NH o -CH=N-); nitroso (-NO); nitro (-NO₂); y azufre (>C=S, y otros grupos carbono-azufre) [2, 12].

Los grupos auxocromos son grupos funcionales encargados de proporcionar la solubilidad adecuada para que el tinte se adhiera a la fibra del material, por tanto, son conocidos como grupos de afinidad de unión y pueden ser aminas (-NHX₂), grupos hidroxilo (-OH), grupos carboxilo (-COOH), aldehídos (-CHO), ácido sulfónico (-SO₃H) o sus derivados [2, 18].

La clasificación por aplicación normalmente se realiza de acuerdo a la carga de las especies al disolverse en el medio acuoso [2]. En consecuencia, los tintes pueden ser iónicos y no iónicos; siendo estos últimos de naturaleza catiónica y aniónica. Se clasifican según el método de aplicación en reactivos, directos y ácidos (colorantes aniónicos), básicos (colorantes catiónicos) o dispersos y (colorantes no iónicos) [19]. Los colorantes azo, directos, reactivos, mordientes, ácidos, básicos, dispersos y sulfurosos son ampliamente utilizados por la industria textil [10].

El tinte negro ácido 194 (NA-194), es un colorante azoico utilizado para impartir tonalidad negra en lana, fibras de poliamida, seda, nylon y cuero [20, 21]. Está constituido por una mezcla de tres isómeros geométricos, cuyas formas α,α -, α,β - y β,β - se muestran en la Figura 1.2. La estructura química de uno de los tres isómeros N- α,β del NA-194 se muestra en la Figura 1.3. El colorante posee un átomo central de cromo (III) coordinado con dos moléculas de un ligando orgánico tridentado (Figura 1.4). Estos ligandos son compuestos azoicos multifuncionales de la familia denominada mordiente negro, caracterizados por la presencia de un grupo azo (-N=N-) unidos a dos moléculas, de los cuales al menos una es un anillo aromático que posee grupos nitro (-NO₂) y dos grupos -OH cuyas posiciones permiten la múltiple coordinación con el ion metálico, que garantizan una buena solubilidad del colorante en agua [22, 23].

El NA-194 es un compuesto altamente tóxico para los ecosistemas acuáticos, y la dosis letal media (DL_{50}) para peces es al menos un orden de magnitud mayor que en el caso de otros colorantes azoicos. Por ejemplo, la DL_{50} del NA-194 para peces es 10 mg/L, mientras que para el violeta ácido 90 es >100 mg/L [22].

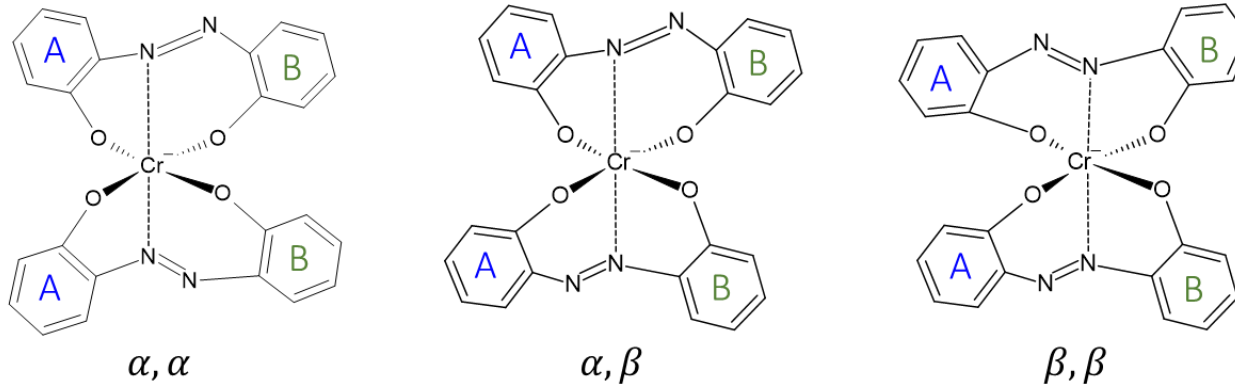


Figura 1.2. Isómeros posicionales del NA-194. Tomado de Sebastiano., et al (2012) [22].

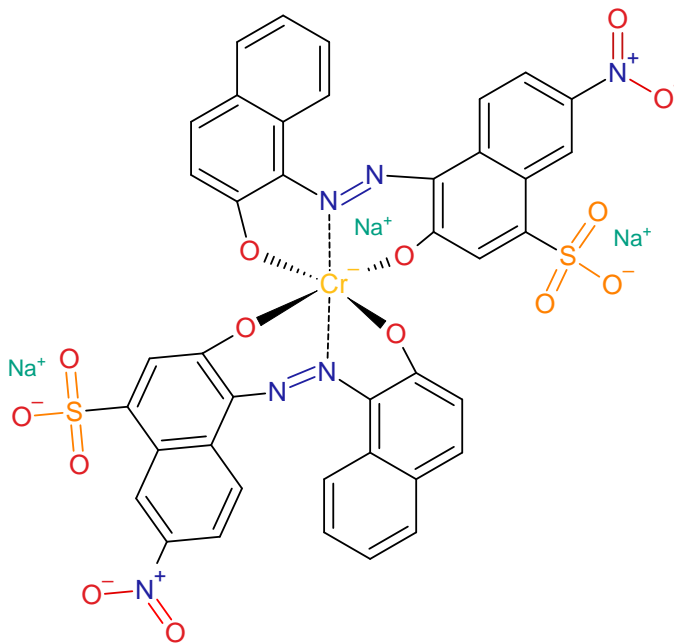


Figura 1.3. Estructura química de uno de los tres isómeros N- α, β del complejo metálico. Tomado de Sebastiano., et al (2012) [22].

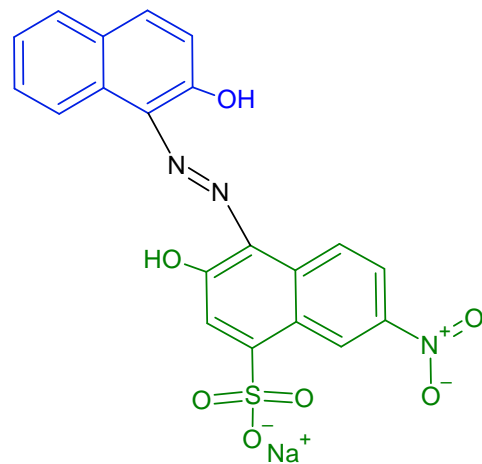


Figura 1.4. Estructura química del ligando orgánico en forma monosódica. Tomado de Sebastiano., et al (2012) [22].

1.1.2 Toxicidad de los productos químicos usados en la industria textil

Aunque el color es un factor destacado en la contaminación de aguas residuales textiles, la problemática involucra además la amplia gama de productos químicos utilizados en los procesos

de teñido [8, 9]. En la [Tabla 1.1](#) se presenta un resumen de los compuestos adicionados durante las diferentes etapas del proceso textil [24].

[Tabla 1.1.](#) Etapas en la producción textil [8, 13, 24].

Etapas	Objetivo de aplicación	Compuestos adicionados
Dimensionamiento	Proporcionar resistencia a las fibras	Almidón, carboximetilcelulosa, poliacrilatos, alcohol polivinílico, poliacetato, ácidos policíclicos
Desencolado	Eliminación de productos químicos no deseados y mejora de absorbencia de las fibras	Enzimas bacterianas, ácidos minerales
Fregado	Eliminación de impurezas (surfactantes, ácidos grasos, solventes) de las fibras	Agentes alcalinos como glicerol, éteres, hidróxido de sodio, detergente
Blanqueamiento	Eliminación de color no deseado de las fibras	H ₂ O ₂ y ácido peracético
Mercerización	Mejorar propiedades físicas y químicas de las fibras (brillo, resistencia, afinidad de los tintes)	Solución alcalina fuerte como NaOH
Teñido y estampado	Mejorar la unión de las moléculas de colorante	Ftalatos, tintes, metales, solventes, formaldehído, urea
Refinamiento	Mejorar y mantener las propiedades específicas de las fibras (protección contra manchas, suavizado, impermeabilización, daño UV)	Biocidas, productos químicos orgánicos o inorgánicos sintéticos

[Chakraborty et al., \(2010\)](#) [8] clasifican los productos tóxicos en cinco tipos diferentes en función de su facilidad de biodegradación ([Tabla 1.2](#)).

[Tabla 1.2.](#) Clasificación de los contaminantes generados en la industria textil [8].

Contaminantes	Ejemplos
Compuestos inorgánicos (relativamente inofensivos)	Álcalis, ácidos minerales, sales neutras (cloruros, sulfatos, fosfatos y silicatos) y agentes oxidantes H ₂ O ₂ , Cl ₂ , ClO ₂)
De moderada a alta DBO (fácilmente degradables)	Colas de almidón, aceites vegetales, grasas y ceras, tensoactivos biodegradables, ácidos orgánicos (HCOOH, CH ₃ COOH, COOH-COOH) y agentes reductores (Na ₂ S, Na ₂ S ₂ O ₄ , sulfitos)
Tintes y polímeros (difíciles de biodegradar) - valor de la DBO alta con una degradación muy lenta	Colorantes y abrillantadores fluorescentes, fibras e impurezas poliméricas, colas de poliacrilato, acabados de polímeros sintéticos y siliconas

Contaminantes	Ejemplos
DBO moderada (dificultad para biodegradarse)	Colas de PVA, éteres y ésteres de almidón, aceite mineral (acabado de centrifugado), tensoactivos, suavizantes aniónicos y no iónicos
DBO insignificante (pero inadecuado para el tratamiento biológico convencional)	Reactivos de HCHO y N-metilol acrilamida, disolventes y vehículos clorados, agentes catiónicos retardantes y suavizantes, biocidas (pentaclorofenol, complejos organometálicos, insecticidas), agentes secuestrantes (EDTA, NTA) y sales de metales pesados (Cu, Cr, Cd, Sb, Pb, As, Mg)

La presencia de los compuestos tóxicos mencionados en la [Tabla 1.2](#) tienen efectos nocivos en el aire, suelo, plantas, recursos hídricos y en la salud de los seres humanos, tal como se describe en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3. Problemas de los compuestos empleados en la industria textil en el medio ambiente y en la salud humana [4, 10, 24].

Efectos	Problemas causados
Suelo	Inhibe el crecimiento de las plantas al reducir la capacidad de fotosíntesis y las tasas de asimilación del CO ₂ .
Aire	La industria textil libera gases tóxicos como azufre, formaldehído, óxidos de nitrógeno, compuestos volátiles y material particulado.
Agua	La turbidez disminuye la penetración de la luz, disminuyendo la calidad estética y la cantidad de oxígeno disuelto. Inhibición de fotosíntesis en plantas acuáticas. Incremento de la DBO ₅ y DQO, así como el contenido de carbono orgánico total (COT). En algunos organismos acuáticos el flujo de agua hacia las branquias es menor y en consecuencia se afecta su crecimiento e incluso puede provocar la muerte.
Salud humana	Afectación de órganos vitales (cerebro, riñón, hígado, corazón) y sistemas nervioso, respiratorio, inmunológico y reproductivo. Por contacto directo, ya sea por inhalación o contacto, genera asma, alergia, náuseas, irritación, dermatitis e irritación en los ojos. Por contacto indirecto, por ejemplo, a través de la cadena alimentaria puede generar enfermedades cardíacas, cáncer, hemorragias e interferencia en la ovulación y espermatogénesis.

1.1.3 Tecnologías para el tratamiento de ARnD de la industria textil

Para lograr la descontaminación completa de cualquier tipo de agua residual no doméstica, se requiere la aplicación de una serie de procesos que garanticen mejora en los parámetros fisicoquímicos del agua en cada una de las etapas. Normalmente se requiere de tratamientos

preliminar, primario, secundario y terciario, que abarcan un conjunto de operaciones de tipo físico, químico y biológico [13].

La aplicación de tratamientos primarios convencionales en los efluentes de la industria textil como adsorción, filtración, coagulación-floculación y electrocoagulación (Tabla 1.4), ha presentado altos niveles de remoción de compuestos orgánicos [10, 25], sin embargo, los elevados costos operativos de algunos tratamientos limitan su aplicación a grandes volúmenes. Adicionalmente, se ha identificado la formación de subproductos indeseables que dificultan los tratamientos secundarios y terciarios posteriores [13]. En comparación con los métodos físicos y químicos, los tratamientos biológicos han mostrado ser menos efectivos por la baja resistencia de los microorganismos y requieren de un mayor control [10].

Tabla 1.4. Ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales. Adaptado de Al-Tohamy et al., (2022) y Robinson et al., (2001) [10, 26].

Enfoque	Proceso	Ventajas	Desventajas
Físicos	Adsorción	Alta eficiencia, tiempos cortos de proceso y posibilidad de reutilización de adsorbentes	Depende del tipo de adsorbente, por ejemplo, el carbón activado es costoso, y las reacciones secundarias impiden la aplicación comercial de la sílica gel
	Intercambio iónico	Bajo costo, regeneración, simplicidad, flexibilidad, alta eficiencia	No es efectivo para todos los compuestos orgánicos
	Filtración por membrana	Simple, efectiva y capaz de lograr la separación sin cambio de fase	Las membranas necesitan reemplazo periódico y son muy costosas
Químicos	Coagulación-floculación	Corto periodo de tratamiento y bajo costo de capital. Buena eficiencia de remoción	Más costoso que los tratamientos físicos y biológicos, dependencia del pH y producción de lodos
	Electroquímica	No requieren la adición de productos químicos y no produce lodos	Altos costos de electricidad, menor eficiencia
Biológicos	Bacterias	Adaptabilidad y capacidad de degradación a condiciones ambientales, facilidad de cultivo, altas tasas de crecimiento específico	Muchos contaminantes son tóxicos para los microorganismos. Generación de compuestos secundarios mutagénicos y cancerígenos
	Enzimas	Eficiencia para ciertos compuestos	Alto costo, desactivación por desnaturalización

Las desventajas en la aplicación de las tecnologías convencionales para el tratamiento de efluentes de la industria textil se deben principalmente a las características fisicoquímicas de las aguas, tales como DBO₅ y DQO (Tabla 1.5), atribuibles a las estructuras químicas complejas que aumentan la estabilidad química y microbiológica [2, 10].

Tabla 1.5. Parámetros fisicoquímicos característicos del agua en diferentes etapas de la industria textil. Adaptado de Chakraborty et al., (2010) [8].

Etapa	pH	DBO ₅ [mg O ₂ /L]	DQO [mg O ₂ /L]	L de agua kg de tela	g DQO kg de tela
Licor de tinte antes de teñir	10.2	280	1526	40	61.04
Baño de tinte agotado	10	1350	2525	40	101
1er baño de aclarado	9.4	-	290	40	11.6
2º baño de aclarado	8.5	-	118	40	4.72
Baño de oxidación blanqueamiento	7.4	-	700	40	28
Baño jabonoso (macerización)	10.2	-	5890	40	235.6
1er baño de aclarado	9.3	-	415	40	16.6
2º baño de aclarado	8	-	95	40	3.8
Carga total de aguas residuales					
Medido	9.6	510	1030	280	288.4
Calculado	9	-	1433	-	410.24

Como alternativa a las técnicas convencionales de tratamiento de aguas, en los últimos años se ha incrementado el empleo de agentes oxidantes para la remoción de compuestos orgánicos. Estas tecnologías conocidas como Procesos de Oxidación Avanzados (POxAs) se clasifican dentro de los procesos químicos, puesto que a partir de compuestos de naturaleza oxidante como H₂O₂, O₃ y SO₅²⁻ se generan especies reactivas (Tabla 1.6) que degradan la materia orgánica en compuestos intermediarios, CO₂, H₂O e iones inorgánicos [14, 15].

Se ha establecido que los POxAs pueden ser útiles como pre-tratamiento antes de un proceso biológico o como post-tratamiento para degradar contaminantes recalcitrantes antes de la descarga a los cuerpos receptores [15]. Los POxAs no se usan como tratamientos de desinfección porque las especies reactivas tienen una vida media muy corta [27].

Tabla 1.6. Potencial de oxidación de diferentes agentes oxidantes. Adaptado de Ameta (2018) y Domènech et al., (2001) [14, 15].

Agente oxidante	Formula	Potencial electroquímico de oxidación (v)
Flúor	F ₂	3.06
Radical hidroxilo	•OH	2.8
Oxígeno (atómico)	O	2.42
Ozono	O ₃	2.08
Persulfato	SO ₅ ²⁻	2.01
Perbromato	BrO ₄ ¹⁻	1.85
Peroximonosulfato	HSO ₅ ⁻	1.8
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	1.78
Radical perhidroxilo	HO ₂ •	1.7
Hipoclorito	ClO ⁻	1.49
Cloro	Cl ₂	1.36
Dicromato	Cr ₂ O ₇ ²⁻	1.33
Dióxido de cloro	ClO ₂	1.27
Permanganato	MnO ₄ ⁻	1.24
Oxígeno molecular	O ₂	1.23
Perclorato	ClO ₄ ⁻	1.2

Cabe resaltar que la efectividad en la degradación de los contaminantes en los POxAs es proporcional al potencial electroquímico del agente oxidante utilizado. En la Tabla 1.6 se aprecia que el flúor y el radical hidroxilo son de las especies más activas, sin embargo, debido a los riesgos asociados con la ingesta de flúor, las investigaciones recientes se han enfocado en el desarrollo de nuevas tecnologías para la formación de radicales hidroxilo (•OH) [28]. La clasificación de los POxAs en función de la fuente utilizada para la generación de las especies reactivas de oxígeno (ROS) se presenta en la Tabla 1.7 [29, 30].

Los procesos más aplicados para la remoción de compuestos orgánicos se basan en el uso del peróxido de hidrógeno (H₂O₂), sin embargo, este reactivo debe ser aplicado en presencia de un activador, ya que por sí solo presenta bajas velocidades de reacción [31]. Según Garrido-Cárdenas et al., (2020) [32], los procesos tipo Fenton y foto-Fenton son dos de los POxAs más estudiados para la activación del H₂O₂, requiriendo respectivamente sales de metales de transición y rayos UV; sin embargo, la formación de lodos y el ajuste del pH hace que su aplicación industrial sea limitada.

Tabla 1.7. Clasificación de los procesos de oxidación. Adaptado de Centi et al., (2014) y Matavos-Aramyan et al., (2017) [29, 30].

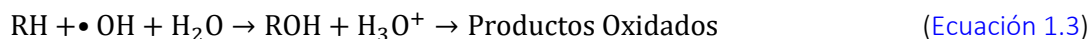
Tipo de proceso		Ejemplo
Procesos homogéneos (catálisis homogénea)		
Uso de energía	Radiación ultravioleta (UV)	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ / H ₂ O ₂ /UV H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / UV
	Ultrasonido (US)	O ₃ /US H ₂ O ₂ /US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / US
	Energía eléctrica	Electro-Fenton Oxidación electroquímica Oxidación anódica
	Energía térmica	Oxidación con aire húmedo O ₂ /Catalizador
Sin energía	Medio alcalino	O ₃ en medio alcalino
	Sistemas combinados	O ₃ / H ₂ O ₂
	Sistemas catalizados	H ₂ O ₂ /Catalizador
Procesos Heterogéneos (Catálisis heterogénea)		
Sin energía		Ozonización catalítica Ozonización fotocatalítica Oxidación catalítica con aire húmedo (CWAO) Oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWHPO)

1.1.4 Activación del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con metales de transición

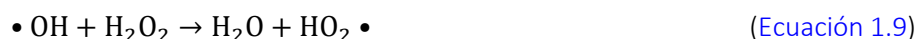
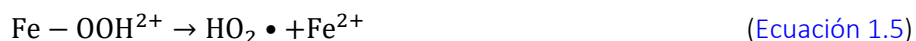
Los experimentos realizados por Henry y John H. Fenton a finales del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar compuestos orgánicos como el ácido tartárico y málico [15, 33]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que la oxidación tenía lugar por la formación de radicales •OH (Ecuación 1.1 – reacción Fenton), especie fuertemente reactiva gracias a su elevado potencial de oxidación (2.8 V) [14].



Dichos radicales podrían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe²⁺ (una reacción improductiva – Ecuación 1.2) y el ataque a la materia orgánica (Ecuación 1.3) [15]:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe²⁺ se regenera a partir de Fe³⁺ (Ecuación 1.4 y 1.5), luego a través de un mecanismo en cadena se obtiene O₂ y H₂O (Ecuación 1.4 - 1.9) [15, 28]:



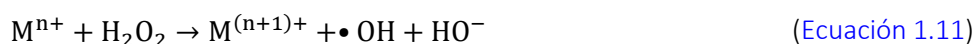
El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de •OH, pero un exceso de iones Fe²⁺ puede atraparlos (Ecuación 1.2), al igual que el exceso de H₂O₂ conocido como efecto scavenger (Ecuación 1.9) [28], o la reacción con el radical perhidroxilo (Ecuación 1.10).



El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, pesticidas, colorantes azo, fenoles, productos farmacéuticos, entre otros contaminantes recalcitrantes [28, 30, 34]. A pesar de la potencial aplicación del sistema Fenton, el proceso depende estrechamente de parámetros de operación como el pH de las aguas, obteniéndose las mejores eficiencias de tratamiento en rangos ácidos de pH (2-4) [35]. A valores más altos, por ejemplo para un pH > 4, se genera Fe³⁺ particulado, dando paso a la generación de lodos que conllevan a un tratamiento posterior, consistente en la alcalinización de las aguas, con la adición simultánea de floculantes para eliminar el hierro [30, 36].

Dado que el pH de las aguas residuales industriales no se encuentran normalmente dentro del rango óptimo para la aplicación del proceso Fenton, se requiere la implementación de productos químicos para ajustar el pH antes de la remoción de contaminantes, lo que aumenta los costos de tratamiento [28, 35, 36].

Se ha encontrado que la reacción Fenton puede efectuarse con otros iones metálicos de transición (Ecuación 1.11), logrando la descomposición del H₂O₂ en rangos de pH entre 4 y 7 [15, 37, 38].



Una gran variedad de metales como aluminio (Al), cerio (Ce³⁺ y Ce⁴⁺), cromo (Cr³⁺ y Cr⁶⁺), cobalto (Co²⁺), cobre (Cu²⁺), manganeso (Mn²⁺), rutenio (Ru²⁺, Ru³⁺ y Ru⁴⁺), níquel (Ni²⁺), zinc (Zn²⁺) y

cadmio (Cd^{2+}) [30, 39], han sido implementados como alternativa al tratamiento Fenton con Fe^{2+} , con la ventaja adicional de operar a pH neutro, tanto en medio homogéneo como heterogéneo [30].

Carriazo et al., (2012) [39] tras una revisión bibliográfica, analizaron el pH óptimo de algunos metales de transición (Tabla 1.8).

Tabla 1.8. Valores de pH registrados para las reacciones en medio homogéneo [39].

Metal de transición	pH óptimo
Fe^{2+}	2 - 4
Fe^{3+}	3.5
Cu^{2+}	5.5
Co^{2+}	7-9
Ni^{2+}	> 4.3
Zn^{2+}	4.6

Strlic et al., (2003) realizaron un estudio en sistemas tipo Fenton para la hidroxilación de N,N'-(5-nitro-1,3-fenileno)bisglutaramida, utilizando ocho metales de transición (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) en un intervalo de pH de 5.5 a 9.5, controlado mediante la adición de un tampón de fosfato. Encontraron que las tasas de producción de especies oxidantes a pH 7 disminuyen en el siguiente orden: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, mientras que el Cd^{2+} y Zn^{2+} no mostraron ninguna actividad catalítica [40].

Aunque el empleo de otros metales de transición en procesos tipo Fenton ha permitido ampliar el rango de pH de la reacción, aún existe la posibilidad de precipitación de los iones metálicos, causando contaminación secundaria. Bajo condiciones alcalinas y de pH neutro, se han usado ligandos (ácidos cítrico, oxálico y etilendiaminotetraacético) para quelar los iones metálicos y evitar la precipitación, sin embargo, la contaminación por metales es inevitable y estos deben ser removidos del medio para cumplir con los estándares de calidad de los vertimientos [16].

Para superar las anteriores limitaciones, se ha estudiado el proceso Fenton soportando el metal de transición en una matriz sólida, extendiendo la reacción a un medio heterogéneo. Los resultados muestran que la lixiviación de la fase activa es muy baja, por ejemplo para iones hierro las concentraciones son inferiores a 2 mg/L [41]. Adicionalmente en las reacciones tipo Fenton en medio heterogéneo no ocurre la formación de lodos, y como ventaja adicional se puede operar en rango de pH más amplio [35].

Sin embargo, durante la degradación de los contaminantes en los POxAs se generan especies intermediarias de carácter ácido que hacen que el pH de la solución pueda caer gradualmente, lo que da como resultado la lixiviación y desactivación del catalizador a largo plazo [16]. Por tanto, se debe controlar y ajustar el pH durante el tratamiento de las aguas.

1.2 Tendencias en investigación del sistema BAP

Con el objetivo de identificar la producción científica relacionada con el sistema BAP, así como el impacto y relevancia de las investigaciones, los principales autores y su afiliación, se realizó una revisión de las tendencias de investigación empleando Scopus y Web of Science (WoS), bases de datos que abarcan el 95% de las publicaciones en el mundo [42].

La búsqueda se realizó el 13 de octubre de 2023 utilizando las palabras claves: “bicarbonate AND peroxide AND activated AND oxidation”, y no se delimitó el periodo de tiempo con la intención de identificar como ha sido la evolución del sistema BAP. La estrategia de búsqueda arrojó 101 registros de Scopus y 96 de WoS, que sumados dan un total de 197 documentos.

Los metadatos recopilados se importaron al software EndNote y posteriormente se realizó un proceso de limpieza o depuración de los documentos. A partir de los títulos, se identificaron 46 documentos que aparecían en las dos bases de datos (duplicados), por tanto, el análisis detallado se realizó sobre 151 documentos. Se identificó que, de los 151 documentos, 14 no tenían relación con el sistema BAP, y la razón de que hubiesen aparecido dentro de la búsqueda fue porque las palabras claves definidas aparecían casualmente en el texto o incluso en las referencias. Igualmente, otros 54 registros mencionaban la aplicación del bicarbonato en otros POxAS diferentes al BAP.

Se encontraron 10 artículos con aplicaciones del sistema BAP diferentes a la degradación de contaminantes en el agua, como por ejemplo el blanqueamiento de diferentes tipo de materiales como pulpa [43] y algodón [44-48], la simulación de procesos de respiración donde intervienen reacciones cíclicas en cadena en las que el agua se oxida con el oxígeno [49], la oxidación de N6-metiladenosina en células eucariotas [50], y un estudio de quimioluminiscencia en complejos inorgánicos coordinados con lantánidos [51].

Finalmente, sólo 73 documentos mencionan la aplicación del H₂O₂ en presencia de bicarbonato para el tratamiento de aguas, de los cuales 26 estudian la activación del H₂O₂ con otros sistemas y se hace un análisis de la influencia del bicarbonato presente de forma natural en el agua; y los otros 47 corresponden específicamente al sistema BAP.

En estos 47 documentos sobre el sistema BAP se ha estudiado la aplicación del tratamiento sin catalizador (16 artículos) así como en presencia de compuestos que promueven la reacción tanto en medio homogéneo (11 artículos) como heterogéneo (16 artículos). Cabe resaltar que los cuatro artículos restantes corresponden a revisiones bibliográficas [16, 17, 52, 53]. En la [Tabla 1.9](#) se presenta un resumen del análisis realizado en las bases de datos.

Tabla 1.9. Resumen del análisis de la producción científica relacionada con la búsqueda “bicarbonate AND peroxide AND activated AND oxidation” en las bases de datos.

Documentos	Scopus	WoS	En común	Total
Registros	101	96	46	151
Sin relación con el sistema BAP para el tratamiento de aguas	11	3	1	14
Aplicación del bicarbonato en otros POxAs	34	20	7	54
BAP con aplicaciones diferentes al tratamiento de aguas	9	1	2	10
Influencia del NaHCO ₃ en el tratamiento de aguas con H ₂ O ₂	14	12	6	26
Sistema BAP para el tratamiento de aguas	31	16	28	47

Para analizar las tendencias de investigación del peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato en la generación de especies reactivas de oxígeno que puedan ser empleadas como agentes oxidantes, se tomaron 83 documentos (10+26+47). Se realizó un recuento de la productividad por años de publicación, tipo de documentos, revistas, disciplinas de estudio, países, afiliación y palabras clave. La producción académica asociada al sistema BAP empezó en el año 2000 con la oxidación de sulfuros presentes en el agua, los cuales imparten mal olor y sabor [54]. Se ha visto un crecimiento notable en los últimos 14 años (2010-2024) como se muestra en la [Figura 1.5](#). Se identificó que el 95.4% de los documentos corresponden a artículos de investigación y revisión ([Figura 1.6](#)) y se encuentran principalmente en revistas científicas de alto impacto como *Chemosphere*, *Journal of Hazardous Materials*, *Chemical Engineering Journal*, *Separation and Purification Technology* y *Ultrasonics Sonochemistry* ([Figura 1.7](#)).

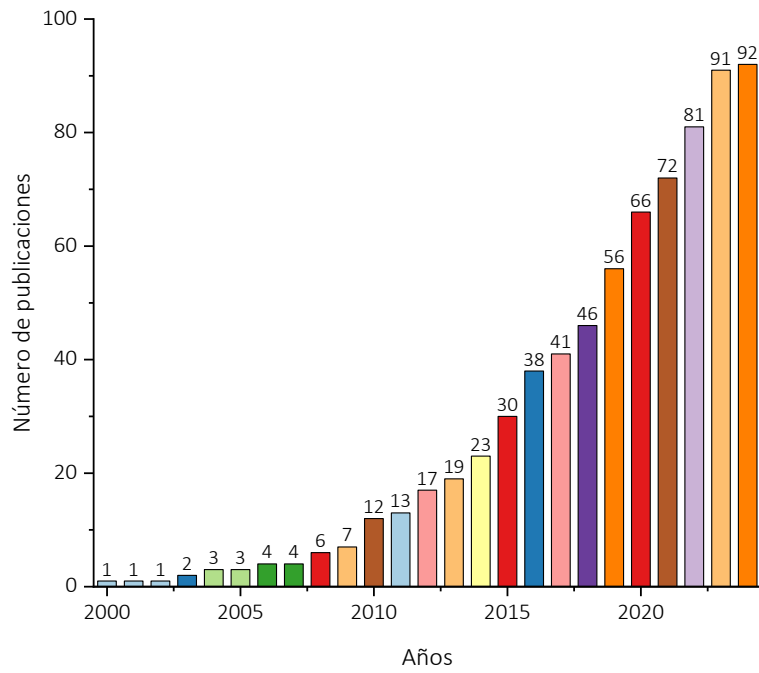


Figura 1.5. Gráfica acumulativa de la tendencia en publicaciones por año del sistema BAP.

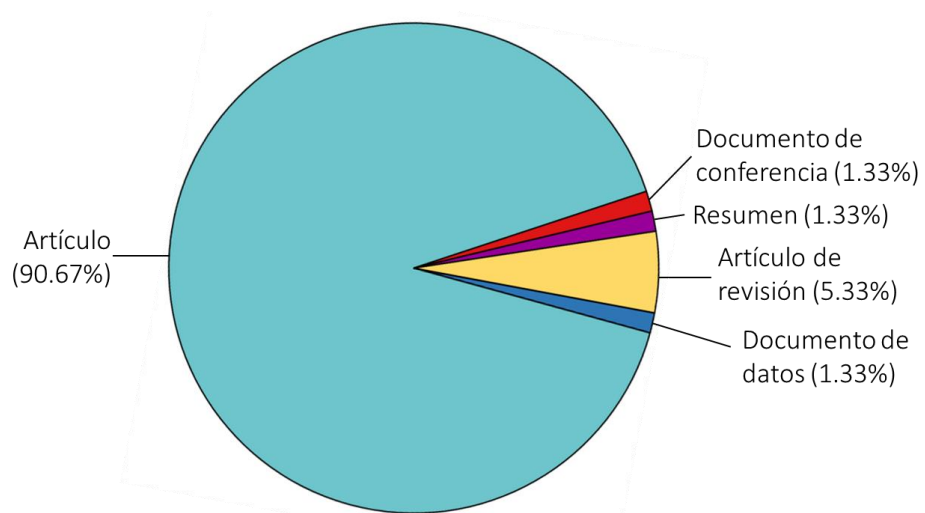


Figura 1.6. Distribución del tipo de documentos.

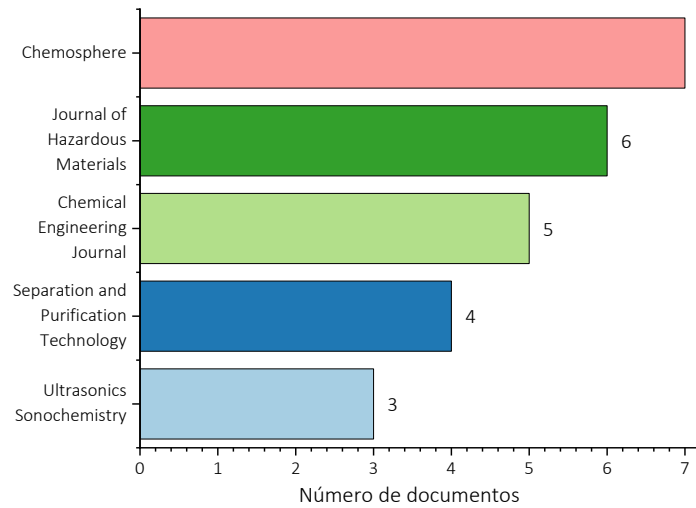


Figura 1.7. Revistas con el mayor número de publicaciones sobre el sistema BAP.

Las principales áreas de estudio asociadas con las publicaciones sobre el sistema BAP son la química (29%), ciencias ambientales (20%) e ingeniería química (19%) Figura 1.8). Los países con mayor número de publicaciones son China, Estados Unidos e Irán, países que enfrentan un alto riesgo de estrés hídrico [42] (Figura 1.9). En la Figura 1.10 se presentan las instituciones a las cuales se ha asociado la mayor productividad del proceso BAP para el tratamiento de aguas, resaltando que la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales cuenta con dos publicaciones sobre el sistema Co(II)-BAP para la degradación de colorantes azoicos [55, 56].

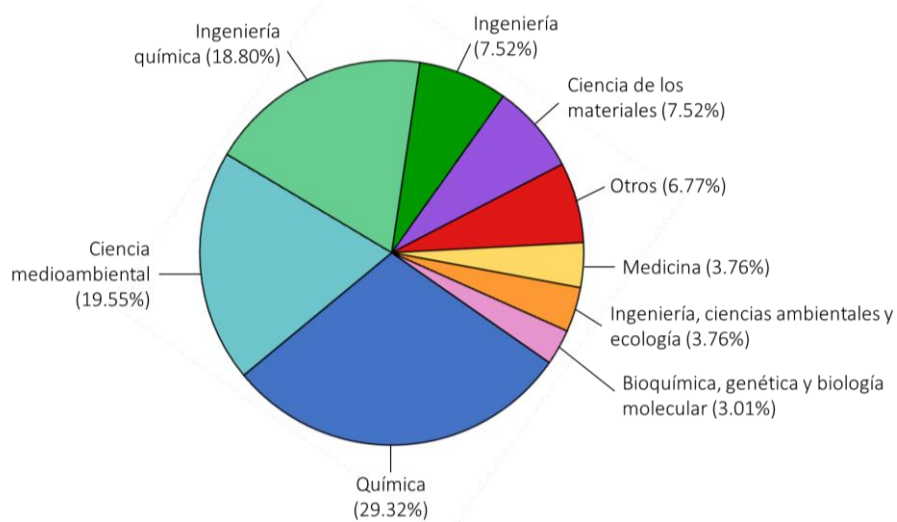


Figura 1.8. Áreas de estudio.

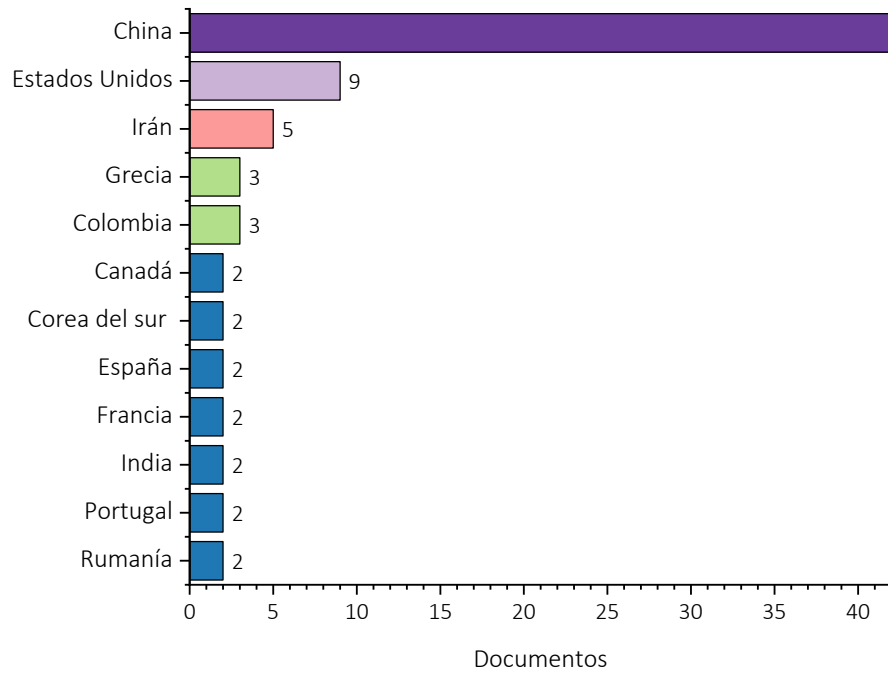


Figura 1.9. Países con mayor número de publicaciones.

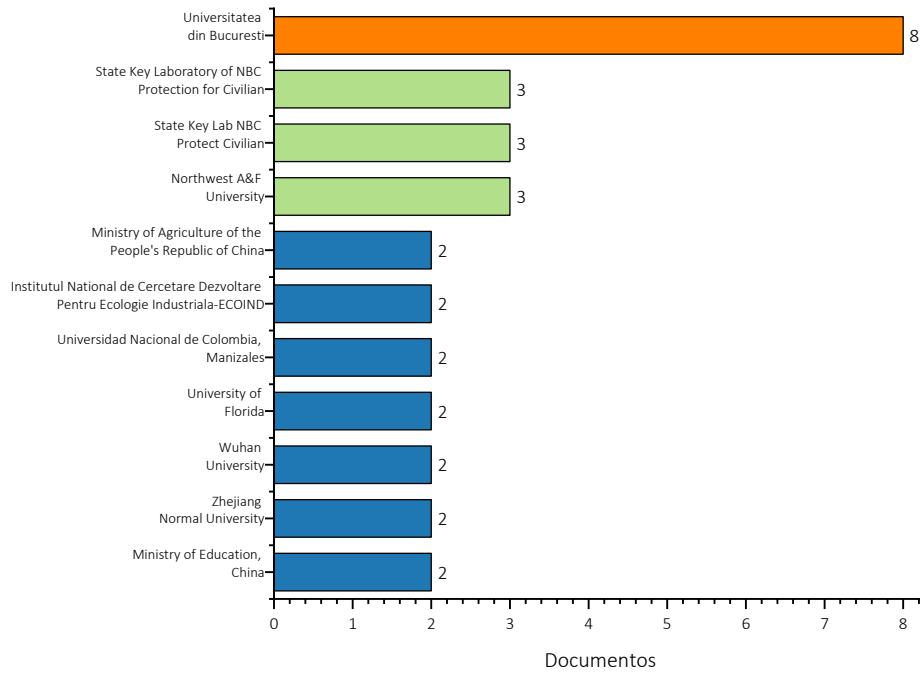


Figura 1.10. Instituciones educativas con mayor número de publicaciones.

Tabla 1.11. Top 10 de los artículos más citados sobre aplicación del sistema BAP para el tratamiento de agua.

Rango	Artículo	Número de citas	Ref
1	“Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide”	840	[57]
2	“Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate”	405	[54]
3	“Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H ₂ O ₂ , UV/HSO ₅ ⁻ and UV/S ₂ O ₈ ²⁻ ”	281	[58]
4	“Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst”	228	[59]
5	“Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen”	149	[60]
6	“Bicarbonate surfactants: Micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide”	122	[61]
7	“Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide”	88	[62]
8	“Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide”	80	[63]
9	“The mechanism of carbon dioxide catalysis in the hydrogen peroxide N-oxidation of amines”	72	[64]
10	“Treatment of wastewater containing acid blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods”	69	[65]

Aunque la efectividad del sistema BAP para la degradación de contaminantes ha sido comprobada, aún falta más investigación sobre el mecanismo de reacción y la aplicabilidad industrial de este proceso.

1.2.1 Sistema BAP (NaHCO₃/H₂O₂) en el tratamiento del agua

La activación de peróxido de hidrógeno con bicarbonato o sistema BAP (por sus siglas en inglés *Bicarbonate Activated Peroxide*), es una tecnología emergente de oxidación que aprovecha la alta solubilidad del NaHCO₃, su bajo costo y capacidad buffer a pH alcalino (6–9) para el tratamiento de las aguas [16, 66]. El sistema se ha aplicado a condiciones de operación generalmente suaves tanto en técnicas directas como en presencia de catalizadores metálicos en medio homogéneo o heterogéneo, y se ha observado que el mecanismo para la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) depende del tipo de contaminante y del catalizador implementado (si lo hay) [17, 67].

Los estudios han mostrado que generalmente la reacción inicial es la activación del H_2O_2 para formar el ion peroximonocarbonato (HCO_4^-) (Ecuación 1.12) [16]. Posteriormente, el bicarbonato podría participar directamente en la formación de ROS como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), radical carbonato ($\text{CO}_3\bullet^-$), ion bicarbonato (HCO_3^-), radical perhidroxilo ($\text{HO}_2\bullet$), radical anión superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) (Ecuación 1.13 – 1.20) [66, 68].



En las Ecuaciones 1.12 – 1.20 se aprecia la formación de ROS adicionales (HCO_4^- , $\text{CO}_3\bullet^-$ y HCO_3^-) a las generadas en otros POxAs ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ y $^1\text{O}_2$), por lo que el proceso BAP resulta potencialmente útil. El ion peroximonocarbonato (HCO_4^-) por ejemplo, ha mostrado ser de 100 – 500 veces más reactivo que el H_2O_2 [17] y tiene una vida media más alta (~ 10 min) [69] que el $\bullet\text{OH}$ (10^{-9} s) [70].

Por otro lado está el radical $\text{CO}_3\bullet^-$, si bien es menos reactivo (potencial de oxidación +1.78 V a pH 7) que el radical $\bullet\text{OH}$ (potencial de oxidación +2.3 V a pH 7), su presencia en altas concentraciones (10^{-13} - 10^{-15} mol/L) y su vida media alta resulta efectivo para la degradación de contaminantes [17, 66]. Se ha encontrado que la degradación de clorofenoles, alquenos y sulfuros de arilo, ocurre principalmente por la formación del radical carbonato [68].

No obstante a las ventajas antes mencionadas en cuanto a la generación de especies reactivas de oxígeno, se ha encontrado que un exceso de H_2O_2 puede atrapar las ROS (efecto scavenger) (Ecuación 1.20), o puede darse la recombinación de ROS (Ecuación 1.21 – 1.23) [57]. De hecho, los roles del bicarbonato en los POxAs durante el tratamiento de aguas son controvertidos, dado que algunos estudios sugieren que puede promover la degradación (Ecuación 1.12 – 1.19) y otros que la limita (Ecuación 1.20 – 1.23) [17].





De acuerdo con la estrategia de búsqueda se identificó que el sistema BAP ha sido utilizado para estudiar la degradación de compuestos orgánicos en matrices acuosas, empleando principalmente moléculas modelo. Solo [Urbina-Suarez et al., \(2023\)](#) reportan el tratamiento de un agua residual de la industria de curtiembres mediante la aplicación del sistema BAP sin catalizador [71].

El sistema BAP sin catalizador se ha aplicado en la degradación de: *(1) Colorantes* (naranja ácido 7 [57, 66, 72], azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B [63], verde rápido, rojo Ponceau 4R [73]), *(2) Fenoles:* (nitrofenoles [74], clorofenoles [63]), *(3) sulfuros* [54, 75, 76] y *(4) otros compuestos orgánicos (agentes de guerra química* (CWA por sus siglas en inglés Chemical Warfare Agents) [77-79], aminas alifáticas [64], alquenos [80], descomplejación Cu-EDTA [81]).

En la [Tabla 1.12](#) se presentan los parámetros de algunos de los estudios anteriormente mencionados. En general, el tiempo prolongado para la formación de ROS activando el H₂O₂ únicamente con NaHCO₃, así como las altas dosis de reactivos pueden considerarse una limitación.

[Tabla 1.12.](#) Sistema directo HCO₃⁻/H₂O₂ para la degradación de contaminantes en el agua.

Contaminante/matriz agua	Remoción [%]	t [min]	T [°C]	pH	HCO ₃ ⁻ [mM]	H ₂ O ₂ [mM]	Ref
Naranja ácido 7 (10 mg/L)	90	30	44.85	9.5	5	2	[66]
(0.2 mM)	94.03	360	25	13	10	50	[72]
Azul de metileno (0.268 mM)	80	120	25	-	500	100	[63]
Naranja de metileno (0.305 mM)	100	300	25	-	500	100	[63]
Rodamina B (0.209 mM)	100	300	25	-	500	100	[63]
Aminas alifáticas (0.05 M)	75	15-30	25	8.5	250	500	[64]
Agua residual de curtiembre	NO ₂ ⁻ , NH ₃ -N, Cr, TSS, DBO y Cl ⁻ (>78%); DQO y TOC (>45%)	60	57 ± 0.2	5.1	175	200	[71]

En la [Tabla 1.12](#) se reportan los resultados de la degradación del naranja ácido 7 (AO7) realizada por [Kan et al., \(2020\)](#), quienes determinaron que bajo un tiempo de reacción de 30 min un aumento en la temperatura de 298 a 328 K mejoraba la tasa de eliminación del AO7, pasando de un 30 a un 98.5% [66]. Aunque se logró disminuir el tiempo de reacción, los requerimientos de energía asociados al incremento de la temperatura no parecen ser una opción viable, en su lugar se han estudiado otras alternativas como los catalizadores de la reacción.

En medio homogéneo se ha estudiado la degradación de diferentes compuestos orgánicos mediante la aplicación del sistema BAP con: *(1) Surfactantes* (índigo carmín [68], violeta de cristal [68], sulfuros [61]), *(2) ultrasonido* (epoxidación de olefinas [82], modificación de pectina [83]), *(3) solventes* (aminas [84]), y *(4) metales de transición* como Mn^{2+} y Mn^{3+} (epoxidación de olefinas [85, 86], fenoles, rodamina B, azul de metileno [87]), Cu^{2+} (bisfenol [88]), Co^{2+} (rojo ponceau 4R [56]).

En la [Tabla 1.13](#) se destaca que el uso de iones metálicos y surfactantes mejoran la eficiencia en términos de remoción del contaminante a temperaturas y dosis bajas de reactivos. Particularmente, la introducción de iones metálicos en solución con capacidad redox en el sistema BAP es la alternativa más estudiada. Los metales más implementados han sido el manganeso (Mn^{2+}), cobre (Cu^{2+}) y cobalto (Co^{2+}) [17], y entre estos metales, el Co ha mostrado ser el más eficiente [89].

Tabla 1.13. Degradación de compuestos orgánicos en medio homogéneo.

Catalizador	Remoción [%]	t [min]	T [°C]	pH	HCO_3^- [mM]	H_2O_2 [mM]	Ref
SDS (20 mM) Triton X100 (1 mM) HDPC (20 mM)	0.8 mM índigo carmín (>60%) 0.4 mM cristal violeta (>60%)	5	25	8.5	20	200	[68]
Acetato de etilo	TH-7 (99%)	960	30	-	47.6	2352.8	[84]
Ultrasonido 11.4 W/cm ³	5 mg/mL pectina cítrica (99.9%)	50	50	8.3	250	100	[83]
Co^{2+} 11 μ M	20 ppm rojo Ponceau (96.3%)	120	25	8.3	4.7	7.9	[56]

Xu et al., (2011b) estudiaron la degradación del azul de metileno (MB) aplicando el sistema BAP en presencia de Co^{2+} en solución y compararon su rendimiento con otras sales metálicas como Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} [89]. Se obtuvo una decoloración casi completa del colorante en menos de 50 min en presencia de iones Co^{2+} (20 μ M), y al remplazar el Co^{2+} por otros iones metálicos, se observó que la actividad catalítica del sistema disminuyó. En el caso de Ag^+ , casi no se observó degradación, mientras que con Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} , la concentración de MB disminuyó lentamente, con una decoloración de 9, 26 y 49% respectivamente, después de 90 min [89].

Otros estudios han analizado que la adición de Co^{2+} en trazas mejora la tasa de degradación de varios contaminantes en el sistema BAP [57, 59, 89]. Por ejemplo, Yang et al., (2010) encontraron que la constante de velocidad de pseudo primer orden aumentó 3.7 veces al añadir Co^{2+} en trazas (0.59 ppm) [57].

Pese a los buenos resultados obtenidos usando iones metálicos en medio homogéneo y aunque se han utilizado concentraciones bajas, estos valores podrían ir aumentando debido a la falta de un

sistema de recuperación, lo que resultaría en un problema de contaminación por metales pesados [17]. En la última década se ha estudiado la incorporación de iones metálicos sobre diferentes soportes para la eliminación de contaminantes orgánicos en el sistema BAP (Tabla 1.14), opción atractiva por la baja o nula lixiviación de metales [90].

A medida que avanza el tratamiento, la transformación de los compuestos orgánicos en pequeños ácidos orgánicos puede provocar la lixiviación de la fase activa en el catalizador, sin embargo, la presencia del bicarbonato genera un ambiente débilmente básico que favorece su estabilidad [59, 90, 91].

Tabla 1.14. Degradación de compuestos orgánicos en medio heterogéneo.

Catalizador	Remoción [%]	t [min]	T [°C]	pH	HCO ₃ [mM]	H ₂ O ₂ [mM]	Ref
Co/Al-PILC (1.3 – 6% Co, 300 mg)	20 ppm amarillo Sunset (100%), COT (7.5-27.9%)	90	25	7.8-8.6	0.75, 12	3	[55]
Co-diatomita (1.58%, 0.01 g)	50 ppm azul de metileno (98%), DQO (70.4%)	300	25	8.2	25	60	[59]
Co @ NC (0.1 - 1.0 g/L)	50 μM naranja ácido 7 (96.6%), COT (15%)	40	25	7.3–8.3	5–10	20	[90]
S-CoFe ₂ O ₄ (0.1 g/L)	50 ppm naranja ácido 2 (99%), COT (40%)	15	25	6	1.2	3	[92]
Co-LDH (0.03 g)	50 ppm naranja de metileno (100%)	60	30	8.3-8.5	25	50	[91]
	50 ppm azul de metileno (100%), DQO (61%), COT (64%)	80					
O/g-C ₃ N ₄ (0.8 g/L)	10 ppm rodamina B (>90%)	60	25	8.4	10	15	[93]
PAC (4 g/L)	200 ppm complejo metálico 1:2 fábrica textil Turquía (99%), DQO (86%)	30	40	3	28	28	[94]
Co-Mg-Al LDH (0.03 g)	100 ppm fenoles (52-86%), DQO (39-80%), COT (35-78%)	60	40	-	30	30	[62]
CuO-MgO, CuO-Al ₂ O ₃ , CuO-Mg-Al ₂ O ₃ (0.5 g/L)	0.5 mM fenol (94.5, 34.8, 35.9%)	60	45	-	15	30	[95]
CuCoO _x – LDH (0.5 g/L)	100 -300 ppm 4-clorofenol (84%), DQO (84%), COT (78%)	60	30	8.60	30	25	[96]

Catalizador	Remoción [%]	t [min]	T [°C]	pH	HCO ₃ [mM]	H ₂ O ₂ [mM]	Ref
CuFeS ₂ (50 ppm)	10 ppm 2,4 clorofenol (84%)	120	25	-	15	30	[97]
Co _x Mn _{3-x} O ₄ (0.1 g/L)	10 ppm 2.4 clorofenol (90%)	120	25	8.5	25	60	[98]
CuO-Co ₃ O ₄ @γAl ₂ O ₃ (400 ppm)	0.5 mM fenol (90%), DQO (51%), COT (40.2%)	60	45	-	15	50	[99]
Cu ₂ O (0.2 g/L)	50 μmol/L Clorhidrato de tetraciclina (60-81%)	30	25	8.4	5	10	[100]

Adicional a la remoción de los contaminantes que se presentan en la [Tabla 1.14](#), con el análisis bibliométrico se identificó la síntesis de complejos de oxorhenio (V) con ligandos de fosfina bidentados e hidrotalcitas de Mg-Al para la epoxidación de aminas y degradación de ciclohexanos, respectivamente [[101](#), [102](#)].

[Zhou et al., \(2013\)](#) soportaron por primera vez cobalto en una diatomita para la degradación de azul de metileno (AM) con el sistema BAP. La eficiencia del proceso heterogéneo para la remoción del colorante fue mejor en comparación con las reacciones en medio homogéneo, además se observó que el catalizador soportado presentó bajos niveles de lixiviación (<0.24 ppm) tras 180 horas de reacción [[59](#)]. [Jawad et al., \(2015\)](#) reportaron resultados similares al impregnar cobalto sobre hidrotalcitas (Co-LDH), y después de 300 h de reacción el catalizador mostró ser estable (lixiviación < 0.1 ppm), alcanzando altas remociones de AM (100%), DQO (61%) y COT (64%) [[91](#)].

Es importante destacar que en la catálisis heterogénea la naturaleza del soporte influye de diferentes formas en el proceso catalítico, por ejemplo, puede favorecer la interacción con el metal, mejorar la distribución de la fase activa y/o conservar las propiedades de los metales impregnados o incorporados. Hasta ahora, el cobalto ha sido el metal más estudiado, y como se muestra en la [Tabla 1.14](#) ha sido soportado en hidrotalcitas (Co-LDH) [[91](#), [96](#)], carbón activado granular (Co_xO_y-N/GAC) [[103](#)], diatomita (Co-diatomita) [[59](#)], materiales carbonosos dopados con N (Co @NC) [[90](#)], óxidos bimetálicos [[17](#), [62](#), [92](#), [98](#), [99](#)] y arcillas pilarizadas (Co/Al-PILC) [[55](#)].

La mayoría de los estudios sobre el proceso Fenton heterogéneo se realizan a escala de laboratorio, y su potencial aplicación a nivel industrial está limitada, debido a las rutas de síntesis complejas y altos costos de los catalizadores [[35](#)]. Sigue siendo un objetivo a largo plazo desarrollar un catalizador heterogéneo con un excelente rendimiento catalítico y estabilidad frente a la lixiviación de las fases activas.

Según [Macías-Quiroga et al., \(2021\)](#), las arcillas pilarizadas se pueden considerar como soportes prometedores, han mostrado bajos valores de lixiviación (<0.01 ppm), presentan alta área

superficial específica, buena estabilidad térmica y tamaños de poro grandes, lo que favorece la dispersión de las fases activas depositadas, tal como el Co^{2+} [55].

1.3 Conclusiones

- Las características fisicoquímicas de las aguas residuales textiles hacen que la mayoría de los procesos físicos, químicos y biológicos convencionales en las plantas de tratamiento sean de difícil aplicación.
- El sistema BAP ($\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) es una tecnología emergente prometedora que ha sido empleada para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias recalcitrantes. Esta tecnología de la química verde aprovecha un compuesto natural de bajo costo, no tóxico, con alta solubilidad en agua y capacidad buffer (pH 6 – 9) como el NaHCO_3 para activar el H_2O_2 .
- El NaHCO_3 desempeña múltiples funciones en el sistema BAP, como la generación *in-situ* de ion peroximonocarbonato (HCO_4^-), que es de 100 a 500 veces más oxidante que el H_2O_2 , y la formación de los radicales $\text{CO}_3^{\bullet-}$, especie que tiene una vida media más larga que el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), favoreciendo la degradación de los contaminantes.
- Aunque el H_2O_2 se puede activar con NaHCO_3 sin necesidad de un catalizador, la velocidad de reacción es muy baja y los tiempos de tratamiento son largos. Se ha encontrado que la adición de iones metálicos como Cu^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} mejoran la tasa de degradación de los contaminantes, siendo la fase activa Co^{2+} la que ha mostrado mejores resultados en la oxidación.
- El cobalto es un metal de transición que forma un sistema redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, con características químicas similares a las del Fe^{2+} utilizado como catalizador en los procesos Fenton para la descomposición del H_2O_2 . La adición de Co^{2+} en trazas en el sistema BAP ha mejorado la tasa de degradación de varios compuestos orgánicos, principalmente fenoles y colorantes.
- Las arcillas pilarizadas han recibido considerable atención en los últimos años debido a su compatibilidad con el medio ambiente, bajo costo, alta selectividad y posibilidad de reutilización en reacciones de oxidación. Específicamente, la bentonita pilarizada con aluminio (Al-PILC) e impregnada con cobalto, ha demostrado ser un material estable bajo condiciones básicas propias del sistema BAP.

1.4 Referencias

1. H. Instruments, Importancia de la medida de color en el agua de consumo humano, 2018. Disponible en: <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/importancia-de-la-medida-de-color-en-el-agua-de-consumo-humano>.
2. E. Rápó and S. Tonk, "Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021)". *Molecules*, vol. 26, no. 17, 2021.

3. V. Katheresan, J. Kansedo, and S.Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 4676-4697, 2018.
4. H.B. Slama, A.C. Bouket, Z. Pourhassan, F.N. Alenezi, A. Silini, H. Cherif-Silini, T. Oszako, L. Luptakova, P. Golińska, and L. Belbahri, "Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods". *Applied Sciences*, vol. 11, no. 14, 2021.
5. J. Abdi, M. Vossoughi, N.M. Mahmoodi, and I. Alemzadeh, "Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal". *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 1145-1158, 2017.
6. F.D. Chequer, G.R. De Oliveira, E.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.B. Zanoni, and D.P. De Oliveira, "Chapter 6 - Textile dyes: Dyeing Process and Environmental Impact". In: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. pp. 151-176, 2013.
7. C.V. Nachiyar, S.K.R. Namasivayam, R.R. Kumar, and M. Sowjanya, "Bioremediation of textile effluent containing mordant black 17 by bacterial consortium CN-1". *Journal of Water Process Engineering*, vol. 4, pp. 196-200, 2014.
8. J.N. Chakraborty, "Chapter 32 - Waste-Water Problem in Textile Industry". In: *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. J.N. Chakraborty (Ed), pp. 381-408, Woodhead Publishing India, 2010.
9. M. Doble and A. Kruthiventi, "Chapter 9 - Industrial Examples". In: *Green Chemistry and Engineering*. pp. 245-296, 2007.
10. R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, and J. Sun, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 231, pp. Article ID 113160, 2022.
11. L. Hossain and M.S. Khan, "Water footprint management for sustainable growth in the bangladesh apparel sector". *Water*, vol. 12, no. 10, pp. 2760, 2020.
12. A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M.S. Gürses, "Colorants in Health and Environmental Aspects". In: *Dyes and Pigments*. pp. 69-83, Springer Cham: India, Jaipur, 2016.
13. T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H.H. Ngo, W. Guo, H.Y. Ng, and M.J. Taherzadeh, "A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater". *Bioengineered*, vol. 12, no. 1, pp. 70-87, 2021.
14. S.C. Ameta, "Chapter 1 - Introduction". In: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. R. Ameta and S.C. Ameta (Eds), pp. 1-12: Academic press, , 2018.
15. X. Domènech, M.I. Litter, and W.F. Jardim, "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes". In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. pp. 3-26, 2001.
16. H. Pan, Y. Gao, N. Li, Y. Zhou, Q. Lin, and J. Jiang, "Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment". *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, pp. Article ID 127332, 2021.
17. A. Jawad, Z. Chen, and G. Yin, "Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment". *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 810-825, 2016.
18. S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes". *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, pp. Article ID 107891, 2020.
19. G. Mishra and M. Tripathy, "A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent". *Colourage*, vol. 40, no. 10, pp. 35-38, 1993.

20. J. Vidal, L. Villegas, J.M. Peralta-Hernández, and R. Salazar González, "Removal of Acid Black 194 dye from water by electrocoagulation with aluminum anode". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 51, no. 4, pp. 289-296, 2016.
21. K. Wojciechowski, L. Szuster, J. Rutowicz, and A. Kaminska, "Dyeing properties of CI Acid Blue 193 and the non-equivalent properties of CI Acid Black 194 produced by different manufacturers". *Coloration Technology*, vol. 130, no. 3, pp. 215-220, 2014.
22. R. Sebastiano, N. Contiello, S. Senatore, P.G. Righetti, and A. Citterio, "Analysis of commercial acid black 194 and related dyes by micellar electrokinetic chromatography". *Dyes and Pigments*, vol. 94, no. 2, pp. 258-265, 2012.
23. J.A. Vidal-Fuentes, *Eliminación del colorante Negro Ácido 194 desde aguas residuales textiles mediante electrocoagulación: Universidad de Santiago de Chile: Santiago, Chile*. pp. 91, 2013.
24. R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, R.G. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, R. Chandra, and R.N. Bharagava, "Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 2, pp. Article ID 105012, 2021.
25. S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives". *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 143, pp. 138-163, 2020.
26. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology*, vol. 77, no. 3, pp. 247-255, 2001.
27. Y. Deng and R. Zhao, "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment". *Current Pollution Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167-176, 2015.
28. A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557-572, 2014.
29. G. Centi and S. Perathoner, "Chapter 10 - Advanced Oxidation Processes in Water Treatment". In: *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*. Imperial College Press: London, UK, 2014.
30. S. Matavos-Aramyan and M. Moussavi, "Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control: A review". *International Journal of Environmental Sciences and Nature Resources* no. 4, pp. Article ID 555594, 2017.
31. E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, no. 1, pp. 33-50, 2003.
32. J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, and F. Manzano-Agugliaro, "Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends". *Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, no. 1, pp. 170, 2020.
33. A. Silva, S.B. Monge, C. Bengoa, A. Torres-Pinto, and R.S. Ribeiro, *Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales*. pp. 60, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo: España, 2018.
34. A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, and L. Yerushalmi, "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review". *Chemosphere*, vol. 174, pp. 665-688, 2017.
35. M.-h. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D.-x. Wang, and D. Meng, "A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective". *Science of the Total Environment*, vol. 670, pp. 110-121, 2019.

36. P.K. Pandis, C. Kalogirou, E. Kanellou, C. Vaitis, M.G. Savvidou, G. Sourkouni, A.A. Zorpas, and C. Argiris, "Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review". *ChemEngineering*, vol. 6, no. 1, pp. 8, 2022.
37. D. Meyerstein, "Re-examining Fenton and Fenton-like reactions". *Nature Reviews Chemistry*, vol. 5, no. 9, pp. 595-597, 2021.
38. S. Perathoner and G. Centi, "Chapter 7 - Catalytic Wastewater Treatment Using Pillared Clays". In: *Pillared Clays and Related Catalysts*. A. Gil, et al. (Eds), pp. 167-200, Springer New York, 2010.
39. J.G. Carriazo, L.F. Bossa-Benavides, and E. Castillo, "Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno". *Química Nova*, vol. 35, no. 6, pp. 1101-1106, 2012.
40. M. Strlic, J. Kolar, V.-S. Selih, D. Kocar, and B.J.A.C.S. Pihlar, "A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH". vol. 50, no. 4, pp. 619-632, 2003.
41. H. Yao, Y. Xie, Y. Jing, Y. Wang, and G. Luo, "Controllable preparation and catalytic performance of heterogeneous Fenton-like α -Fe₂O₃/crystalline glass microsphere catalysts". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 46, pp. 13751-13759, 2017.
42. I.F. Macias-Quiroga, P.A. Henao-Aguirre, A. Marin-Florez, S.M. Arredondo-Lopez, and N.R. Sanabria-Gonzalez, "Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: Global and Ibero-American research trends". *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, pp. 23791-23811, 2021.
43. R.C. Francis, A. Luukkonen, F.K. Attiogbe, and D.P. Kamdem, "Bicarbonate anion and TAED as activators in peroxide bleaching of a mechanical pulp". *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 54, no. 3-4, pp. 319-326, 2020.
44. X. Long, C. Xu, and S. Fu. *Low-temperature and near-neutral bleaching of cotton with the TAED-activated peroxide system*. In *American Association of Textile Chemists and Colorists International Conference, AATCC. 2013*. Greenville, SC.
45. X. Luo, X. Sui, J. Yao, X. Fei, J. Du, C. Sun, Z. Xiang, C. Xu, and S. Wang, "Performance modelling of the TBCC-activated peroxide system for low-temperature bleaching of cotton using response surface methodology". *Cellulose*, vol. 22, no. 5, pp. 3491-3499, 2015.
46. X. Luo, D. Shao, X. Wang, C. Xu, and W. Gao, "Whitening citric acid treated cotton fabrics by a TBCC-activated peroxide post-bleaching". *Cellulose*, vol. 27, no. 9, pp. 5367-5376, 2020.
47. C. Xu, D. Hinks, C. Sun, and Q. Wei, "Establishment of an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N-[4-(triethylammoniomethyl)benzoyl]butyrolactam chloride". *Carbohydrate Polymers*, vol. 119, pp. 71-77, 2015.
48. D. Yu, M. Wu, J. Lin, and J. Zhu, "Economical low-temperature bleaching of cotton fabric using an activated peroxide system coupling cupric ions with bicarbonate". *Fibers and Polymers*, vol. 19, no. 9, pp. 1898-1907, 2018.
49. V.L. Voeikov, D.O. Ming Ha, O.G. Mukhitova, N.D. Vilenskaya, S.I. Malishenko, and A.S. Bogachuk, "Activated bicarbonate solutions as models of confined ontic open system and prototypes of living respiring systems". *International Journal of Design and Nature and Ecodynamics*, vol. 5, no. 1, pp. 30-38, 2010.
50. J. Wu, H. Xiao, T. Wang, T. Hong, B. Fu, D. Bai, Z. He, S. Peng, X. Xing, J. Hu, P. Guo, and X. Zhou, "N6-Hydroperoxymethyladenosine: A new intermediate of chemical oxidation of N6-methyladenosine mediated by bicarbonate-activated hydrogen peroxide". *Chemical Science*, vol. 6, no. 5, pp. 3013-3017, 2015.
51. M.L. Liu, X.L. Cheng, L.X. Zhao, and J.M. Lin, "On-line preparation of peroxydicarbonate and its application for the study of energy transfer chemiluminescence to lanthanide inorganic coordinate complexes". *Luminescence*, vol. 21, no. 3, pp. 179-185, 2006.

52. B.-T. Zhang, L. Kuang, Y. Teng, M. Fan, and Y. Ma, "Application of percarbonate and peroxymonocarbonate in decontamination technologies". *Journal of Environmental Sciences*, vol. 105, pp. 100-115, 2021.
53. X. Cheng, L. Liang, J. Ye, N. Li, B. Yan, and G. Chen, "Influence and mechanism of water matrices on H₂O₂-based Fenton-like oxidation processes: A review". *Science of the Total Environment*, pp. 164086, 2023.
54. D.E. Richardson, H. Yao, K.M. Frank, and D.A. Bennett, "Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 8, pp. 1729-1739, 2000.
55. I.F. Macías-Quiroga, A. Pérez-Flórez, J.S. Arcila, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *Catalysis Letters*, vol. 152, no. 7, pp. 1905-1916, 2022.
56. I.F. Macías-Quiroga, E.F. Rojas-Méndez, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Experimental data of a catalytic decolorization of ponceau 4R dye using the Cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution". *Data in Brief*, vol. 30, pp. Article ID 105463, 2020.
57. S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, and R. Niu, "Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1-3, pp. 552-558, 2010.
58. C.W. Luo, J. Ma, J. Jiang, Y.Z. Liu, Y. Song, Y. Yang, Y.H. Guan, and D.J. Wu, "Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻". *Water Research*, vol. 80, pp. 99-108, 2015.
59. L. Zhou, W. Song, Z.Q. Chen, and G.C. Yin, "Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst". *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 8, pp. 3833-3839, 2013.
60. M. Jiang, J. Lu, Y. Ji, and D. Kong, "Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen". *Water Research*, vol. 116, pp. 324-331, 2017.
61. H. Yao and D.E. Richardson, "Bicarbonate surfoxidants: Micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 20, pp. 6211-6221, 2003.
62. A. Jawad, X. Lu, Z. Chen, and G. Yin, "Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide". *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 43, pp. 10028-10035, 2014.
63. A. Xu, X. Li, H. Xiong, and G. Yin, "Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide". *Chemosphere*, vol. 82, no. 8, pp. 1190-1195, 2011.
64. B. Balagam and D.E. Richardson, "The mechanism of carbon dioxide catalysis in the hydrogen peroxide N-oxidation of amines". *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 3, pp. 1173-1178, 2008.
65. J. Basiri Parsa and S. Hagh Negahdar, "Treatment of wastewater containing acid blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods". *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 315-320, 2012.
66. H. Kan, H. Soklun, Z. Yang, R. Wu, J. Shen, G. Qu, and T. Wang, "Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms". *Separation and Purification Technology*, vol. 232, pp. Article ID 115974, 2020.
67. X. Li, Z. Xiong, X. Ruan, D. Xia, Q. Zeng, and A. Xu, "Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt-bicarbonate-hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates". *Applied Catalysis A: General*, vol. 411, pp. 24-30, 2012.

68. A. Răducan, M. Puiu, P. Oancea, C. Colbea, A. Velea, B. Dinu, A.M. Mihăilescu, and T. Galaon, "Fast decolourization of Indigo Carmine and Crystal Violet in aqueous environments through micellar catalysis". *Separation and Purification Technology*, vol. 210, pp. 698-709, 2019.
69. E.V. Bakhmutova-Albert, H. Yao, D.E. Denevan, and D.E. Richardson, "Kinetics and mechanism of peroxymonocarbonate formation". *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 49, no. 24, pp. 11287-11296, 2010.
70. UR-FRESH, Ozone vs Hydroxyl Radicals and the FreshStart AOP. Efficacy and Safety in the Elimination of Pollutants, 2014. Disponible en: <https://www.urfresh.com/wp-content/uploads/2014/01/Ozone-vs-Hydrox-Rads.pdf>.
71. N.A. Urbina-Suarez, C.J. Salcedo-Pabón, G.L. López-Barrera, J.B. García-Martínez, A.F. Barajas-Solano, and F. Machuca-Martínez, "Using the response surface methodology to treat tannery wastewater with the bicarbonate-peroxide system". *ChemEngineering*, vol. 7, no. 4, pp. 62, 2023.
72. Y. Li, L. Li, Z.-X. Chen, J. Zhang, L. Gong, Y.-X. Wang, H.-Q. Zhao, and Y. Mu, "Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms". *Chemosphere*, vol. 192, pp. 372-378, 2018.
73. A. Răducan, D. Bogdan, T. Galaon, and P. Oancea, "Oxidative removal of Fast Green FCF and ponceaux 4R dyes by H₂O₂/NaHCO₃, UV and H₂O₂/UV processes: A comparative study". *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, vol. 431, pp. 114040, 2022.
74. M. Puiu, T. Galaon, L. Bondilă, A. Răducan, and D. Oancea, "Feed-back action of nitrite in the oxidation of nitrophenols by bicarbonate-activated peroxide system". *Applied Catalysis A: General*, vol. 516, pp. 90-99, 2016.
75. S. Zhao, H. Xi, Y. Zuo, Q. Wang, Z. Wang, and Z. Yan, "Bicarbonate-activated hydrogen peroxide and efficient decontamination of toxic sulfur mustard and nerve gas simulants". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344, pp. 136-145, 2018.
76. H. Fakhraian and F. Valizadeh, "Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 333, no. 1-2, pp. 69-72, 2010.
77. S. Zhao, H. Xi, Y. Zuo, S. Han, Y. Zhu, Z. Li, L. Yuan, Z. Wang, and C. Liu, "Rapid activation of basic hydrogen peroxide by borate and efficient destruction of toxic industrial chemicals (TICs) and chemical warfare agents (CWAs)". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 367, pp. 91-98, 2019.
78. G.W. Wagner, "Hydrogen peroxide-based decontamination of chemical warfare agents". *Main Group Chemistry*, vol. 9, no. 3-4, pp. 257-263, 2010.
79. S. Zhao, Y. Zhu, H. Xi, M. Han, D. Li, Y. Li, and H. Zhao, "Detoxification of mustard gas, nerve agents and simulants by peroxomolybdate in aqueous H₂O₂ solution: Reactive oxygen species and mechanisms". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, pp. Article ID 104221, 2020.
80. H. Yao and D.E. Richardson, "Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 13, pp. 3220-3221, 2000.
81. T. Wang, Q. Wang, H. Soklun, G. Qu, T. Xia, X. Guo, H. Jia, and L. Zhu, "A green strategy for simultaneous Cu (II)-EDTA decomplexation and Cu precipitation from water by bicarbonate-activated hydrogen peroxide/chemical precipitation". *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 1298-1309, 2019.
82. G. Chatel, C. Goux-Henry, A. Mirabaud, T. Rossi, N. Kardos, B. Andrioletti, and M. Draye, "H₂O₂/NaHCO₃-mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf₂-based ionic liquids and under ultrasound". *Journal of Catalysis*, vol. 291, pp. 127-132, 2012.
83. W. Hu, S. Chen, D. Wu, J. Zheng, and X. Ye, "Ultrasonic-assisted citrus pectin modification in the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system: Chemical and microstructural analysis". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 58, pp. Article ID 104576, 2019.

84. W. Xu, B. Wang, F. Yan, Y. Zeng, S. Liu, W. Fang, L. Chen, X. Yan, and Y. Li, "A novel, green strategy based on bicarbonate activated hydrogen peroxide system for triazine hindered amines nitroxide radicalization for halogen-free flame retardants". *Journal of Vinyl Additive Technology*, vol. 28, no. 3, pp. 530-541, 2022.
85. G. Chatel, C. Goux-Henry, N. Kardos, J. Suptil, B. Andrioletti, and M. Draye, "Ultrasound and ionic liquid: An efficient combination to tune the mechanism of alkenes epoxidation". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 390-394, 2012.
86. H.H. Monfared, V. Aghapoor, M. Ghorbanloo, and P. Mayer, "Highly selective olefin epoxidation with the bicarbonate activation of hydrogen peroxide in the presence of manganese (III) meso-tetraphenylporphyrin complex: Optimization of effective parameters using the Taguchi method". *Applied Catalysis A: General*, vol. 372, no. 2, pp. 209-216, 2010.
87. C. Dong, Y. Yang, X. Hu, Y. Cho, G. Jang, Y. Ao, L. Wang, J. Shen, J.H. Park, and K. Zhang, "Self-cycled photo-Fenton-like system based on an artificial leaf with a solar-to-H₂O₂ conversion efficiency of 1.46%". *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, pp. Article ID 4982, 2022.
88. L.H. Xin, C.X. Yan, M.H. Nie, Y.M. Zhang, Y.L. Yuan, M.J. Ding, and P. Wang, "Degradation of bisphenol a by Fenton-like system using trace copper ions combined with bicarbonate in water". *China Environmental Science*, vol. 43, no. 3, pp. 1186-1196, 2023.
89. A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, and Q. Zeng, "Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1, pp. 37-43, 2011b.
90. H. Dong, X. Feng, Y. Guo, Z. Jia, X. Zhang, A. Xu, and X. Li, "Bicarbonate activated hydrogen peroxide with cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanotubes for highly efficient organic dye degradation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 630, pp. Article ID 127645, 2021.
91. A. Jawad, Y. Li, X. Lu, Z. Chen, W. Liu, and G. Yin, "Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 289, pp. 165-173, 2015.
92. X. Guo, H. Li, and S. Zhao, "Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 55, pp. 90-100, 2015.
93. T.-J. Jiang, C. Xie, H.-D. Peng, B. Lei, Q.-Q. Chen, G. Li, and C.-W. Luo, "Oxygen doped graphitic carbon nitride nanosheets for the degradation of organic pollutants by activating hydrogen peroxide in the presence of bicarbonate in the dark". *RSC Advances*, vol. 11, no. 1, pp. 296-306, 2021.
94. E. Oguz and B. Keskinler, "Removal of colour and COD from synthetic textile wastewaters using O₃, PAC, H₂O₂ and HCO₃⁻". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 2-3, pp. 753-760, 2008.
95. Y. Li, L. Guo, D. Huang, A. Jawad, Z. Chen, J. Yang, W. Liu, Y. Shen, M. Wang, and G. Yin, "Support-dependent active species formation for CuO catalysts: Leading to efficient pollutant degradation in alkaline conditions". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 328, pp. 56-62, 2017.
96. A. Jawad, Y. Li, L. Guo, A. Khan, Z. Chen, J. Wang, J. Yang, W. Liu, and G. Yin, "Bimetallic synergistic degradation of chlorophenols by CuCoOx-LDH catalyst in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *RSC Advances*, vol. 6, no. 76, pp. 72643-72653, 2016.
97. X. Xu, D. Tang, J. Cai, B. Xi, Y. Zhang, L. Pi, and X. Mao, "Heterogeneous activation of peroxymonocarbonate by chalcopyrite (CuFeS₂) for efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol in simulated groundwater". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 251, pp. 273-282, 2019.
98. L. Pi, N. Yang, W. Han, W. Xiao, D. Wang, Y. Xiong, M. Zhou, H. Hou, and X. Mao, "Heterogeneous activation of peroxymonocarbonate by Co-Mn oxides for the efficient degradation of chlorophenols in the presence of a naturally occurring level of bicarbonate". *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 1297-1308, 2018.

99. Y. Li, A. Jawad, A. Khan, X. Lu, Z. Chen, W. Liu, and G. Yin, "Synergistic degradation of phenols by bimetallic CuO–Co₃O₄@ γ-Al₂O₃ catalyst in H₂O₂/HCO₃⁻ system". *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 963-970, 2016.
100. X. Liu, Q. Xia, J. Zhou, B. Li, S. Zhao, L. Chen, A. Khan, X. Li, and A. Xu, "Morphology-dependent activation of hydrogen peroxide with Cu₂O for tetracycline hydrochloride degradation in bicarbonate aqueous solution". *Journal of Environmental Sciences*, vol. 137, pp. 567-579, 2024.
101. S. Dinda, M.G. Drew, and R. Bhattacharyya, "Oxo-rhenium (V) complexes with bidentate phosphine ligands: Synthesis, crystal structure and catalytic potentiality in epoxidation of olefins using hydrogen peroxide activated bicarbonate as oxidant". *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 5, pp. 720-724, 2009.
102. R. Karcz, B.D. Napruszewska, A. Michalik, J. Kryściak-Czerwenka, D. Duraczyńska, and E.M. Serwicka, "Fine crystalline Mg-Al hydrotalcites as catalysts for baeyer-villiger oxidation of cyclohexanone with H₂O₂". *Catalysts*, vol. 11, no. 12, pp. Article ID 1493, 2021.
103. L. Duan, Y. Chen, K. Zhang, H. Luo, J. Huang, and A. Xu, "Catalytic degradation of acid orange 7 with hydrogen peroxide using Co_xO_y-N/GAC catalysts in a bicarbonate aqueous solution". *RSC Advances*, vol. 5, no. 102, pp. 84303-84310, 2015.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización del catalizador (Co/Al-PILC)

Los minerales arcillosos, particularmente las bentonitas, son estructuras laminares que pueden ser modificadas vía pilarización para ser empleadas como soportes de fases activas, dado su compatibilidad con el medio ambiente, bajo costo y posibilidad de utilización en reacciones de oxidación.

En el presente capítulo se realiza una breve revisión de los aspectos fundamentales relacionados con la estructura y propiedades de los minerales de arcilla. Así mismo, se describe el método de síntesis de la solución pilarizante de aluminio y su intercalación en la arcilla, y la posterior impregnación con cobalto. La bentonita utilizada en este trabajo fue obtenida de una mina con explotación comercial, ubicada en el municipio de Armero-Guayabal en el departamento de Tolima – Colombia.

El análisis de arcilla después de la modificación vía pilarización e impregnación con cobalto fue realizado mediante las técnicas FT-IR, FRX, DRX, XPS y adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Los resultados de la caracterización corroboran la modificación química, estructural y textural de la arcilla tras la pilarización, características prometedoras para la obtención de catalizadores con aplicación en procesos de oxidación basados en la activación de H_2O_2 con $NaHCO_3$.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización del catalizador (Co/Al-PILC)

Las arcillas pilarizadas (PILCs por sus siglas en inglés, Pillared Inter Layered Clays) han sido consideradas soportes potenciales de fases activas en procesos catalíticos, debido a su elevada área superficial, resistencia térmica (hasta 400 °C) y estructura micro y mesoporosa [1-4].

Un estudio bibliométrico sobre las tendencias de investigación de PILCs como catalizadores en procesos ambientales reporta que las fases activas más utilizadas han sido Fe (25.8%), Ti (12.0%), Zr (9.6%), Cu (8.5%), Co (6.8%), Ce (6.1%), Cr (5.5%), Ni (4.4%) y Mn (3.6%). Otros metales como V, Pt, Mo, Cd, Rh, Cs, Zn, Au han sido empleados en menor proporción [5].

En particular, las arcillas modificadas con sistemas mixtos Al-M⁺, donde M⁺ corresponde a un metal de transición con múltiples estados de oxidación, han mostrado actividad catalítica para la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas, especialmente en procesos de oxidación avanzados (POxAs) basados en peróxido de hidrógeno (H₂O₂), también conocidos como CWPO por sus siglas en inglés Catalytic Wet Peroxide Oxidation [5-7].

Específicamente para el POxAs basados en la activación del H₂O₂ con NaHCO₃ (sistema BAP), se ha encontrado que la adición de iones metálicos como Cu²⁺, Mn²⁺ y Co²⁺ mejoran la tasa de degradación de los contaminantes [8], siendo la fase activa Co²⁺ la que ha mostrado mejores resultados en la oxidación [9-11].

Respaldados en el conocimiento y experiencia del grupo de investigación Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos - PQCB - de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, sobre la síntesis de materiales laminares tipo arcillas pilarizadas y la posibilidad de realizar la impregnación con cobalto, se sintetizó el material Co/Al-PILC para ser utilizado como catalizador en el tratamiento del agua residual industrial proveniente del teñido con negro ácido 194 (NA-194) mediante el sistema BAP.

La arcilla empleada para la síntesis de la arcilla pilarizada se obtuvo de un depósito ubicado en Armero-Guayabal (Tolima), explotado por la empresa Gea Minerales S.A.S., cuya caracterización mineralógica y fisicoquímica fue realizada previamente por Macías-Quiroga et al., (2018). Las mediciones por difracción de rayos X (DRX) y el análisis mineralógico indicaron la presencia de esmectita como principal componente (48.0%), y otros minerales como cuarzo (21.0%), plagioclasa (11.0%), feldespato (9.0%), sillimanita (7.0%) e illita (4.0%) [12].

Mediante análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se estableció que la fracción arcillosa de la arcilla de Armero-Guayabal presentó composiciones de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ del 62.97, 20.88, y 5.80% respectivamente [12]. La relación másica SiO₂/Al₂O₃ fue de 3.02, acorde a lo reportado por Camacho et al., (2004), quienes encontraron relaciones en el rango de 2.70-3.93 para las

esmectitas del norte del Tolima [13]. A partir de la relación de óxidos de $\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ vs Al_2O_3 y empleando el diagrama propuesto por Sivrikaya et al., (2017) se estableció que el mineral esmectítico corresponde específicamente a una montmorillonita [14].

La Tabla 2.1 resume algunas características fisicoquímicas de la bentonita. En general, el material presenta características apropiadas para la modificación vía pilarización y su posterior uso como catalizador [3, 4, 15].

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas de la bentonita de partida [16].

Parámetro	Técnica	Unidades	Resultado
Área superficial específica	Sortometría de N_2 a 77 K	m^2/g	45.10
Capacidad de intercambio catiónico	Análisis micro-Kjeldahl (CIC). Nitrógeno amoniacal	meq/100 g	43.02
Espaciado basal d_{001}	Difracción de rayos X	nm	1.50
Capacidad de hinchamiento	Índice de Foster	mL/2 g	7.00

2.1 Marco teórico

La arcilla se ha definido como un material natural proveniente de suelos y sedimentos, compuesto principalmente de minerales de grano fino, que presenta comportamiento plástico bajo contenidos apropiados de agua y se endurece después de ser secado o calcinado [17, 18]. La definición de “granos finos” depende de la rama de conocimiento en que se estudie, sin embargo, se ha aceptado como un tamaño estándar las partículas de diámetro inferior a $2 \mu\text{m}$ [14].

Desde el punto de vista mineralógico, el material arcilloso (tamaño de partícula $< 2 \mu\text{m}$) agrupa filosilicatos o “minerales arcillosos”, y con frecuencia, otros minerales conocidos como “minerales asociados” que no imparten plasticidad y pueden ser óxidos e hidróxidos de Fe y Al, así como cuarzo, feldespatos y carbonatos [19, 20]. Otro tipo de materiales amorfos o no cristalinos, incluyendo materia orgánica referenciados como “fases asociadas”, también forman parte de la composición de la arcilla y pueden o no impartir plasticidad [17].

Los minerales arcillosos químicamente se describen como aluminosilicatos, compuestos por una serie de capas tetraédricas de silicio (SiO_4) y octaédricas de aluminio (AlO_6) [19], como se presenta en la Figura 2.1, aunque en menor medida, también pueden ser una combinación de silicatos de hierro y magnesio [21, 22].

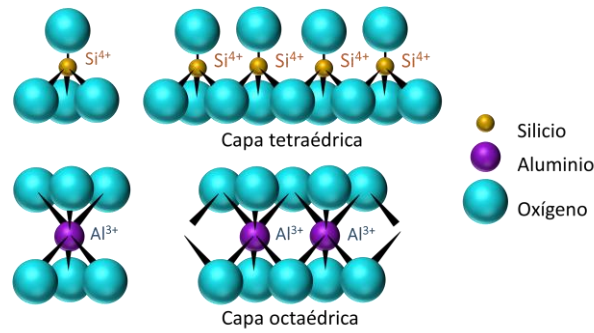


Figura 2.1. Capas tetraédricas de Si y octaédricas de Al. Adaptado de Barakan et al., (2021) [15].

La unión entre las capas originada por enlaces de hidrógeno o enlaces covalentes, hace que los oxígenos de los vértices en común se compartan dando lugar a la formación de láminas [19], y de acuerdo al número y disposición de las capas tetraédricas y octaédricas, se pueden encontrar configuraciones bilaminares, trilaminares y tetralaminares [23].

Las estructuras bilaminares están constituidas por una capa tetraédrica (T) y una octaédrica (O), designadas como TO, por lo que también se denominan láminas 1:1, cuyo espesor es de aproximadamente 0.7 nm. La configuración trilaminar hace referencia a láminas TOT o 2:1 con un espesor aproximado de 1 nm, y las tetralaminares pueden ser 2:2 (TOOT) o 2:1:1 (TOTO) y de espesor superior a 1 nm (1.40 – 1.45 nm) [19, 24]. En la Figura 2.2 se presentan los tipos de estructuras.

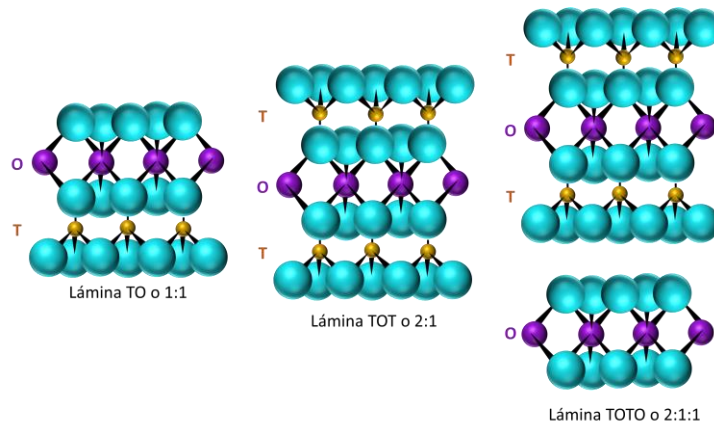


Figura 2.2. Estructuras laminares 1:1, 2:1, 2:1:1. Adaptado de Barakan et al., (2021) [15].

Las arcillas están conformadas por la unión de láminas que forman redes cristalinas [19]. Entre las láminas se conserva una distancia o espacio interlaminares ocupado con cationes, cationes hidratados o grupos hidroxilo, que compensan las cargas debido a sustituciones isomórficas [25-27]. Este fenómeno es responsable de las diferencias en las propiedades físicas y químicas de los diferentes tipos de arcillas [19].

La mayoría de los minerales arcillosos presentan una carga superficial neta negativa [17, 24], bien sea por sustituciones isomorfas de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} en las capas tetraédricas, o por sustituciones del Al^{3+} por iones Fe^{2+} y Mg^{2+} en la capa octaédrica [19, 21]. Si los cationes metálicos de la capa octaédrica son trivalentes, sólo 2/3 de las posiciones octaédricas posibles pueden llenarse con cationes metálicos para compensar la carga total y la lámina se denomina dioctaédrica, por el contrario, si los cationes metálicos son mono o divalentes, las tres posiciones se llenan con cationes metálicos y la estructura se denomina trioctaédrica [21].

Las atracciones electrostáticas catión-lámina son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, posibilitando la entrada de moléculas de agua y otras moléculas polares que promueven el hinchamiento y la separación de los filosilicatos [27]. Normalmente, las láminas presentan una dirección de exfoliación paralela, sin embargo, en algunos casos, se pueden llegar a disociar completamente unas láminas de otras [19, 26].

El espesor de la lámina más el espacio interlaminar es denominado espaciado basal (d_{001}), y varía en general con la energía de hidratación del catión interlaminar, la carga de la lámina y la cantidad de agua disponible [22, 26, 27].

Por simplicidad, y como se muestra en la Figura 2.3, la unión de láminas da lugar a la formación de partículas y varias partículas se agrupan para formar agregados. La disposición de las partículas y agregados da como resultado la creación de poros de diferentes tamaños [17]. Cabe resaltar que las arcillas naturales no poseen porosidad permanente, es decir, los minerales de arcilla se hinchan por hidratación, pero durante la deshidratación, sus capas comienzan a colapsar y los poros no son accesibles [28].

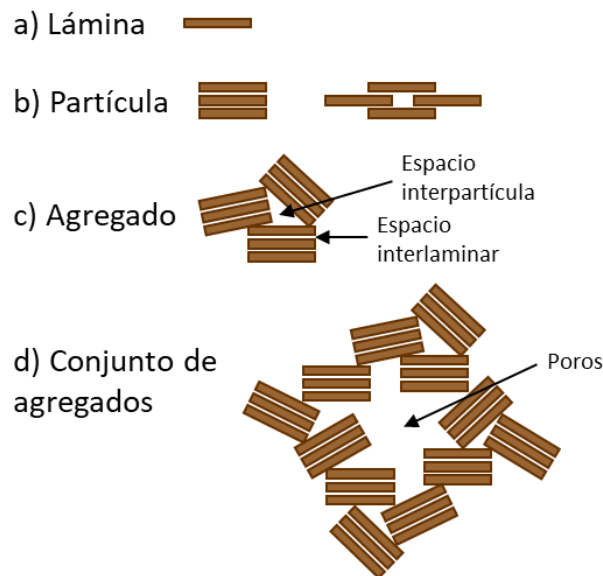


Figura 2.3. Diagrama de: a) una lámina de un mineral arcilloso, b) una partícula, c) un agregado con espacio interpartícula, d) conjunto de agregados. Tomado de Bergaya et al., (2006) [17].

La comprensión de las características de la arcilla, como su composición química, estructura, carga superficial y tipo de iones intercambiables reviste gran importancia [17, 22], sobre todo, por la influencia de estas propiedades en las aplicaciones del material [15].

En la [Tabla 2.2](#) se presentan los cinco grupos principales de minerales arcillosos (caolinita, illita, vermiculita, esmectita, clorita) [15, 29] con algunas de sus generalidades, incluyendo: (1) tipo de estructura laminar, (2) área superficial específica, (3) capacidad de intercambio de cationes (CIC), (4) espaciado basal (d_{001}), (5) cationes interlaminares comunes y (6) capacidad de retención de agua o hinchamiento.

Tabla 2.2. Generalidades de los principales grupos de minerales arcillosos [19, 21, 30, 31].

Filosilicato	Estructura laminar	Superficie [m ² /g]	CIC [meq/100 g]	d_{001} [nm]	Catión interlaminar	Propiedad
Caolinita	1:1	15	1-10	0.7 – 1	-	No expansiva
Illita	2:1	30	10-40	1	K ⁺ (80%), H ₂ O	No expansiva
Vermiculita	2:1	600-750	120-200	1 – 1.5	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , H ₂ O	Poco expansiva
Esmectita	2:1	800	80-150	1 – 2	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , H ₂ O	Muy expansiva
Clorita	2:1:1	15	<10	1.4	Capa de hidróxidos	No expansiva

Entre los muchos tipos de minerales arcillosos, las esmectitas poseen propiedades de adsorción, expansión y contracción, así como alta área superficial específica y elevada capacidad de hinchamiento [3, 4, 15], que las hacen adecuadas en una variedad de aplicaciones industriales, agrícolas y medioambientales (síntesis de catalizadores, remediación de suelos y aguas para absorber y eliminar contaminantes como metales pesados y compuestos orgánicos) [6].

La capacidad de expansión de las arcillas varía principalmente por las sustituciones isomórficas de las capas [19, 26]. En la caolinita, la falta de espacio interlaminar se debe a que las sustituciones isomórficas promueven una estructura cristalina altamente ordenada que resulta en una estructura compacta y sin la capacidad de retener cationes intercambiables [19, 32]. Por ello, son empleadas en la fabricación de cerámica y productos de porcelana. La illita y clorita presentan estructuras ordenadas, sin embargo, el tamaño y la carga de los iones sustituyentes afectan la atracción y repulsión entre las láminas, dificultando la expansión [19].

Las láminas de vermiculita se expanden principalmente en una dirección lateral, en lugar de una dirección basal como lo hacen las esmectitas, por lo cual no tienen una capacidad de expansión tan alta, lo que las hace útiles en aplicaciones de aislamiento térmico y acondicionamiento de suelos, donde la expansión es deseable, pero no tanto como en las esmectitas [33].

2.1.1 Modificación de esmectitas para catálisis heterogénea

La falta de porosidad permanente de las arcillas es su principal desventaja en el campo de la catálisis [5]. El aumento en el área superficial proporciona más sitios activos con mayor acceso para las reacciones químicas y a su vez facilita la difusión de los productos [34].

Desde hace varias décadas se ha explorado la modificación de los minerales arcillosos como alternativa para la generación de materiales con potencial aplicación, ya sea como catalizadores o soportes de catalizadores, debido a su bajo costo y abundancia [35].

Las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las esmectitas, principalmente la alta capacidad de intercambio catiónico e hinchamiento [5, 22], permiten una gama de posibilidades para modificaciones estructurales, texturales y químicas [35], mediante las cuales se logra mejorar el volumen de los poros, el área superficial específica y el número de sitios ácidos superficiales [15].

La clasificación de las esmectitas se basa en la estructura de las láminas, tal como se muestra en la Figura 2.4. Dentro de las esmectitas dioctaédricas se encuentran la montmorillonita, beidelita, nontronita y volkonskoita, y en las trioctaédricas se hallan la hectorita, saponita y sauconita [15, 19, 21].

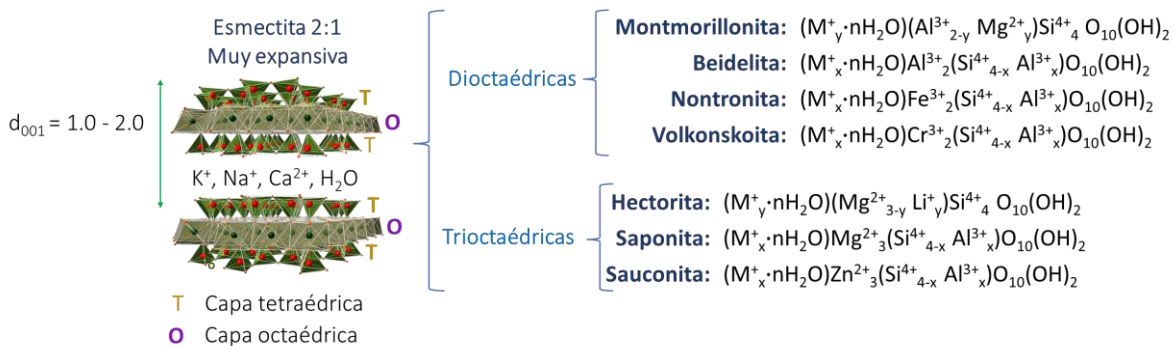


Figura 2.4. Clasificación de las esmectitas. Adaptado de Brigatti et al., (2013) [19].

Las esmectitas más comunes y abundantes son las montmorillonitas [6], por tanto son las de mayor aplicación para procesos catalíticos [5], y se pueden distinguir las cálcicas de las sódicas con base a los cationes intercambiables [6].

Para aplicaciones industriales y comerciales, el término bentonita se utiliza para hacer referencia a la montmorillonita. Si bien es más frecuente encontrar en la naturaleza montmorillonita cálcica [6], la bentonita sódica presenta mejores características de viscosidad, dispersabilidad, capacidad de hinchamiento y tixotropía [31], lo que puede producir altos grados de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales [22, 26], convirtiéndolas en los materiales más usados como adsorbentes [15] y soportes catalíticos [3, 4, 27].

Los métodos convencionales para la modificación de las arcillas han sido los tratamientos térmicos, mecánicos y/o ácidos, así como los métodos químicos que emplean agentes tensoactivos y especies poliméricas inorgánicas de gran tamaño (formación de pilares) [15, 22, 24].

La pilarización es una de las técnicas más aplicadas para la modificación de montmorillonitas [27, 36] y consiste en el intercambio de los cationes del espacio interlaminar por cationes (especies pilarizantes), que tras un proceso de calcinación permiten introducir pilares rígidos entre las láminas para mantener su distancia (retención de la porosidad) y evitar el colapso durante la hidratación y deshidratación [28, 34, 36]. Las arcillas modificadas vía pilarización presentan una mayor área superficial específica, volumen de poro, estabilidad térmica y mecánica que las arcillas naturales [2, 36]. El proceso de hidratación-deshidratación en una arcilla antes y después de la pilarización se representa esquemáticamente en la Figura 2.5.

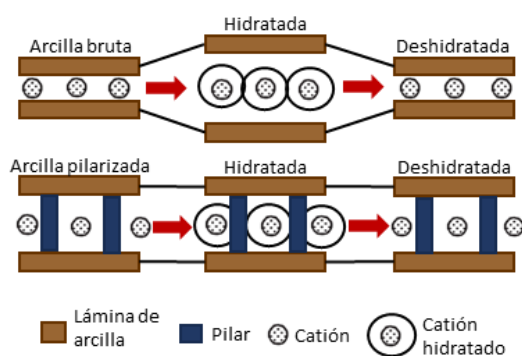


Figura 2.5. Comportamiento de hidratación-deshidratación de una arcilla natural y una arcilla pilarizada. Tomado de Cool et al., (1998) [34].

Como especies pilarizantes se han empleado compuestos que presentan alta carga positiva y que son solubles en agua, algunos ejemplos comunes incluyen: (1) polímeros orgánicos, (2) polímeros organometálicos, (3) polihidroxidaciones metálicos (Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) y (4) polihidroxidaciones metálicos mixtos [6, 32]. La elección depende en gran medida de la aplicación específica y las propiedades requeridas de la arcilla modificada. Los factores que influyen en la selección varían desde la capacidad de expansión de la arcilla y la estabilidad térmica requerida hasta las interacciones químicas deseadas [6]. Por ejemplo, los polímeros orgánicos y organometálicos no son estables térmicamente y se utilizan en procesos de adsorción, donde se busca una interacción específica entre las moléculas orgánicas y las arcillas a temperatura ambiente [34].

Las especies pilarizantes más estudiadas han sido los polímeros inorgánicos de cationes metálicos de aluminio y hierro, formados por la hidrólisis controlada de los óxidos metálicos o sus sales, debido a su capacidad para formar especies poliméricas inorgánicas voluminosos y estables [5, 28]. Para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades catalíticas [32] se ha incluido un segundo catión metálico mediante hidrólisis conjunta de las sales metálicas (Al/La, Al/Fe, Fe/Cr, Fe/Zr, Al/Cr), siendo la especie $\text{Al}^{3+} - \text{M}^+$ la más estudiada en la formación de pilares mixtos [6, 7].

2.1.2 Síntesis de Al-PILCs

El procedimiento general de síntesis de PILCs consta de cuatro etapas [15, 34]: (1) purificación y homoionización de la arcilla, (2) síntesis de la solución pilarizante de los polihidroxidaciones, (3) intercalación de la arcilla y (4) tratamiento térmico.

La purificación y homoionización permite la eliminación de impurezas y garantiza un material homogéneo, cuyas características son esenciales para mejorar la eficiencia de la pilarización [37].

El proceso de intercambio iónico con sales disueltas en agua ha sido aceptado sobre otros procesos como el tratamiento ácido para la homoionización del mineral arcilloso. El cloruro de sodio (NaCl) es la sal de mayor uso para el proceso de intercambio, dado que los Na^+ presentan una elevada capacidad de hidratación y mantiene una presión de hinchamiento incluso a largas distancias entre láminas. Los iones Ca^{2+} tienen menor capacidad de hidratación y la presión de hinchamiento disminuye rápidamente con la separación entre las láminas [22, 26].

Para la síntesis del agente pilarizante se sintetizan soluciones de polihidroxidaciones y estas se someten a intercambio catiónico con la arcilla [32]. Aunque se han propuesto diferentes métodos para preparar la solución pilarizante de aluminio [34], la técnica de mayor estudio y aplicación a escala de laboratorio es la hidrólisis de sales de Al^{3+} (normalmente AlCl_3) con NaOH [32, 34]. La reacción de hidrólisis produce especies poliméricas de hidróxidos de aluminio que luego pueden intercambiarse con los cationes Na^+ presentes en el espacio interlamina de la arcilla. Para la síntesis de la solución pilarizante se controlan parámetros como la concentración de aluminio, relación molar de hidrólisis ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$), temperatura y el tiempo de envejecimiento [32].

Varias especies pueden estar presentes en la solución pilarizante, entre ellas: monómeros [$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_{\text{aq}}$], dímero [$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$], trímero [$(\text{Al}_3(\text{OH})_4)^{5+}$] y/o formas poliméricas superiores [15, 32, 34, 38, 39]. El oligómero [$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$] (conocido como Al_{13} o Al_{13}^{7+}) [38], es el compuesto más estudiado en la síntesis de soluciones pilarizantes de aluminio [36]. El polihidroxidación Al_{13} es una molécula tipo Keggin con una unidad tetraédrica central (AlO_4) rodeada por doce unidades octaédricas de AlO_6 [15, 34].

Posterior a la preparación del agente pilarizante, se realiza la intercalación con la arcilla, permitiendo que las especies pilarizantes se introduzcan en el espacio interlamina. Para que el intercambio tenga lugar, debe garantizarse que los cationes de compensación se encuentren hidratados [34, 40].

Para la formación de los pilares estables de aluminio, la arcilla se expone a un tratamiento térmico de calcinación, permitiendo que las especies intercambiadas se conviertan en óxidos rígidos y estables unidos a las láminas de arcilla [34, 36, 40]. El mecanismo de unión de los pilares en el espacio interlamina del mineral arcilloso no se conoce bien [15], pero en general, se ha aceptado que los materiales rígidos reticulados se obtienen mediante la unión del oxígeno de los pilares y

los cationes de la lámina octaédrica tras la calcinación [36]. La temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento tienen efecto sobre las propiedades de las PILCs [15].

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada - IUPAC, para que el proceso de pilarización sea exitoso deben cumplirse los siguientes criterios [32, 41]: (1) La intercalación de las especies inorgánicas en el mineral arcilloso debe originar un incremento del espaciado basal, (2) después del calentamiento a elevada temperatura, el espaciado basal decrece ligeramente, pero las láminas no pueden colapsar, y (3) la introducción de pilares en el mineral debe generar porosidad. En la Figura 2.6 se representa esquemáticamente el proceso de pilarización.



Figura 2.6. Representación de la síntesis de una arcilla pilarizada con aluminio. Adaptado de Gil et al., (2000) [36].

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica empleada para establecer los cambios en las propiedades estructurales de los minerales arcillosos durante la modificación vía pilarización [5].

Cuando un haz de rayos X incide en una muestra de interés y se dispersa por los átomos de la muestra, se generan patrones de difracción en los que se pueden observar varias señales de diferente intensidad únicas para cada material. La ubicación de las señales en el patrón de difracción está relacionada con la distancia entre los planos atómicos en la estructura cristalina de la muestra. La Ley de Bragg (Ecuación 2.1) se utiliza para calcular esta distancia a partir del ángulo de difracción y la longitud de onda de los rayos X incidentes [42]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde λ = longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada en el experimento de difracción, d = espaciado entre los planos de red difraccional y θ = ángulo de difracción medido.

En el caso de las bentonitas, por ejemplo, se pueden distinguir diferentes señales que indican la presencia de esmectita, cuarzo, feldespato, silimanita, cristobalita e ilita [12]. Puesto que la esmectita es el mineral que se emplea en los procesos de pilarización, su ubicación en el patrón de difracción se identifica como la señal característica (d_{001}), y en general, las variaciones en la

ubicación e intensidad de dicha señal se utilizan para describir los cambios estructurales en el material.

Después de la modificación por pilarización, se han identificado cuatro tipos de estructuras mediante DRX [43, 44]:

- 1) **Estructura separada por fases:** el polímero no puede intercalarse entre las láminas del aluminosilicato y en consecuencia cada fase queda independiente. No se presentan cambios en la señal característica (d_{001}) antes y después de la pilarización, por lo que se puede considerar que el material no fue modificado. [43].
- 2) **Estructura pilarizada con orden:** la intercalación de las especies poliméricas ocurre entre las láminas de forma ordenada, generando un aumento en el espacio interlamilar (Figura 2.6), que se refleja en el desplazamiento de las señales de difracción hacia valores más bajos y con una intensidad definida [43]. En la mayoría de Al-PILCs se han obtenido este tipo de estructuras, con espaciado basal de 17-19 Å [16, 18, 41].
- 3) **Estructura pilarizada con desorden:** la orientación de las especies poliméricas entre las capas es aleatoria y la distribución de los polímeros de aluminio no es homogénea (Figura 2.7a), provocando diferentes espacios interplanares de la reflexión d_{001} , que dan lugar a señales más amplias y de menor intensidad [28, 44, 45].
- 4) **Estructura delaminada:** la irregularidad en la intercalación genera una estructura desordenada, con delaminación de la arcilla, lo que crea una estructura conocida como castillo de naipes tras la calcinación (Figura 2.7b). El patrón de difracción es similar al de la estructura exfoliada [28, 44, 46].

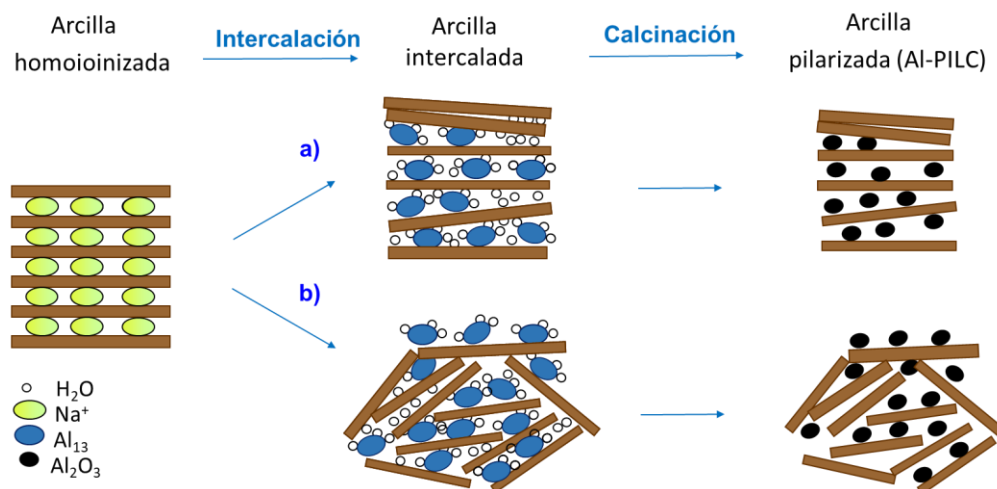


Figura 2.7. Modelos de Interacción de láminas en las arcillas pilarizadas: a) Estructura pilarizada con desorden, b) estructura pilarizada con desorden (delaminada). Adaptado de Tepmatee et al., (2013) [44].

2.1.3 Impregnación de Al-PILCs con cobalto

La incorporación de cobalto en una arcilla pilarizada fue realizada por [Macías-Quiroga \(2021\)](#) mediante dos métodos. La impregnación del Co por la técnica de humedad incipiente en la muestra de Al-PILC fue más eficiente en términos de incorporación del cobalto en comparación con la pilarización mixta con solución oligomérica de ambos metales [16].

La impregnación por humedad incipiente se basa en el empleo de sales precursoras del metal diluidas en la mínima cantidad de solución para llenar el volumen de los poros del soporte. Los precursores habituales incluyen sales metálicas inorgánicas (sulfatos, carbonatos, cloruros y nitratos) o complejos metálicos orgánicos (acetilacetatos), y puesto que la mayoría de los precursores son altamente solubles en agua, este ha sido el disolvente más utilizado [47].

Las etapas en el proceso de impregnación han sido descritas por [Che et al., \(1989\)](#) de la siguiente manera [48]: (1) transferencia de la sal precursora a la superficie externa del soporte, (2) difusión por capilaridad de la sal a través de los poros del soporte, (3) disociación de la sal metálica en los cationes y aniones solvatados individuales y su distribución en la superficie del soporte tras el secado de la muestra a temperaturas de 100 °C, (4) descomposición de la sal precursora por calcinación, dando lugar a la formación de óxidos metálicos y posibles enlaces químicos entre el óxido precursor y el soporte por deshidroxilación.

2.2 Metodología

2.2.1 Síntesis del soporte catalítico

Para la síntesis de la arcilla pilarizada con aluminio (Al-PILC) se utilizó la metodología propuesta por [Cool et al., \(1998\)](#) [34] y posteriormente se impregnó la fase activa (Co^{2+}) sobre el soporte [1]. El esquema general se presenta en la [Figura 2.8](#) y cada uno de los pasos se detalla a continuación.

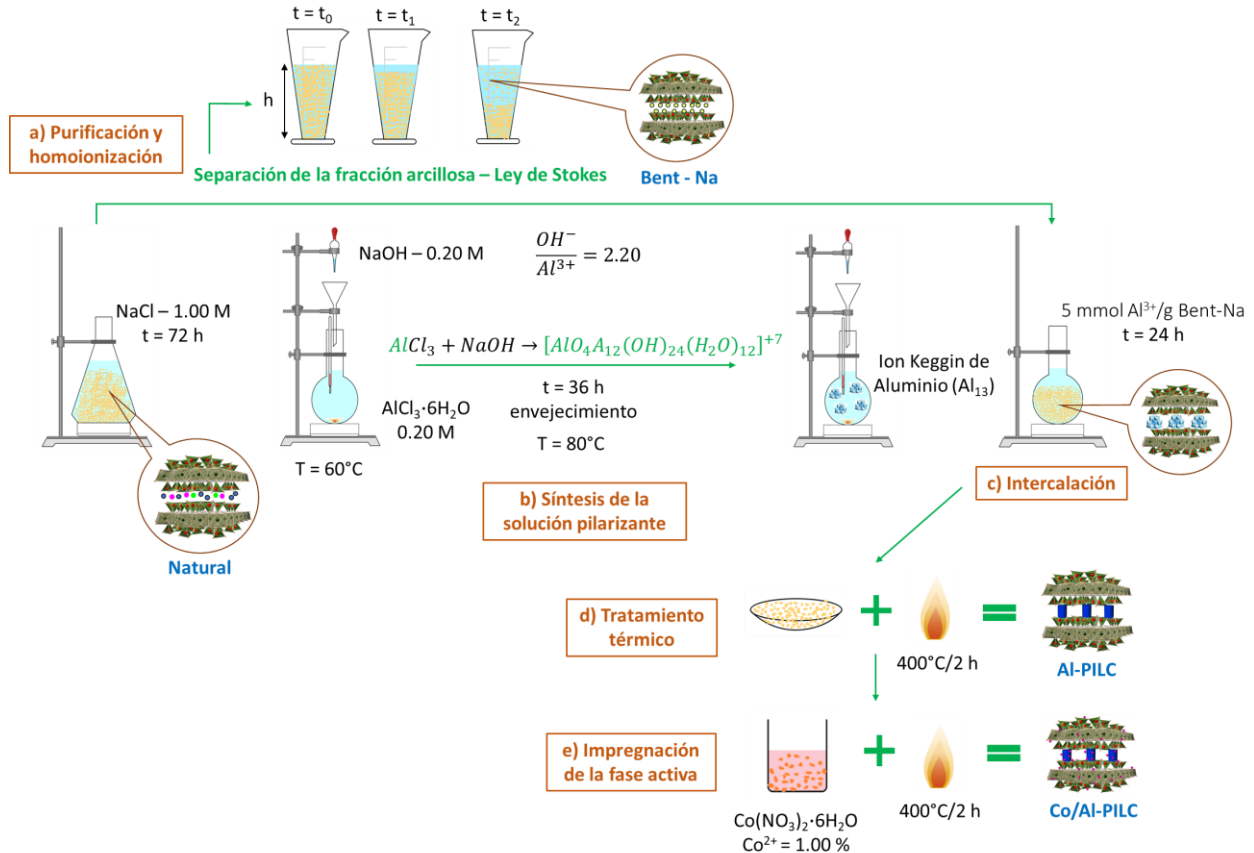


Figura 2.8. Esquema experimental para la síntesis del soporte catalítico. Adaptado de Macias – Quiroga, (2021) y Marín – González, (2021) [16, 41].

a) Purificación y homoionización de la arcilla tipo bentonita

Puesto que los cationes de sodio son responsables de la mayor capacidad de hinchamiento de la esmectita [22, 26], se realizaron tres intercambios con soluciones de NaCl al 1.0 M durante 72 horas. Posteriormente, por sedimentación gravimétrica y siguiendo la ley de Stokes (Ecuación 2.2) [49] se separó la fracción arcillosa.

Aunque por definición la fracción arcillosa corresponde a tamaños de partícula menores a 2 μm [14], algunos autores han reportado que las fracciones menores a 50 μm presentan una buena actividad catalítica [37]. De esta forma, la Ecuación 2.2 se empleó para determinar el tiempo necesario para obtener partículas con tamaño menor a 50 μm .

$$v = \frac{gd^2(\rho_p - \rho_m)}{18\mu} \tag{Ecuación 2.2}$$

donde: v = Velocidad [altura (20 cm)/tiempo (80 s)], g = Gravedad ($9.8 m/s^2$), d = Diámetro de la partícula ($< 50 \mu m$), ρ_p = Densidad de la partícula ($2600 kg/m^3$), ρ_m = Densidad del fluido ($999 kg/m^3$), μ = Viscosidad del fluido ($1 \times 10^{-3} kg/ms$ a $20^\circ C$).

La bentonita homoionizada se lavó repetidamente, separando la arcilla por centrifugación hasta alcanzar una conductividad menor a $20 \mu\text{S}/\text{cm}$, con el objetivo de eliminar los iones cloruro [37]. Finalmente, la arcilla fue secada a 60°C , molida y tamizada en malla 100 y el material resultante se etiquetó como bentonita sódica (Bent-Na).

b) Síntesis de la solución pilarizante de aluminio

La solución polimérica de aluminio se preparó mediante adición gota a gota de una solución de NaOH 0.2 M sobre una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M, manteniendo la relación de hidrólisis $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ en 2.2 [34].

Una curva de distribución de las distintas especies de aluminio frente al pH y la relación de hidrólisis $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ para una solución de AlCl_3 hidrolizada con NaOH se muestra en la Figura 2.9, donde se observa que bajo las condiciones de síntesis establecidas se garantiza la formación de la especie $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ o ion Keggin de aluminio - Al_{13} [34].

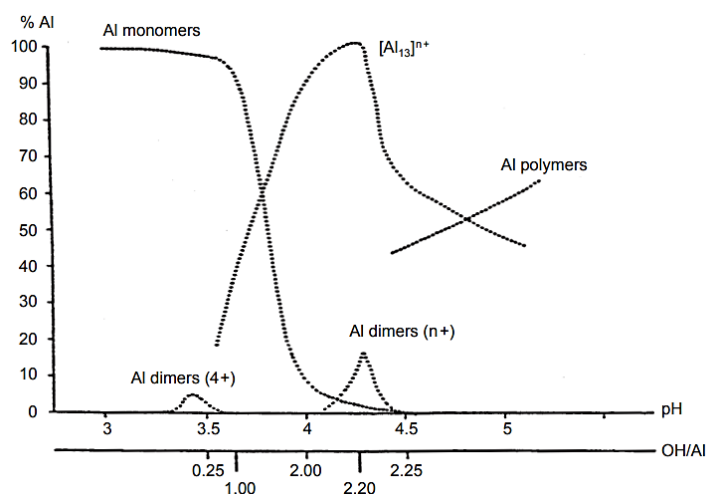


Figura 2.9. Curva de distribución de las distintas especies de aluminio presentes en la solución de AlCl_3 hidrolizada con NaOH. Tomada de Cool et al., (1998) [34].

Una vez completada la hidrólisis, la solución pilarizante se dejó en envejecimiento bajo agitación magnética a 250 rpm durante 36 h, manteniendo la temperatura en 60°C en la noche (12 horas) y a 80°C (24 horas) [1, 50, 51], condiciones bajo las cuales se garantiza la formación del complejo catiónico $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (ion Al_{13}) y otras especies de mayor tamaño como el Al_{30} [52, 53].

c) Intercalación de la bentonita con la solución pilarizante de aluminio

La bentonita sódica se dispersó en agua destilada con una relación de 20 g/L por un tiempo de 12 h para garantizar el hinchamiento de la arcilla [16]. A esta suspensión se le adicionó la solución pilarizante de aluminio, empleando una relación $\text{Al}^{3+}/\text{Bent-Na}$ de 5 mmol Al^{3+}/g [50, 51]. La mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente para favorecer el intercambio catiónico de las especies. La solución pilarizante se recuperó mediante centrifugación, y para eliminar el exceso del

agente pilarizante, la bentonita intercalada se lavó repetidamente con agua destilada/desionizada hasta que el líquido sobrenadante presentara una conductividad baja [54].

d) Tratamiento térmico de la arcilla intercalada

La arcilla intercalada se secó a 60 °C, se molió y tamizó en malla 100, posteriormente se calcinó a 400 °C durante 2 h con rampa de calentamiento de 2 °C/min para convertir las especies poliméricas de aluminio en pilares rígidos y estables de óxido de aluminio [34, 36]. Al material obtenido en este proceso se le denominó Al-PILC [55].

e) Impregnación de la fase activa Co en Al-PILC

El catalizador Co/Al-PILC se sintetizó usando Al-PILC como soporte y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora de Co. La concentración de cobalto a impregnar en la arcilla pilarizada con aluminio fue del 1.0% en masa, concentración que permite obtener un catalizador que retiene el 68% del área superficial específica del soporte (Al-PILC) [1].

La cantidad de sal necesaria para obtener un 1.0% en masa de cobalto en el catalizador se disolvió en la menor cantidad de agua necesaria para humedecer completamente la muestra de Al-PILC. Posterior a tener la suspensión homogénea, el sólido se dejó secar a temperatura ambiente por 96 h, y se calcinó a 400 °C por 2 h (rampa de calentamiento 2 °C/ min), obteniendo el catalizador Co/Al-PILC, como se presenta en la Figura 2.8.

2.2.2 Caracterización de los materiales

Mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización de materiales como espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y sortimetría de N_2 a 77 K se estudiaron las propiedades químicas, estructurales y texturales de las muestras de arcilla natural y modificada (Figura 2.10). En la Tabla 2.3 se presenta un resumen del propósito de cada técnica y los equipos utilizados.

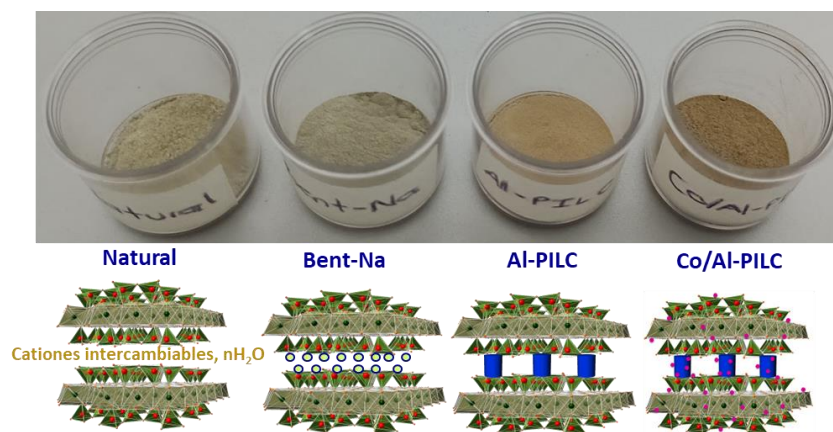


Figura 2.10. Muestras de montmorillonita natural y modificada.

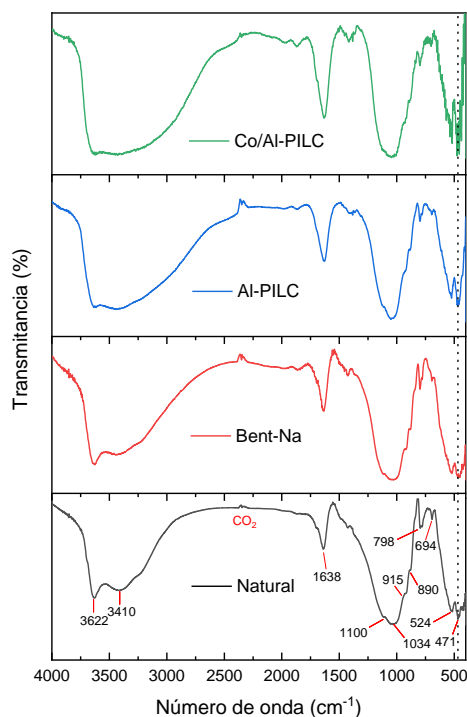
Tabla 2.3. Técnica, propósito y equipo empleado para la caracterización de los materiales.

Técnica	Propósito	Equipo
Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier	Identificar grupos funcionales y/o minerales arcillosos presentes en las muestras	Shimadzu IRTracer-100 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Procedimiento y análisis según métodos ASTM E168 y ASTM E1252 con dispersión de las muestras en KBr (200 mg KBr/0.5 mg muestra) y resolución de 2 cm^{-1} en la zona media del espectro IR (450 a 4000 cm^{-1})
Fluorescencia de rayos X	Establecer la composición química de las muestras y los cambios después de cada modificación (purificación, pilarización e impregnación)	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW- 2440 Philips, equipado con un tubo de rodio, potencia máxima de 4 kW. Método ASTM C1605-04. Las muestras se prepararon en forma de perla fundida con una relación muestra:fundente de 1:10. Como fundente se utilizó una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio. Equipo con sensibilidad de 100 ppm (0.01%) en la detección de elementos pesados metálicos
Difracción de rayos X	Determinar el espaciado basal (d_{001}) para observar cambios después de cada modificación	Difractómetro Shimadzu XRD-7000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ a 30kV (15mA). Barrido 2θ a un paso de 0.02° con velocidad de 2s. Fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$). Los análisis se realizaron sobre muestras en polvo tamizadas en malla 100
Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X	Determinar los ambientes químicos de las muestras después de cada modificación e identificar el estado de oxidación del cobalto impregnado en el soporte catalítico (Al-PILC)	Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Fisher Scientific K-Alpha+ utilizando una fuente tipo pistola de Al-K α con un tamaño de punto de $400\text{ }\mu\text{m}$ y modo de analizador CAE: Pass Energy 50.0 eV. Cada muestra se midió entre 0 y 1350 eV para la obtención de espectros de alta resolución y se tomaron intervalos de medición de espectros estrechos para la identificación de: (1) cobalto (760 – 812 eV), (2) aluminio (85-55), y (3) oxígeno – O 1s (525-544 eV)
Sortometría de N_2 a 77 K	Determinar el área superficial y otros parámetros texturales como área micro y mesoporosa, volumen de micro y mesoporos	Micromeritics ASAP 2020, con muestras previamente desgasificadas por 1 h a 90°C y 3 h a 200°C en vacío

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de las muestras de arcilla se presentan en la [Figura 2.11](#). Las bandas obtenidas se asociaron al movimiento vibratorio y frecuencia de los enlaces covalentes de los minerales arcillosos.



[Figura 2.11](#). Espectros FT-IR de la arcilla natural y modificada.

Las bandas ubicadas en las frecuencias de 3622, 1034, 915 y 890 cm^{-1} son características de esmectitas dioctaédricas con sustituciones isomórficas de Al octaédrico por Fe^{3+} , y se asocian respectivamente a vibraciones de estiramiento de grupos OH estructurales, vibraciones de estiramiento Si-O, vibraciones de deformación AlAlOH y vibraciones de deformación AlFeOH [56, 57].

En todas las muestras se identificaron vibraciones de estiramiento Si-O del mineral de cuarzo en números de onda de 1100, 798 y 694 cm^{-1} [56]. Las señales en 3410 y 1600 cm^{-1} están relacionadas con vibraciones de estiramiento del enlace O-H de moléculas de agua adsorbidas en capas intermedias y en la superficie respectivamente [57, 58]. Probablemente la disminución de la señal en 3410 cm^{-1} después de las modificaciones, esté asociada con los procesos de secado y calcinación de las muestras [59].

Las bandas en 524 y 471 cm^{-1} se originan por la vibración de flexión de Si-O y de estiramiento de Al-O, respectivamente [56, 59]. La intensidad de estiramiento de Al-O aumentó con la pilarización

del material y se conservó después de la impregnación con cobalto, resultado similar al obtenido por Ravari et al., (2020) para Cu/Al-PILCs [59].

Las señales entre 2500-2250 sugieren trazas de CO₂ adsorbidas por las muestras al estar en contacto con el aire [60]. En general los resultados son consistentes con otros análisis FT-IR reportados para bentonitas del Valle del Cauca y del Tolima en el rango medio del infrarrojo (450 a 4000 cm⁻¹) [12, 60, 61].

2.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Las arcillas se componen principalmente de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y pequeñas cantidades de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos como Na₂O, K₂O, CaO y MgO [28]. En la Tabla 2.4 se resumen los resultados de la composición química de la arcilla natural y modificada. La homoionización de la arcilla aumentó el contenido de sodio respecto a la arcilla natural, y posteriormente con la pilarización (Al-PILC) y el intercambio catiónico de los iones Na⁺ por Al₁₃⁷⁺, este valor se redujo. La disminución en la concentración de sodio (expresado como Na₂O) estuvo acompañada de un aumento en el contenido de óxidos de aluminio, lo que confirma la incorporación de las especies poliméricas de aluminio y la modificación química de la bentonita. La disminución en la relación Si/Al en la arcilla modificada Al-PILC respecto a la arcilla de partida verifica la incorporación de aluminio en la composición del material, puesto que el contenido de óxido de silicio es constante en los materiales.

Adicionalmente, en el arcilla modificada y luego impregnada con cobalto se verificó la incorporación de este metal con una concentración másica del 0.97%, valor ligeramente inferior a la concentración teórica utilizada en la síntesis (1.00%).

Tabla 2.4. Análisis químico de la montmorillonita natural y modificada.

Muestra	Composición química (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Co
Arcilla natural	62.97	20.88	2.66	5.80	3.29	2.87	1.93	1.01	0.08	ND
Bent-Na	63.54	21.17	2.65	6.88	2.18	3.48	1.87	1.83	0.11	ND
Al-PILC	59.52	27.89	1.88	6.34	1.21	3.00	1.71	0.37	0.09	ND
Co(1%)/Al-PILC	57.49	27.13	1.87	6.17	1.17	2.93	1.67	0.36	0.09	0.97

ND: No detectado.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2.12 se presentan los patrones DRX de la bentonita de partida (natural y homoionizada) y las muestras de arcilla pilarizada (Al-PILC, soporte) e impregnadas con cobalto (Co/Al-PILC, catalizador).

Al comparar los patrones de difracción de rayos X de la bentonita sódica (Bent-Na) respecto al de la arcilla natural, se puede corroborar que después del proceso de purificación y homoionización disminuyó el contenido de impurezas, asociadas principalmente a cuarzo, feldespato plagioclasa, sillimanita, cristobalita e ilita [1, 60]. Sin embargo, la señal d_{001} para la arcilla natural y la arcilla homoionizada se mantuvo en un ángulo 2θ de 5.84° .

La señal característica de la Bent-Na corresponde a un espaciado basal de 15.1 \AA . Al modificar la bentonita sódica con la solución pilarizante, la reflexión d_{001} típica de la montmorillonita desapareció, y el difractograma es similar al de una arcilla delaminada, en donde la intercalación de las especies poliméricas de aluminio generó un desorden en los tactoides de la arcilla [28, 44]. Dado que mediante el análisis de FRX se verificó la modificación química de la bentonita con las especies poliméricas de aluminio, el patrón de difracción del material denominado Al-PILC corresponde al de una arcilla pilarizada-delaminada [45]. El material Co/Al-PILC conservó la estructura del soporte Al-PILC, y presentó un patrón de difracción similar.

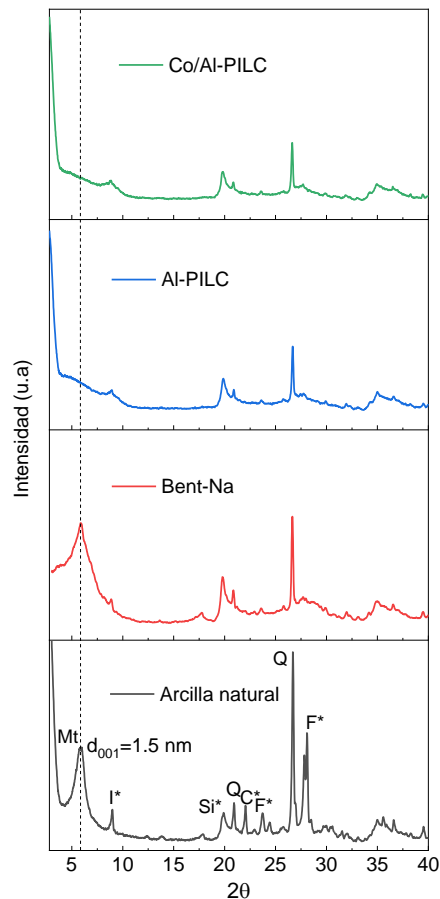
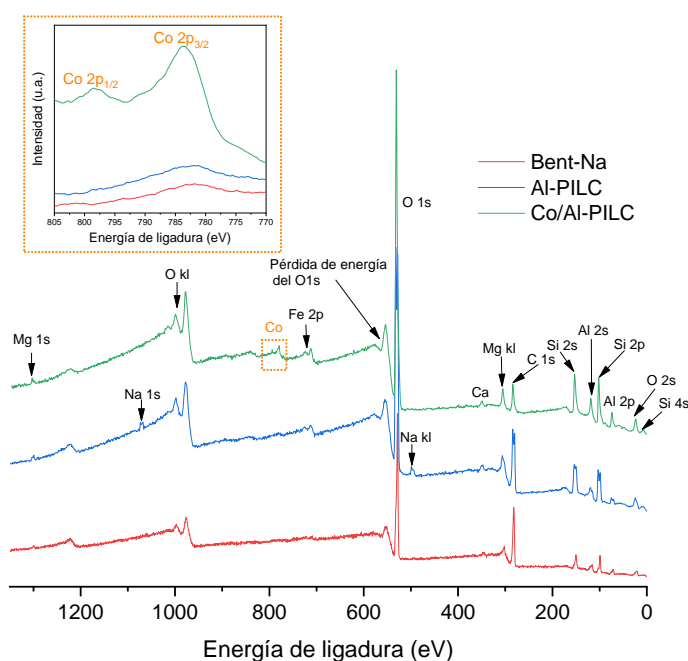


Figura 2.12. Difracción de rayos X de la arcilla de partida y modificada.

Mt: montmorillonita, I*: ilita, Si*: sillimanita, Q: cuarzo, C*: cristobalita, F*: feldespato plagioclasa.

2.3.4 Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

En la [Figura 2.13](#) se presentan los espectros XPS de alta resolución medidos entre 0 y 1350 eV para la arcilla homoionizada (Bent-Na), pilarizada (Al-PILC) e impregnada con cobalto (Co/Al-PILC). La energía de unión máxima de C 1s (carbono adventicio) se utilizó para la corrección de referencia a 284.6 eV y posteriormente con la base de datos de XPS del NIST [62] se identificó la configuración electrónica de las especies químicas relacionadas con cada señal.



[Figura 2.13](#). Espectros XPS de las muestras de arcilla modificadas.

En todas las muestras se identificaron elementos constituyentes típicos del mineral esmectítico como Si, Al, O, Mg y Na [63, 64]. Particularmente el contenido de aluminio (Al 2s y Al 2p) aumentó después de la pilarización y se mantuvo constante luego de la impregnación con cobalto. Cabe resaltar que la presencia de carbono de alta intensidad (C 1s) puede estar asociada a contaminación en la superficie por manipulación de las muestras o por precursores residuales [65], mientras que la de oxígeno (O 1s) puede ser atribuida al oxígeno elemental, oxígeno en el agua y/o óxidos metálicos [63].

En la [Figura 2.14](#) se presentan los espectros de alta resolución del Co 2p (760 – 812 eV), Al 2p (55 – 85 eV) y O 1s (525 – 544 eV) correspondientes a la muestra del catalizador Co/Al-PILC. Para evaluar el entorno químico, los espectros fueron deconvolucionados con el software Thermo Advantage v5.9922 y posteriormente se analizaron con bases de datos y artículos de referencia.

En la [Figura 2.14a](#) las señales características de 780.08 y 794.68 eV se relacionan a Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, y tras la deconvolución se identificaron tres señales con sus respectivos dobletes. Las señales

ubicadas alrededor de 779.80 eV ($\Delta E 2p_{1/2} - 2p_{3/2} = 14.70$ eV) y 783.13 eV ($\Delta E 2p_{1/2} - 2p_{3/2} = 14.87$ eV) se asociaron a energías de enlace de óxidos (Co-O) e hidróxidos (CoOOH, Co(OH)₂) respectivamente, permitiendo identificar que el cobalto impregnado en el soporte catalítico presenta un estado de oxidación +2 [66, 67].

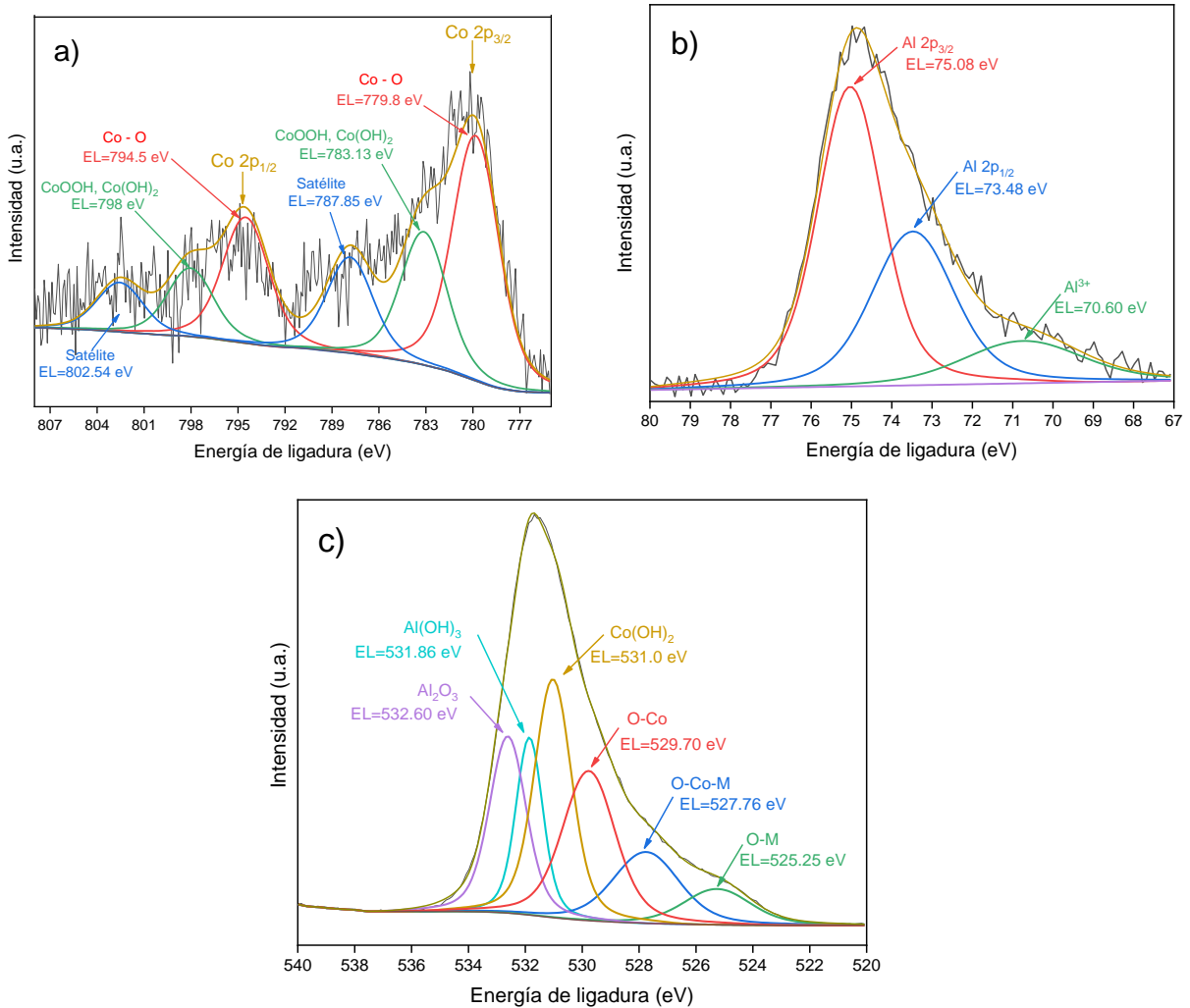


Figura 2.14. Espectros XPS de alta resolución de la muestra Co/Al-PILC de: a) Co 2p, b) Al 2p, c) O 1s.

Las intensidades superiores a 786 eV se reportan como satélites o señales adicionales atribuibles a diversos procesos físicos o interacciones que ocurren durante el proceso de fotoemisión [62, 67]. Por lo anterior, la última señal de la Figura 2.14a ubicada en 787.85 con un $\Delta E 2p_{1/2} - 2p_{3/2} = 14.69$ se clasifica como satélite.

Para el aluminio (Figura 2.14b), la energía de enlace más baja registrada puede asociarse a Al³⁺ [68] en tanto que las señales en 73.48 y 75.08 eV se asocian respectivamente a Al 2p_{1/2} y Al 2p_{3/2} [69, 70]. Después de la calcinación de las muestras se espera que el aluminio forme enlaces con el

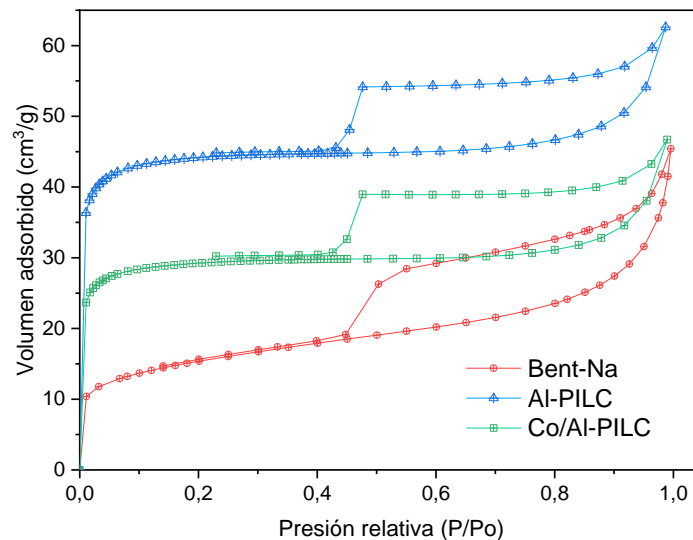
oxígeno, [Ihekwebe et al., \(2020\)](#) identificaron que para diferentes minerales de arcilla las señales de 72.96 a 74.86 eV corresponden a óxidos de aluminio tales como Al_2O_3 , AlOOH y Al_2SiO_5 [63].

En el espectro de alta resolución del O 1s ([Figura 2.14c](#)), las deconvoluciones en 527.76, 529.70, 531.0 tienen una gran correspondencia con energías de enlace O-Co-M, O-Co, $\text{Co}(\text{OH})_2$ respectivamente [66, 67, 71]. Las señales en 531.86 y 532.60 representan uniones O-Al en forma de óxidos [63, 72, 73] e hidróxidos [72].

Se resalta que después de los procesos de calcinación realizados para la intercalación de la solución pilarizante e impregnación del cobalto no debería existir la presencia de hidróxidos de aluminio y cobalto en el catalizador, sin embargo, la hidroxilación puede ser posible por la humedad especialmente en un ambiente de laboratorio o durante el manejo del catalizador, y detectado por XPS debido a la naturaleza superficial de la técnica. Es importante considerar además que en los resultados obtenidos mediante DRX la ausencia de señales de cobalto y aluminio no excluye la posibilidad de que existan vacancias que podrían haber contribuido a la hidroxilación observada mediante XPS.

2.3.5 Sortometría de N_2

La [Figura 2.15](#) muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la bentonita sódica y los materiales modificados. Con base a la clasificación realizada por la IUPAC [Figura 2.16](#) [74], las isothermas de adsorción son del tipo IVa, correspondiente a materiales mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas. La isoterma IV es característica de sólidos porosos de una amplia gama de distribución de tamaño de poro que abarca micro, meso y macroporos, donde la porosidad correspondiente a cada región varía significativamente [75]. La condensación capilar se acompaña por una histéresis H3 ([Figura 2.17](#)), asociada a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija [76].



[Figura 2.15](#). Isothermas de adsorción de las muestras de arcillas modificadas.

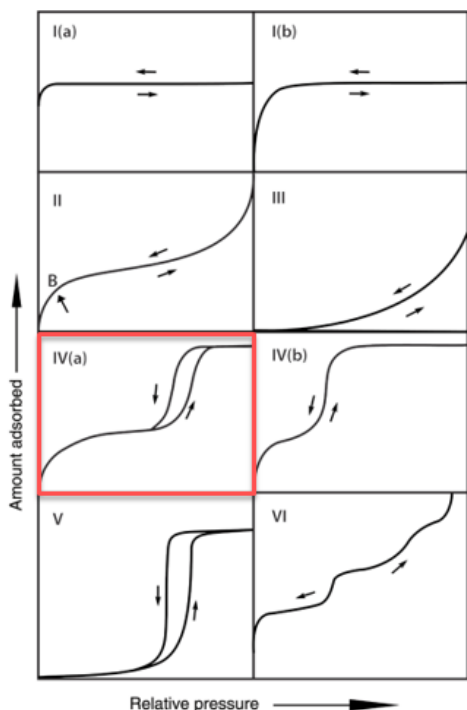


Figura 2.16. Clasificación de las isothermas de fisorción. Tomado de Thommes et al., (2015) [74].

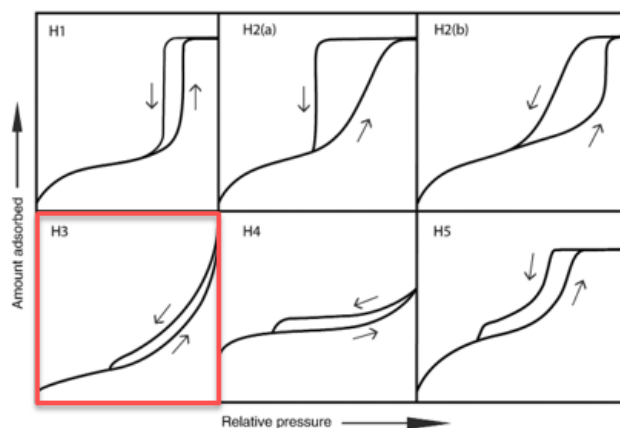


Figura 2.17. Clasificación de los bucles de histéresis. Tomado de Thommes et al., (2015) [74].

La isoterma de adsorción para el material Al-PILC tuvo un aumento en términos de la capacidad de adsorción con respecto a la arcilla de partida (Bent-Na), confirmando la modificación textural por el proceso de pilarización-delaminación. Después de impregnar el cobalto en el material Al-PILC, se observa una disminución en las propiedades texturales. Posiblemente, el óxido de cobalto se incorporó dentro de los micro y mesoporos del soporte, sin embargo, este comportamiento también podría presentarse por los tratamientos adicionales de secado y/o calcinación [1].

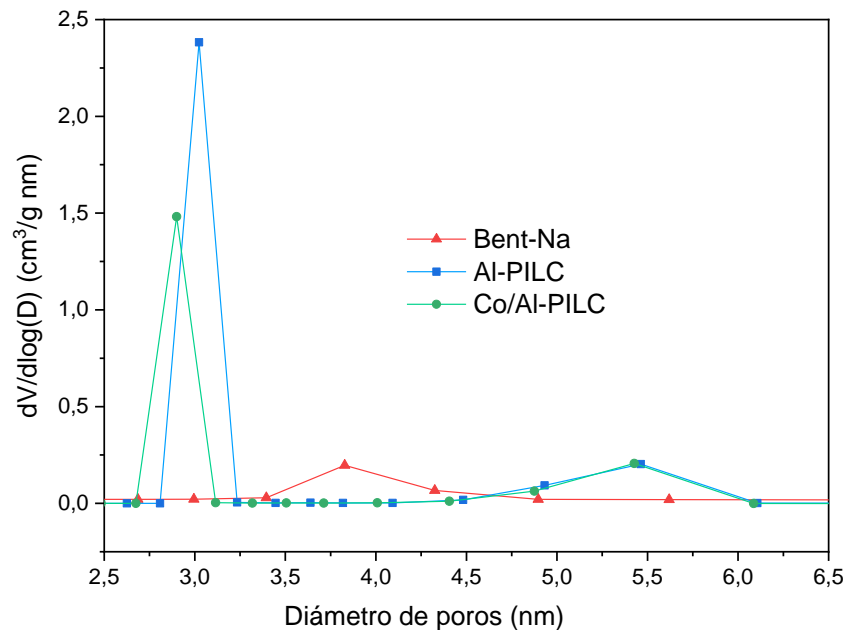
Los datos de las isothermas de adsorción-desorción (Figura 2.15) se procesaron y se realizó la estimación del área superficial específica (S) mediante las ecuaciones de BET, Langmuir y BET-Remy [77]. Por otra parte, se utilizó el método t-plot de Boer para calcular el área (S) y el volumen (V) micro y mesoporoso de los materiales [78] (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Caracterización textural de las arcillas modificadas.

Muestra	S_{BET} [m ² /g]	$S_{Langmuir}$ [m ² /g]	$S_{BET-Remy}$ [m ² /g]	S_{microp} [m ² /g]	S_{mesop} [m ² /g]	$V_{micro+meso}$ [cm ³ /g]
Bent-Na	46.1	49.7	49.2	1.8	8.6	0.0298
Al-PILC	173.3	191.4	186.2	30.2	118.1	0.0968
Co/Al-PILC	114.3	126.3	122.7	11.8	81.0	0.0723

De acuerdo con los resultados reportados en la [Tabla 2.5](#), se observa un aumento del área superficial específica, micro y mesoporosa del material Al-PILC con respecto a la arcilla homoionizada. Los resultados anteriores confirman la modificación textural de la arcilla mediante la formación de una estructura porosa obtenida en el proceso de pilarización-delaminación. El área mesoporosa en Bent-Na y Al-PILC representó el 17.5 y el 63.4% del área superficial específica del material. La impregnación de cobalto en Al-PILC redujo el área superficial específica, micro y mesoporosa de soporte, debido al taponamiento de los poros con esta fase activa.

También se realizó la distribución de tamaño de poros siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC [74]: microporos (diámetro de poro < 2 nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro > a 50 nm), y los resultados se muestran en la [Figura 2.18](#). Los modelos más utilizados para calcular las distribuciones de tamaño se basan en la teoría macroscópica de condensación capilar como en la teoría microscópica molecular (simulación de Monte Carlo, o la Teoría del Funcional de la Densidad No Localizado NLDFT) [79]. En esta tesis se utilizó la teoría macroscópica de condensación capilar para realizar el cálculo de las distribuciones de tamaño, la cual hace uso de la ecuación de Kelvin, para el cálculo de la distribución de tamaño (PSD: pore size distribution) [80].



[Figura 2.18](#). Distribución de tamaños de poro.

Tanto la bentonita sódica como las arcillas modificadas (Al-PILC y Co/Al-PILC) presentaron diámetros de poro entre 2.7-6.1 nm, los cuales se pueden clasificar como mesoporos estrechos. La bentonita sódica presentó una distribución monomodal con poros entre 3.4-4.9 nm y diámetro promedio de 3.8 nm. La modificación de la arcilla vía pilarización incrementó el volumen de los poros con diámetro entre 2.8-3.2 nm y 4.5-6.1 nm, y los diámetros promedio fueron de 3.0 y 5.5

nm. Luego de la impregnación de soporte Al-PILC con cobalto, se produjo una disminución en el volumen de los poros con diámetro entre 2.7-3.1 nm, sin embargo, y el diámetro promedio presentó una ligera disminución a 2.9 nm. Los poros de tamaño comprendido entre 4.4-6.1 nm en Al-PILC permanecieron constantes tras la impregnación de cobalto.

2.4 Conclusiones

- El análisis por FT-IR permitió corroborar que la arcilla de partida corresponde a una esmectita dioctaédrica con sustituciones isomórficas en las capas octaédricas de Al por Fe^{3+} y un alto contenido de cuarzo. Tras las modificaciones realizadas, se reveló una disminución en las vibraciones de estiramiento del enlace H-O-H y un aumento en la intensidad de estiramiento de Al-O atribuible al proceso de pilarización.
- Desde el punto de vista mineralógico, la arcilla de Armero- Guayabal se compone principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , en proporciones típicas de una montmorillonita. Otras propiedades como una alta área superficial específica ($\sim 49 \text{ m}^2/\text{g}$) y altas capacidades de intercambio e hinchamiento hacen que el material cuente con las características apropiadas para la modificación vía pilarización.
- La disminución de la relación Si/Al y de la concentración de Na_2O obtenidos por FRX para Al-PILC en comparación con Bent-Na, reflejó el intercambio de los iones sodio del espacio interlamilar por los óxidos de aluminio. Igualmente, se confirmó la incorporación del cobalto (Co) en el soporte impregnado en un porcentaje másico de 0.97%, valor ligeramente inferior a la concentración teórica empleada en la impregnación (1.00%).
- En los patrones de difracción de rayos X de Al-PILC y Co/Al-PILC la señal d_{001} de la montmorillonita desapareció, lo cual se asocia con una estructura pilarizada-delaminada. La modificación química, estructural y textural son características de los materiales laminares pilarizados, pero la pérdida de orden estructural lo cataloga como delaminado.
- La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución de Co, Al y O permitió identificar que el cobalto impregnado en el catalizador Co/Al-PILC presenta valencia +2, siendo un resultado favorable para la ruta de activación de especies reactivas de oxígeno en procesos avanzados de oxidación.
- En general el soporte catalítico presentó una estructura micro y mesoporosa, con predominio de mesoporos con diámetro promedio entre 2.8 y 3.2 nm. El área mesoporosa aumentó de 8.6 a $118.1 \text{ m}^2/\text{g}$ tras la modificación de la bentonita vía pilarización y con la incorporación de cobalto esta disminuyó a $81.0 \text{ m}^2/\text{g}$.
- El aumento en la porosidad del material Co/Al-PILC respecto a la arcilla natural hace que sea un material con potencialidad para aplicación en procesos catalíticos donde se requiera como fase activa cobalto.

2.5 Referencias

1. I.F. Macías-Quiroga, A. Pérez-Flórez, J.S. Arcila, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *Catalysis Letters*, vol. 152, no. 7, pp. 1905-1916, 2022.
2. C.B. Molina, J.A. Casas, A.H. Pizarro, and J.J. Rodriguez, "Chapter 16 - Pillared Clays as Green Chemistry Catalysts: Application to Wastewater Treatment". In: *Clay: Types, Properties and Uses* J.P. Humphrey and D.E. Boyd (Eds), pp. 435-474, Nova: Hauppauge, NY, US, 2011.
3. J.T. Klopogge, S. Komarneni, J.E.J.C. Amonette, and C. Minerals, "Synthesis of smectite clay minerals: A critical review". *Clays and Clay Minerals*, vol. 47, no. 5, pp. 529-554, 1999.
4. J.T. Klopogge, "Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review". *Journal of Porous Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 5-41, 1998.
5. I.F. Macías-Quiroga, J.A. Rengifo-Herrera, S.M. Arredondo-López, A. Marín-Flórez, and N.R. Sanabria-González, "Research trends on pillared interlayered clays (PILCs) used as catalysts in environmental and chemical processes: Bibliometric analysis". *The Scientific World Journal*, vol. 2022, 2022.
6. J.A. Alexander, M.A. Ahmad Zaini, A. Surajudeen, E.U. Aliyu, and A.U. Omeiza, "Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review". *Particulate Science Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 538-549, 2019.
7. P. Cañizares, J.L. Valverde, M.R. Kou, and C.B. Molina, "Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 267-281, 1999.
8. A. Jawad, Z. Chen, and G. Yin, "Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment". *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 810-825, 2016.
9. A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, and Q. Zeng, "Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1, pp. 37-43, 2011b.
10. S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, and R. Niu, "Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1-3, pp. 552-558, 2010.
11. L. Zhou, W. Song, Z.Q. Chen, and G.C. Yin, "Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst". *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 8, pp. 3833-3839, 2013.
12. I.F. Macías-Quiroga, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Characterization of colombian clay and its potential use as adsorbent". *The Scientific World Journal*, vol. 2018, pp. Article ID 5969178, 2018.
13. J.A. Camacho-Gómez and C.M. Celada-Arango, *Definición de zonas potenciales para esmectitas en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas*, Instituto Colombiano de Geología y Minería - Ingeominas, Ministerio de Minas y Energía: Bogotá D.C., Colombia, 2004.
14. O. Sivrikaya, B. Uzal, and Y.E. Ozturk, "Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils". *Applied Clay Science*, vol. 135, pp. 532-537, 2017.
15. S. Barakan and V. Aghazadeh, "The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: A review". *Environmental Science Pollution Research*, vol. 28, pp. 2572-2599, 2021.
16. I.F. Macías-Quiroga, *Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$* , in: *Tesis de Doctorado en Ingeniería*

- Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2021.
17. F. Bergaya and G. Lagaly, "Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science". In: *Developments in Clay Science*. pp. 1-18, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2006.
 18. N.R. Sanabria-González, Evaluación de los efectos fisicoquímicos y catalíticos en el proceso de síntesis de arcillas pilarizadas (PILC's) en estado sólido y su viabilidad en la obtención de extrusados, Tesis de doctorado en Ciencias Químicas: Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá: Bogotá D.C., Colombia, 2009.
 19. M.F. Brigatti, E. Galan, and B.K. Theng, "Chapter 2 - Structure and Mineralogy of Clay Minerals". In: *Developments in Clay Science*. pp. 21-81, Elsevier, 2013.
 20. D.J. Greenland and M.H.B. Hayes, *The chemistry of soil processes*. John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1981.
 21. B. Karpiński and M. Szkodo, "Clay minerals—mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry". *Advances in Materials Science*, vol. 15, no. 1, pp. 37-55, 2015.
 22. N. Worasith and B.A. Goodman, "Clay mineral products for improving environmental quality". *Applied Clay Science*, vol. 242, pp. 106980, 2023.
 23. R. Mackenzie, "The classification and nomenclature of clay minerals". *Clay Minerals Bulletin*, vol. 4, no. 21, pp. 52-66, 1959.
 24. J. Cecilia, C. García-Sancho, E. Vilarrasa-García, J. Jiménez-Jiménez, and E. Rodríguez-Castellón, "Synthesis, characterization, uses and applications of porous clays heterostructures: A review". *The Chemical Record*, vol. 18, no. 7-8, pp. 1085-1104, 2018.
 25. Z. Ding, J.T. Klopogge, R.L. Frost, G.Q. Lu, and H.Y. Zhu, "Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications". *Journal of Porous Materials*, vol. 8, no. 4, pp. 273-293, 2001.
 26. R.F. Giese and C.J. Van Oss, *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, M. Dekker (Ed). CRC press: New York, 2002.
 27. S. Pergher, A. Corma, and V. Fornes, "Materiales laminares pilareados: Preparación y propiedades". *Química Nova*, vol. 22, no. 5, pp. 693-709, 1999.
 28. H. Najafi, S. Farajfaed, S. Zolgharnian, S.H. Mirak, N. Asasian-Kolur, and S. Sharifian, "A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes". *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 147, pp. 8-36, 2021.
 29. A. Alvarado, R. Mata, and M. Chinchilla, "Arcillas identificadas en suelos de Costa Rica a nivel generalizado durante el período 1931-2014: II. Mineralogía de arcillas en suelos con características vérticas y oxidico caoliníticas". *Agronomía Costarricense*, vol. 38, no. 1, pp. 75-106, 2014.
 30. M. Gülcan, Y. Özcan, and C. Küçükuysal, "An experimental study on the mineralogical characterization of the Saribeyli, kaolin deposit (çanakkale, nw turkey)". *Mugla Journal of Science Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 4-8, 2017.
 31. H.H. Murray, *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Elsevier, 2006.
 32. M.A. Vicente, A. Gil, and F. Bergaya, "Chapter 10.5 - Pillares Clays and Clay Minerals". In: *Developments in Clay Science*. pp. 523-557, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2013.
 33. C.C. Harvey and G. Lagaly, "Chapter 4.2 - Industrial Applications". In: *Developments in Clay Science*. pp. 451-490, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2013.
 34. P. Cool and E.F. Vansant, "Chapter 4 - Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications". In: *Synthesis. M. Sieves (Ed)*, pp. 278-281, Springer: Berlin, Heidelberg, 1998.
 35. A. Perez, M. Montes, R. Molina, and S. Moreno, "Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol". *Applied Clay Science*, vol. 95, pp. 18-24, 2014.

36. A. Gil, L.M. Gandia, and M.A. Vicente, "Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays". *Catalysis Reviews*, vol. 42, no. 1-2, pp. 145-212, 2000.
37. A. Álvarez-Moreno, S. Moreno-Guáqueta, and R. Molina-Gallego, "Efecto del tamaño de agregado de arcilla en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido". *Revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, vol. 77, no. 162, pp. 57-66, 2010.
38. L. Allouche, C. Huguenard, and F. Taulelle, "3QMAS of three aluminum polycations: Space group consistency between NMR and XRD". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 8, pp. 1525-1531, 2001.
39. C. Feng, H. Tang, and D. Wang, "Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ^{27}Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 305, no. 1-3, pp. 76-82, 2007.
40. F. Figueras, "Pillared clays as catalysts". *Catalysis Reviews Science Engineering*, vol. 30, no. 3, pp. 457-499, 1988.
41. N. Marín-González, Oxidación catalítica en medio heterogéneo de un colorante azoico empleando el sistema peróxido activado con bicarbonato, in: Tesis de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2022.
42. S. Murcia Mascarós, "Capítulo 10 - Difracción de Rayos X". In: *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. pp. 395-438, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC: Madrid, 2002.
43. M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering*, vol. 28, no. 1-2, pp. 1-63, 2000.
44. P. Tepmatee and P. Siriphannon, "Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite". *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 11, pp. 4856-4866, 2013.
45. T.J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S.D. Landau, and R.H. Raythatha, "On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum". *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 27, no. 1-2, pp. 195-212, 1984.
46. P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, and T. Chen, "A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 324, no. 1-2, pp. 142-149, 2008.
47. P. Munnik, P.E. De Jongh, and K.P. De Jong, "Recent developments in the synthesis of supported catalysts". *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 14, pp. 6687-6718, 2015.
48. M. Che and L. Bonneviot, "The change of properties of transition metal ions and the role of the support as a function of catalyst preparation". *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 44, pp. 147-158, 1989.
49. L.A. Shah, M. Farooq, F.M. Carvalho, M.G. da Silva Valenzuela, and F.R. Valenzuela Díaz, "Investigation of mineralogy and porosity of two pakistani bentonites and its corresponding purified bentonites". *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, no. 1, pp. 373-382, 2018.
50. L.S. Cheng and R.T. Yang, "Tailoring micropore dimensions in pillared clays for enhanced gas adsorption". *Microporous Materials*, vol. 8, no. 3-4, pp. 177-186, 1997.
51. F. Bertella and S.B. Pergher, "Reuse of pillaring agent in sequential bentonite pillaring processes". *Materials*, vol. 10, no. 7, 2017.
52. Y. Cardona, S.A. Korili, and A. Gil, "Understanding the formation of Al_{13} and Al_{30} polycations to the development of microporous materials based on Al_{13} and Al_{30} PILC montmorillonites: A review". *Applied Clay Science*, vol. 203, 2021.
53. G. Fu, L.F. Nazar, and A.D. Bain, "Aging processes of alumina sol-gels: Characterization of new aluminum polyoxycations by ^{27}Al NMR spectroscopy". *Chemistry of Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 602-610, 1991.

54. J. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. Tatibouët, and S. Moreno, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays". *Applied Clay Science*, vol. 22, no. 6, pp. 303-308, 2003.
55. N.R. Sanabria-González, M.A. Centeno, R. Molina, and S. Moreno, "Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity". *Applied Catalysis A: General*, vol. 356, no. 2, pp. 243-249, 2009.
56. J. Russell and A. Fraser, "Chapter 2: Infrared Methods". In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. pp. 11-67, Springer, 1994.
57. S. Petit, "Chapter 12.6 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy". In: *Developments in Clay Science*. pp. 909-918, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2006.
58. P. Djomgoue and D. Njopwouo, "FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization". *Journal of Surface Engineered Materials Advanced Technology*, vol. 3, no. 04, pp. 275, 2013.
59. M.H. Ravari, A. Sarrafi, and M. Tahmooresic, "Synthesizing and characterizing the mixed Al, Cu-pillared and copper doped Al-pillared bentonite for electrocatalytic reduction of CO₂". *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, no. 1, pp. 1-6, 2020.
60. J. Carriazo, R. Molina, and S. Moreno, "Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana". *Revista Colombiana de Química*, vol. 36, no. 2, pp. 213-225, 2007.
61. J. Carriazo, R. Molina, and S. Moreno, "Caracterización térmica y espectrocópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Ce, Fe ". *Revista Colombiana de Química*, vol. 37, no. 2, 2008.
62. A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, and C. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) 20899. Standard Reference Database 20, Version 4.1 (2012).
63. G.O. Ihekwe, J.N. Shondo, K.I. Orisekeh, G.M. Kalu-Uka, I.C. Nwuzor, and A.P. Onwualu, "Characterization of certain Nigerian clay minerals for water purification and other industrial applications". *Heliyon*, vol. 6, no. 4, pp. Article ID e03783, 2020.
64. H. Seyama, M. Soma, and B.K. Theng, "Chapter 2.5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy". In: *Developments in Clay Science*. pp. 161-176, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2006.
65. S. Vargas-Villanueva, D.A. Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, I. Arellano-Ramírez, J.S. Riva, and E. Restrepo-Parra, "Study of the incorporation of S in TiO₂/SO₄²⁻ coatings produced by PEO process through XPS and DFT". *Applied Surface Science*, vol. 599, pp. Article ID 153811, 2022.
66. N. McIntyre and M. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper". *Analytical chemistry*, vol. 47, no. 13, pp. 2208-2213, 1975.
67. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, and R.S.C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni". *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717-2730, 2011.
68. G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoc, "Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy". *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 18, pp. 2541-2543, 1996.
69. C. Hinnen, D. Imbert, J. Siffre, and P. Marcus, "An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite". *Applied Surface Science*, vol. 78, no. 3, pp. 219-231, 1994.
70. G. McGuire, G.K. Schweitzer, and T.A. Carlson, "Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds". *Inorganic Chemistry*, vol. 12, no. 10, pp. 2450-2453, 1973.
71. N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. Carberry, N. Bakshi, and C. Alcock, "Surface characterization and catalytic properties of La_{1-x}A_xMO₃ perovskite type oxides. Part I. Studies on La_{0.95}Ba_{0.05}MO₃ (M= Mn, Fe or Co) oxides". *Solid State Ionics*, vol. 73, no. 3-4, pp. 289-295, 1994.
72. N. Kumar and K. Biswas, "Cryomilling: An environment friendly approach of preparation large quantity ultra refined pure aluminium nanoparticles". *Journal of Materials Research Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 63-74, 2019.

73. T. Song, Q. Liu, J. Liu, W. Yang, R. Chen, X. Jing, K. Takahashi, and J. Wang, "Fabrication of super slippery sheet-layered and porous anodic aluminium oxide surfaces and its anticorrosion property". *Applied Surface Science*, vol. 355, pp. 495-501, 2015.
74. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S. Sing, "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, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
75. K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D.J. Brett, and F. Rodriguez-Reinoso, "Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials". *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 17, pp. 10104-10137, 2019.
76. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*, vol. 41, no. 1-3, pp. 207-219, 1998.
77. M. Remy, A.V. Coelho, and G. Poncelet, "Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm". *Microporous Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 287-297, 1996.
78. J. De Boer, B. Lippens, B. Linsen, J. Broekhoff, A. Van den Heuvel, and T. Osinga, "The t-curve of multimolecular N₂-adsorption". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, no. 4, pp. 405-414, 1966.
79. R.J. Dombrowski, C.M. Lastoskie, and D.R. Hyde, "The Horvath–Kawazoe method revisited". *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187, pp. 23-39, 2001.
80. S.J. Gregg and K. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press: London, UK, pp. 41-61, 1982.

Capítulo 3. Tratamiento primario del ARnD

El agua residual textil proveniente de la etapa de teñido con el colorante negro ácido 194 (NA-194) y tratada en un proceso convencional de coagulación/floculación (C/F), es una matriz compleja con una alta concentración de materia orgánica, iones cloruro y sulfatos, así como dureza cálcica.

En el presente capítulo se describe el proceso de intercambio iónico implementado a escala de laboratorio como tratamiento primario del agua residual textil sometida previamente a C/F. El objetivo principal fue la disminución de la carga iónica, la cual genera interferencias (precipitación de sales) durante la aplicación de un proceso de oxidación basado en la activación de H_2O_2 con NaHCO_3 .

Para garantizar una adecuada remoción de iones en sistema batch, se empleó una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (SAC), seguida de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica (SBA). Variables como el pH, tiempo de contacto, capacidad de intercambio y reúso y regeneración fueron analizadas. Con la aplicación de las resinas SAC y SBA al agua residual textil (C/F) se logró la remoción de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- , y adicionalmente del colorante NA-194.

Para el desarrollo de este tratamiento primario se contó con el apoyo de la estudiante de pregrado **María Alejandra Sandoval Barrera**, quien realizó su Trabajo de Grado en Ingeniería Química en la Modalidad de Participación en Proyectos de Investigación. Los resultados obtenidos fueron aportes valiosos para la comprensión y análisis de las isotermas de adsorción y la capacidad de reúso de las resinas en el tratamiento de intercambio iónico del ARnD.

Capítulo 3. Tratamiento primario del ARnD

El agua residual industrial proveniente de la etapa de teñido con el colorante NA-194 fue tratada con un proceso convencional de coagulación/floculación (C/F) en el Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados (PRISMA) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (Quintero, J.D.; Gómez-García, M. Á.; Dobrosz-Gómez, I. *The Scientific World Journal*, Submitted 2023). El primer trabajo de oxidación del agua residual textil (C/F) con el sistema Co^{2+} /BAP fue abordado por el joven investigador Francisco Javier Ariza Pineda [1], y durante los ensayos experimentales ocurrió formación de precipitados y espuma, lo cual dificultó el seguimiento de la reacción y generó interferencias en las mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO) y carbono total (CT).

Los precipitados obtenidos en la oxidación con el sistema Co^{2+} /BAP fueron secados y analizados por difracción de rayos X (DRX), encontrándose que las sales precipitadas correspondían a sulfatos (CaSO_4 , MgSO_4 y NaSO_4), oxalatos ($\text{Ca}(\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{COO})_2$ y $\text{Na}(\text{COO})_2$) y carbonatos (CaCO_3 y MgCO_3) [2].

Al agua residual textil (C/F) se le analizaron parámetros como pH, conductividad, turbiedad, alcalinidad total, dureza total, sulfatos, cloruros, aluminio y hierro (Tabla 3.1), empleando los Métodos Estándar (SM, por sus siglas en inglés *Standard Methods*) para el análisis de agua y aguas residuales [3]. Es importante resaltar que la coagulación/floculación se realizó con sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) y cal viva ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [4], y en los procesos de teñido se utilizan mordientes (sales metálicas de aluminio, hierro, plomo) en altas concentraciones para fijar los colorantes [5, 6].

El valor de conductividad de la muestra (Tabla 3.1) sugiere una alta concentración de sales disueltas, principalmente iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} .

Dentro de los métodos empleados para la remoción de especies iónicas se encuentran las membranas (ultrafiltración, osmosis inversa), evaporación, precipitación química e intercambio iónico [7], siendo este último uno de los procesos más amigables con el medio ambiente, además de económico y efectivo [8].

Considerando los resultados de caracterización del agua residual textil, a esta muestra se le realizó un tratamiento primario de intercambio iónico después del proceso de coagulación/floculación, y previo a la aplicación del sistema de oxidación Co/Al -PILC-BAP.

Tabla 3.1. Características fisicoquímicas del agua residual textil después de C/F.

Parámetro	Método	Unidades	Resultado
pH	SM: 4500-H ⁺ Electrométrico	-	8.9 ± 0.1
Conductividad	SM: 2510B Conductivimétrico	μS/cm	3520 ± 50
Turbiedad	SM: 2130B Nefelométrico	UNT	56 ± 3
Alcalinidad total	SM: 2320B Titulométrico	mg/L CaCO ₃	93 ± 1
Dureza total	SM: 2340C Titulométrico con EDTA	mg/L CaCO ₃	1770 ± 62
Sulfatos	SM: 4500 – SO ₄ ²⁻ E Turbidimétrico	mg/L SO ₄	2679 ± 52
Cloruros	SM: 4500 – Cl ⁻ B Argentométrico	mg/L Cl	137 ± 2
Aluminio	SM: 3111D Absorción atómica	mg/L Al	2.4
Hierro	SM: 3111B Absorción atómica	mg/L Fe	< 0.01

3.1 Marco teórico

El intercambio iónico es un proceso de movimiento de iones de carga similar entre un sólido (material de intercambio iónico) y un fluido [9]. Los materiales sólidos conocidos como resinas de intercambio [10], son matrices poliméricas granulares-insolubles de aproximadamente 0.3 a 1.2 mm de diámetro (generalmente 0.6 mm) [7], a las que se le han inmovilizado de manera permanente grupos funcionales como especies polares, ácidos o bases, denominados iones fijos. Estos iones no pueden ser eliminados o reemplazados ya que conforman la estructura de la resina [11].

Para mantener la electroneutralidad de la estructura polimérica, cada ion fijo está neutralizado por un ion de carga opuesta (o ion móvil), que puede entrar o salir de la resina [9]. Los iones móviles permanecen químicamente activos y al estar ubicados cerca de la superficie del sólido, son accesibles para ser intercambiados por cantidades equivalentes de iones disueltos de la misma carga en la fase acuosa, basado en una escala de selectividad [7, 9].

Si bien las cadenas lineales de polímero resultante se unen entre ellas, tienen poca fuerza física y se vuelven solubles en agua tras la activación con la adición del grupo funcional [12]. Para dar al

polímero una estructura tridimensional más estable y resistente mecánicamente, las cadenas poliméricas se entrecruzan con otras moléculas que polimerizan en dos o tres extremos. Así pues, la estructura de una resina de intercambio (Figura 3.1) está conformada por: (1) la matriz polimérica, (2) el agente de entrecruzamiento y (3) el grupo funcional (intercambiador de iones).

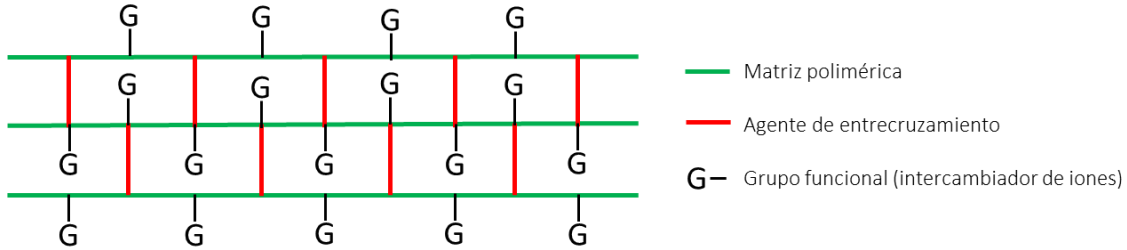


Figura 3.1. Representación esquemática de la matriz polimérica de una resina. Tomado de Romero (2017) [13].

La composición de la resina es suministrada como información técnica del proveedor y en el mercado se encuentran disponibles de matrices estirénicas, acrílicas, epoxi-amina y fenol-formaldehído [14]. Alrededor del 90% de todas las resinas de intercambio iónico se basan en una matriz poliestirénica (monómero de estireno, Figura 3.2.a) reticulada con moléculas de divinilbenceno (DVB, Figura 3.2.b) [7], tal como se muestra en la Figura 3.2.c.

Una vez finalizado el proceso de polimerización se puede medir el grado de entrecruzamiento para identificar la forma en que las cadenas de polímero dentro de la matriz quedaron interconectadas y conocer la porosidad del material [14]. Normalmente, después de la reticulación las estructuras se caracterizan por ser microporosas (resinas tipo gel), sin embargo, la porosidad puede modificarse y aumentarse artificialmente, implementando porógenos o extensores de fase, en cuyo caso se conocen como resinas macroporosas [7].

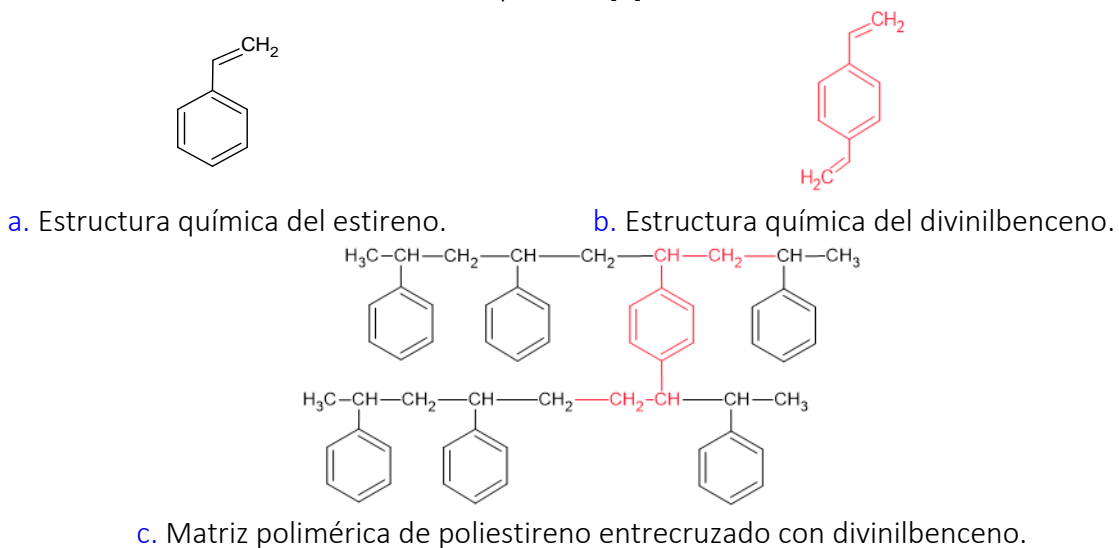


Figura 3.2. Representación de una resina de intercambio iónico. Tomado de Arden (2012) [12].

La naturaleza química del grupo funcional determina el tipo de intercambio iónico, por tanto, los intercambiadores de cationes y aniones llevan grupos cargados negativa y positivamente. Debido a las diferentes propiedades de disociación de los grupos funcionales, los intercambiadores se clasifican como fuertes o débiles, definiéndose de la misma forma que los electrolitos fuertes y débiles [10, 11]. En la [Tabla 3.2](#) se presentan los tipos de resinas más comunes por grupo funcional.

Tabla 3.2. Resinas más comunes en función de su grupo funcional [7, 10, 12].

Resina	Tipo	Abreviatura	Grupo funcional
Catiónica	Fuerte	SAC	Sulfónico
	Débil	WAC	Carboxílico
Aniónica	Fuerte tipo I	SBA	Aminas cuaternarias
	Fuerte tipo II		Aminas secundarias y terciarias
	Débil	WAC	Aminas terciarias

Las abreviaturas de las diferentes resinas presentadas en la [Tabla 3.2](#) y su correspondiente significado se explican a continuación:

- SAC: resina fuertemente ácida (Strongly Acidic Cation exchange resin).
- WAC: resina débilmente ácida (Weakly Acidic Cation exchange resin).
- SBA: resina fuertemente básica (Strongly Basic Anion exchange resin).
- WBA: resina débilmente básica (Weakly Basic Anion exchange resin).

Los intercambiadores de cationes más comunes son las resinas fuertemente ácidas con grupos de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) reticulados a polímeros de estireno y DVB ([Figura 3.3](#)), y las resinas débilmente ácidas con grupos de ácido carboxílico ($-\text{COO}^-$), como el ácido acrílico o el ácido metacrílico [11]. Las resinas de intercambio menos comunes llevan grupos de ácido fosfónico, fosfínico, arsénico y selenónico [10].

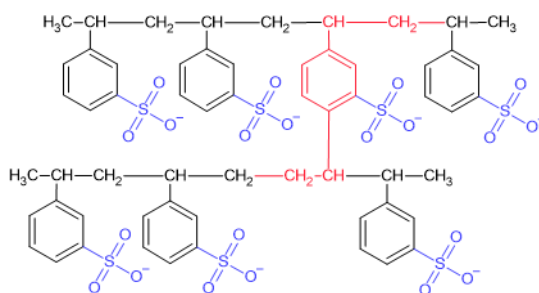


Figura 3.3. Matriz polimérica de poliestireno, DVB y SO_3^- de una resina catiónica fuertemente ácida [12].

En cuanto a las resinas de intercambio aniónico, la mayoría de los grupos funcionales contienen nitrógeno como átomo aceptor de protones. Al igual que las aminas de bajo peso molecular, se

reconocen intercambiadores de aniones de bases débiles ($-\text{NH}_3^+ > \text{NH}_2^+$) y bases fuertes (N^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$). Además de las unidades que contienen nitrógeno, el fosfonio cuaternario de base fuerte (P^+) y el sulfonio terciario (S^+) son grupos de intercambio conocidos [10, 11]. Cabe resaltar que la activación de las resinas ácidas se realiza mediante reacciones de un solo paso, mientras que para las resinas de intercambio aniónico se requieren dos pasos sucesivos (normalmente cloro metilación y aminación), y puesto que la activación es más compleja, estas últimas son considerablemente más costosas [7].

3.1.1 Reacción de intercambio

Cuando la resina está cargada negativamente, es capaz de intercambiar iones de carga positiva (resina de intercambio catiónico – Ecuación 3.1) y puede considerarse como un polianión macromolecular o cristalino. Análogamente, cuando la resina está cargada positivamente, es capaz de intercambiar iones de carga negativa (resina de intercambio aniónico – Ecuación 3.2) y se considera como un polcatión [10]. Si ambos tipos de grupos están presentes en el mismo polímero, se le llama intercambiador de iones anfótero, aunque su aplicación no es muy común [11].



En la Ecuación 3.1 y 3.2, R representa la matriz polimérica de la resina y el signo que la acompaña es la carga del ion fijo o grupo funcional, C representa al ion móvil y su respectiva carga, y S es el ion que se extraerá de la solución [9].

Para definir los iones móviles que están presentes en las resinas de intercambio y compensar la carga de los grupos funcionales, se utiliza el concepto de forma iónica [10]. Esta definición se ilustra en la Figura 3.4.a y 3.4.b para resinas de intercambio catiónico con iones móviles de Na^+ y H^+ , respectivamente.

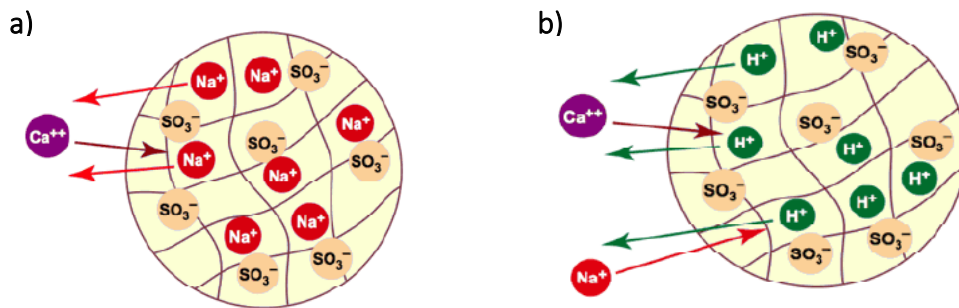
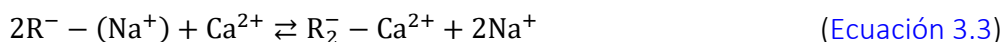
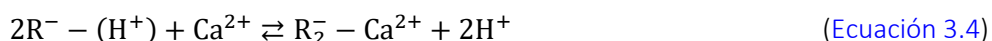


Figura 3.4. Representación del concepto de forma iónica y carácter equivalente de resinas de intercambio catiónico. a) Ion móvil sodio; b) Ion móvil H^+ . Tomado de Reyna-Ávila (2014) y Arden (2012) [7, 12].

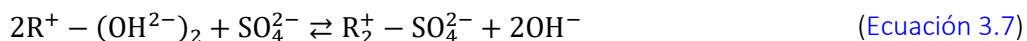
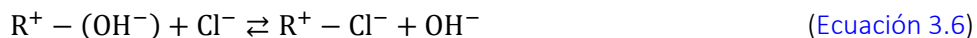
Dependiendo de la aplicación de la resina, la forma iónica variará. Por ejemplo, el intercambio de la [Figura 3.4.a](#), representado por la [Ecuación 3.3](#) corresponde a un proceso de suavización o ablandamiento del agua [15]. En este caso, una solución con un alto contenido de dureza (iones Ca^{2+} o Mg^{2+}) se trata con un intercambiador de cationes que contiene iones sodio (generalmente WAC), de esta forma, la resina elimina los iones Ca^{2+} o Mg^{2+} de la solución y los reemplaza con Na^+ [10]. El resultado del ablandamiento no es una eliminación total de los cationes del agua, sino una sustitución por iones sodio.



En un caso contrario, todos los cationes disueltos en el agua podrían ser intercambiados empleando iones móviles H^+ ([Figura 3.4.b](#)). Como se observa en la [Ecuación 3.4](#), un ion Ca^{2+} que se une a la resina causa la salida de dos iones H^+ , mientras que un ion Na^+ ([Ecuación 3.5](#)) se intercambia por un ion H^+ .



De forma similar, una resina de intercambio aniónico en la forma OH^- puede eliminar todos los aniones. Por ejemplo, para una solución con alto contenido de sulfatos y cloruros, las [Ecuaciones 3.6 y 3.7](#) representan el intercambio [11].



Si se emplearan para un mismo proceso resinas catiónicas y aniónicas con iones móviles H^+ y OH^- respectivamente, el resultado final será la eliminación de todos los cationes y aniones presentes en el agua. Este proceso, conocido como desmineralización, se realiza con resinas SAC y SBA, y es ampliamente empleado en la obtención de agua para calderas [7].

Además de los tratamientos de suavización y desmineralización ya mencionados, también son muy aplicados a escala industrial procesos de desalcalinización, que consisten en una desmineralización parcial, en la que se reduce la alcalinidad asociada a la dureza [11]. En estas operaciones se emplean resinas WAC (para el intercambio de dureza por sodio) y WBA (para intercambiar alcalinidad por cloruros) e implican una baja inversión de equipos y bajo costo de operación [7].

Por lo anterior, las variables de mayor influencia en la operación con resinas de intercambio se agrupan en: la naturaleza del agua a tratar, las características de las resinas intercambiadoras de iones, los tipos de sistemas de intercambio iónico, la calidad necesaria del agua tratada y las características de los equipos. En la [Tabla 3.3](#) se presenta un resumen de las aplicaciones más frecuentes de las resinas.

Tabla 3.3. Aplicaciones habituales de los diferentes tipos de resinas [7, 11].

Resina	Aplicación
SAC	Desmineralización (Eliminación total de dureza).
WAC	Suavización o ablandamiento Desalcalinización
SBA	Desmineralización (Eliminación total de aniones). Desalcalinización Eliminación de compuestos orgánicos Disminución de carbono orgánico total (COT)
WBA	Desmineralización parcial.

3.1.2 Ciclos de operación con resinas de intercambio iónico

Al final del proceso de intercambio, las resinas quedan cargadas con los iones presentes en el agua y liberan una cantidad equivalente de iones móviles (Ecuación 3.1 y 3.2). El principio de Le Chatelier permite predecir en qué dirección procederá la reacción, a partir de las concentraciones relativas, así como de otras condiciones de operación como presión y temperatura [7, 11]. Esto implica que la estructura polimérica tiene un carácter reversible, refiriéndose a la capacidad de utilizar una y otra vez las resinas, regresando a la configuración inicial sin sufrir modificaciones aparentes o deterioro. Las resinas operan en ciclos de regeneración, lo que permite extender su uso durante años. Así, el ciclo consta de las siguientes fases principales [7, 10]:

- 1) **Agotamiento:** No ocurre más intercambio puesto que las resinas no tienen la capacidad de admitir más iones.
- 2) **Regeneración:** Cuando se haya agotado la capacidad de intercambiar iones, esta se puede recuperar haciendo pasar a través de la resina una solución con el ion original, el cual se une a los grupos funcionales de la resina y desplaza a los iones captados durante el funcionamiento normal. Los regenerantes empleados dependerán del tipo de resina (Tabla 3.4). En la práctica, por ejemplo, la resina WAC se regenera con HCl y pasa a la forma Na^+ usando carbonato de sodio (Na_2CO_3) o hidróxido de sodio (NaOH) antes de que se utilice para el ablandamiento.

Tabla 3.4. Regenerantes empleados en función del tipo de resina [7].

Resina	Regenerante
SAC	Ácido clorhídrico (HCl) Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
WAC	Ácido clorhídrico (HCl)
SBA	Hidróxido de sodio (NaOH)
WBA	Amoníaco (NH_4OH) Carbonato de sodio (Na_2CO_3) Hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Entre una etapa y otra, se realizan procedimientos de lavado con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de iones en la superficie de las resinas. Se espera que después de cada ciclo de lavado, la conductividad eléctrica del agua disminuya hasta alcanzar la conductividad del agua destilada, momento en el cual, la resina puede volver a utilizarse [16].

3.1.3 Eficiencia del ciclo de intercambio

El equilibrio químico en los procesos de intercambio iónico está influenciado por varios parámetros que afectan las interacciones entre la resina de intercambio iónico y los iones en la solución. Estos parámetros pueden variar desde: (1) propiedades de la resina (porosidad, capacidad de intercambio, selectividad), (2) condiciones del medio (concentración de los iones, temperatura, pH) o (3) variables de operación (tiempo de contacto, regeneración); y juegan un papel importante en la eficiencia del proceso.

Capacidad de intercambio: Se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales, y depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz [7]. Teniendo en cuenta que después del uso los sitios activos se agotan, se emplean los términos de “capacidad total” y “capacidad útil”.

La capacidad total representa la cantidad máxima de iones que teóricamente la resina puede adsorber, siendo en otras palabras, la medida del número total de sitios activos disponibles. Este parámetro es el que reportan los fabricantes y se expresa en unidades de equivalente por litro de resina. La capacidad útil, por otro lado, representa la cantidad real de iones que la resina puede intercambiar efectivamente, pues tiene en cuenta los factores que pueden influir en el rendimiento, como por ejemplo: el nivel de regeneración, la composición de la solución tratada, las velocidades de flujo, la temperatura, el tamaño de las partículas y la distribución [11].

Un caso ideal implicaría que la capacidad útil fuese igual a la capacidad total de la resina, sin embargo, este caso no existe en la realidad porque la resina no siempre está completamente regenerada al principio de los ciclos, por lo anterior, para cada caso específico debe determinarse la capacidad útil. En operación normal, la capacidad útil es de aproximadamente la mitad de la capacidad total y generalmente se toman valores entre el 40 y 70% [7].

Selectividad: En función de la composición química y grupos funcionales, las resinas tienen afinidades en diferentes grados por los iones presentes en una solución. La regla general es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes [7, 10, 17] y los factores más influyentes son:

- **Valencia del contraión:** una resina de intercambio iónico tiene mayor afinidad por contraiones con mayor valencia, esta preferencia aumenta con la dilución de la solución y con el grado de entrecruzamiento de la resina.
- **Tamaño del contraión:** hay una mayor afinidad por los iones de menor tamaño, que fácilmente se difunden por los poros de la resina.

En la [Tabla 3.5](#) se presenta la selectividad de los diferentes tipos de resinas. La tarea consiste en seleccionar las resinas que mejor se ajusten a las necesidades de tratamiento.

[Tabla 3.5](#). Selectividad según el tipo de resina [7, 10, 17].

Resina	Selectividad	
SAC	$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+$	(Ecuación 3.8)
WAC	$\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$	(Ecuación 3.9)
SBA	$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^- > \text{OH}^-$	(Ecuación 3.10)
WBA	$\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^-$	(Ecuación 3.11)

Concentración de iones: Para ser eficiente, el intercambio iónico necesita de una diferencia de afinidad entre los iones en solución y el ion inicial. Las concentraciones de iones más altas conducen a remociones altas al inicio del ciclo, pero a medida que avanza el proceso, el gradiente de concentración disminuye, ralentizando la tasa de intercambio. En general, concentraciones de iones bajas requieren largos tiempos de tratamiento, mientras que para concentraciones altas el ciclo es corto, aunque la cantidad de regenerante es alta [18].

pH: Es uno de los parámetros más influyentes en el grado de adsorción, puesto que determina la afinidad por carga superficial del adsorbente, así como el grado de ionización de las resinas [19-21].

Análisis como el del punto de carga cero (PZC) son implementados para medir la carga total del adsorbente, permitiendo determinar el intervalo de pH más adecuado para favorecer las interacciones electrostáticas entre la superficie del material y los contaminantes de naturaleza aniónica o catiónica.

El PZC corresponde al valor de pH en el que la superficie del adsorbente tiene neutralidad eléctrica [20], es decir, el número en el que los sitios cargados positiva y negativamente es igual. Dado que el PZC corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material absorbente, valores de pH mayores que PZC generan una superficie cargada negativamente, debido a la presencia de un exceso de sitios con carga negativa y se favorece la remoción de cationes, en tanto que a pH's menores que PZC la superficie se carga positivamente, favoreciendo la remoción de aniones [22].

Tiempo de contacto: Se refiere al periodo durante el cual la solución interactúa con un volumen específico de resina de intercambio. La optimización de este parámetro implica estudiar la relación entre la cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente hasta que se alcanza el equilibrio, momento en el cual no ocurre más intercambio con el medio. Los factores que más influyen son: las propiedades de la resina (como capacidad total y selectividad), la concentración de los iones, la pureza deseada y el diseño del sistema.

Eficiencia de regeneración: A medida que las resinas adsorben iones, su capacidad disminuye, llegando eventualmente al punto en el que la resina se satura y debe regenerarse para recuperar la capacidad de intercambio. Sin embargo, con este proceso solo se logra restaurar del 60-80% de la capacidad, ya que algunos iones quedan retenidos. La regeneración de resina es importante desde el punto de vista de costos, así como también para minimizar los residuos sólidos [8].

3.1.4 Isotermas de adsorción

Para comprender los mecanismos de adsorción, es decir, la distribución del adsorbato en la superficie de la resina y en la fase líquida, se emplean relaciones de equilibrio, mejor conocidas como isotermas de adsorción [14, 23].

Las isotermas se han descrito mediante diferentes expresiones matemáticas para facilitar el análisis del sistema de adsorción [14]. Las expresiones más aplicadas para describir los procesos de adsorción con resinas de intercambio iónico, así como en una gran variedad de sólidos, han sido los modelos de Langmuir y Freundlich [14, 18, 23, 24].

La isoterma de Langmuir (Ecuación 3.12) es un modelo teórico que describe la adsorción de una sustancia sobre una superficie sólida en condiciones ideales. El modelo es válido para la adsorción en monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción, es decir, con una energía de adsorción constante. Además, el modelo supone una interacción despreciable entre las moléculas y que la adsorción es reversible [14, 18].

El comportamiento característico de la isoterma de Langmuir se puede cuantificar usando una constante adimensional conocida como parámetro de equilibrio, R_L (Ecuación 3.13) [21, 25]. Los valores de R_L indican el tipo de isoterma, siendo irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) [23, 26].

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

donde: q_e = cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente en equilibrio [mg/g], C_0 y C_e = concentraciones del adsorbato al inicio y en el equilibrio en la solución [mg/L], respectivamente, q_{\max} = capacidad máxima de adsorción [mg/g] y K_L = afinidad del adsorbato por el adsorbente relacionada con la energía de adsorción [L/mg].

Por otra parte, la isoterma de Freundlich (Ecuación 3.14) es una ecuación empírica aplicada comúnmente a sistemas donde el proceso de adsorción no se limita a la formación de monocapas

y asume una superficie heterogénea con una distribución exponencial de centros activos, energías de adsorción no uniformes en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción [27].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 3.14})$$

donde: q_e = cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente en equilibrio [mg/g], C_e = concentración de equilibrio [mg/L], K_F = capacidad de adsorción [mg/g] y n = intensidad de la adsorción.

A menudo la isoterma de Langmuir se usa como punto de partida para los estudios de adsorción y puede proporcionar información sobre factores como la capacidad de adsorción, la afinidad y la cobertura de la superficie. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los sistemas de adsorción del mundo real pueden desviarse de las condiciones idealizadas. En este caso, la isoterma de Freundlich puede ser más versátil, sin embargo, es esencial tener en cuenta que también tiene limitaciones, por ejemplo, a altas concentraciones del adsorbato, es posible que no prediga con precisión el comportamiento de adsorción, debido a la suposición de una adsorción infinitamente creciente con una concentración creciente [14, 18, 23, 24, 27].

3.2 Metodología

3.2.1 Configuración de intercambio iónico para el tratamiento del ARnD

La gran cantidad de resinas comercialmente disponibles ofrece la posibilidad de una variedad de soluciones técnicamente eficientes para cumplir con todos los requisitos de diseño de los sistemas de intercambio [17]. Sin embargo, por la complejidad de la muestra de partida y con el fin de evitar interferencias en el tratamiento de oxidación, se seleccionó uno de los sistemas de intercambio más eficientes y selectivos, que implica el uso de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas (SAC) y resinas aniónicas fuertemente básicas (SBA). Las especificaciones de las resinas adquiridas se reportan en la [Tabla 3.6](#).

El tratamiento ideal consiste en realizar el intercambio catiónico seguido del intercambio aniónico. Si se utiliza la configuración inversa, los cationes que aportan dureza al agua (Ca^{2+} , Mg^{2+}) reaccionan con los aniones otorgados por la resina aniónica, y generan precipitados insolubles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaCO_3 [7].

Convencionalmente para el intercambio iónico se emplean columnas empacadas con las resinas, a través de las cuales se hace circular por contraflujo el agua a tratar de forma que el lecho permanece fluidizado. Por las características de las resinas, principalmente su tamaño, este sistema simplifica la operación, garantiza un buen contacto, permite una alta purificación y puede ser operado a presiones elevadas. A pesar de sus bondades, la aplicación del sistema a escala de laboratorio resulta altamente costoso por la gran cantidad de equipos requeridos [17].

Tabla 3.6. Especificaciones técnicas de las resinas empleadas [28, 29].

Propiedad	Resina catiónica activada (SAC)	Resina aniónica activada (SBA)
Forma intercambiable	H ⁺	OH ⁻
Grupo funcional	Ácido sulfónico	Amina cuaternaria tipo I
Matriz	Poliestireno reticulado	Poliestireno reticulado
Composición del producto	Copolímero estireno divinilbenceno	Copolímero estireno divinilbenceno
Estructura	Gel	Gel
Aspecto	Negro-Pardo	Ámbar claro
Tamaño partícula	0.63 mm	0.65 mm
Densidad real	1.2 g/mL	1.08 g/mL
Coefficiente de uniformidad	1.0	1.1
Capacidad total	2.0 eq/L	1.2 eq/L

La operación en sistemas batch para el intercambio iónico es una alternativa en tratamientos de baja escala. Las ventajas incluyen la disminución de zonas muertas comunes en la operación con columnas y una mayor velocidad de remoción, garantizando que el equilibrio se alcance en tiempos cortos [17].

3.2.2 Método de adsorción-desorción en sistemas batch

El esquema general de intercambio iónico implementado para el tratamiento del agua residual textil se presenta en la Figura 3.5 e incluye las etapas de: (1) adsorción, (2) lavado, (3) regeneración y (4) enjuague-acondicionamiento. Cabe resaltar que, si la resina es nueva, el procedimiento de lavado debe realizarse hasta la neutralidad como se indica en el esquema antes del proceso de adsorción [7, 16, 30].

Las condiciones de operación de la fase de adsorción se seleccionaron con base en ensayos reportados en la literatura para la remoción de compuestos presentes en aguas residuales textiles [14, 18-20, 23]. El volumen de resina requerido para el tratamiento de una cantidad específica del agua residual es función de la concentración de iones presentes en el agua residual textil (C/F) (Tabla 3.7). Se realizaron ensayos para analizar el efecto del volumen de la resina y el tiempo de contacto en la remoción de dureza, sulfatos, cloruros y color en la muestra problema.

Tabla 3.7. Iones presentes en el agua residual textil (C/F).

Análisis	Iones	Peso molecular [g/mol]	Concentración [mg/L]	Concentración [meq/L]
Dureza total	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	100	1770	35.4
Cloruros	Cl ⁻	35.5	137	3.86
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	96	2679	55.81

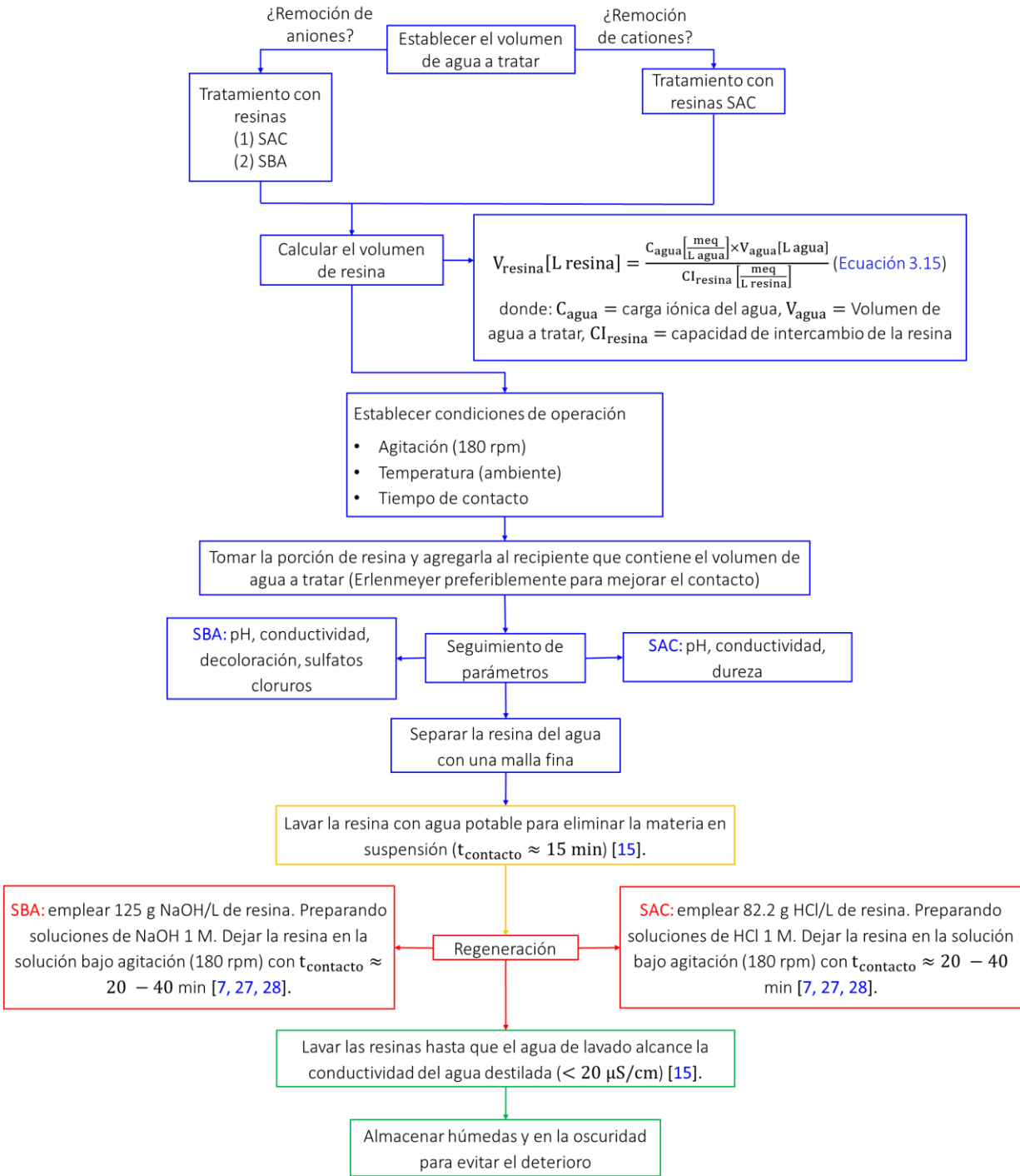


Figura 3.5. Esquema experimental para la aplicación de las resinas antes y después del tratamiento de intercambio iónico.

Para complementar el análisis del proceso de adsorción se estudió la distribución de cationes (Ca^{2+} y Mg^{2+} , dureza total) y aniones (SO_4^{2-}) en las fases líquida y sólida mediante la elaboración de isotermas de adsorción. Para evaluar las propiedades de la superficie y la afinidad por los

adsorbentes, los datos experimentales de las isothermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich (Ecuaciones 3.12 y 3.14) mediante técnicas de regresión no lineal empleando el software MATLAB® (R2022a), y la calidad del ajuste se evaluó mediante los coeficientes de determinación (r^2 , r^2 -ajustado).

Además, se realizaron ensayos para evaluar la capacidad de reúso mediante ciclos sucesivos de adsorción-desorción, siguiendo el esquema planteado en la Figura 3.5. En la Tabla 3.8 se presenta un resumen del procedimiento experimental en el que se especifica: número de pruebas, volumen de agua, volumen de resina, tiempo de contacto y parámetros de seguimiento.

Para cuantificar la eficiencia del tratamiento iónico en los ensayos se realizó seguimiento a los parámetros dureza, sulfatos, cloruros y decoloración (Tabla 3.8). También, se midió el grado de mineralización (conversión de carbono total - CT) y la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) antes y después de la aplicación de las resinas SAC y SBA.

Adicionalmente, se elaboró la curva de punto de carga cero – PZC (por sus siglas en inglés *Point of Zero Charge*) para estudiar la influencia de la resina SAC en el tratamiento de intercambio aniónico. Para los ensayos se dispusieron en 11 Erlenmeyer 50 mL de agua destilada-desionizada, posteriormente el contenido de cada recipiente se ajustó en diferentes valores de pH variando las dosis de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, cubriendo valores en un rango de pH de 0.5 a 12. A cada solución se le agregó 1 mL de la resina SAC y la agitación se mantuvo constante durante 48 h, tiempo en el cual se registraron los valores finales de pH [31, 32]. Las pruebas de PZC se realizaron empleando un pH-metro calibrado con soluciones buffer a 4.0, 7.0 y 10.0.

Con los datos experimentales de las concentraciones iniciales y en el equilibrio de los iones se calcularon las cantidades adsorbidas en el equilibrio (q_e), empleando la Ecuación 3.16:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{w} V \quad (\text{Ecuación 3.16})$$

donde C_o y C_e son las concentraciones de adsorbato (mg/L) al inicio y en el equilibrio, V es el volumen de la solución (L) y w la masa de resina empleada (g).

Para el análisis de las concentraciones de iones se recomienda evitar unidades molares o másicas, puesto que no consideran la valencia [7]. Así pues, para todos los ensayos realizados con las resinas, las concentraciones de los iones en mg/L se convirtieron a miliequivalentes por litro (meq/L) (Tabla 3.7), donde 1 meq = 1 mmol/valencia.

Tabla 3.8. Resumen de las condiciones experimentales para los ensayos de intercambio iónico.

	Capacidad de intercambio	Tiempo de contacto	Isotermas de adsorción	Capacidad de reúso	
N° de ensayos	6	1	8	5	
Intercambio con resinas SAC	V_{agua}	100 mL	500 mL	Se prepararon diluciones en balones aforados de 100 mL empleando los siguientes volúmenes de la muestra problema: (1) 100 mL, (2) 75 mL, (3) 62.5 mL, (4) 55 mL, (5) 50 mL, (6) 45 mL, (7) 35 mL, (8) 25 mL	20 mL
	V_{resina}	Variación de ^a C _u en función de ^b C _T en: (1) 160.9%, (2) 80.5%, (3) 53.6%, (4) 40.2%, (5) 32.2%, (6) 26.8%.	26 mL	1 mL	1 mL, regenerado después de cada ciclo
	t_{contacto}	2 h	2 h	1 h	1 h
	Parámetros medidos	Dureza al final del tiempo de reacción	Dureza medida en t = 1, 5, 15, 20, 30, 60 y 120 min	Dureza al inicio y al final del tiempo de reacción	Dureza al final del tiempo de reacción
N° de ensayos	6	1	10	5	
Intercambio con resinas SBA	V_{agua}	100 mL	500 mL	Se prepararon diluciones en balones aforados de 100 mL empleando los siguientes volúmenes de la muestra problema: (1) 100 mL, (2) 87.5 mL, (3) 75 mL, (4) 62.5 mL, (5) 50 mL, (6) 37.5 mL, (7) 25 mL, (8) 12.5 mL, (9) 7.5 mL, (10) 2.5 mL	10 mL
	V_{resina}	Variación de ^a C _u en función de ^b C _T en: (1) 186.4%, (2) 93.2%, (3) 51.8%, (4) 42.4%, (5) 33.3%, (6) 29.1%.	70 mL	1 mL	1 mL, regenerado después de cada ciclo
	t_{contacto}	2 h	2 h	1 h	1 h
	Parámetros medidos	Color, SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ al final del tiempo de reacción	Color, SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ medidos en t = 1, 5, 15, 20, 30, 60 y 120 min	SO ₄ ²⁻ al inicio y al final del tiempo de reacción	Color y SO ₄ ²⁻ al final del tiempo de reacción

^aC_u = Capacidad útil; ^bC_T = Capacidad total

3.2.3 Seguimiento de parámetros

Para la medición de dureza, sulfatos y cloruros, se emplearon los métodos estándar (SM) 2340 C (titulométrico con EDTA), 4500 – SO₄²⁻ E (turbidimétrico) y 4500 – Cl⁻ B (argentométrico), respectivamente [3].

El seguimiento de la decoloración de la muestra de agua residual textil se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 150, Thermo Scientific, USA), a una longitud de onda de 572 nm, teniendo en cuenta que es la longitud de onda de máxima absorbancia para la radiación incidente dentro del espectro visible para el colorante NA-194 a pH ácido [1].

Para la cuantificación de la concentración de colorante se utilizaron las curvas de calibración obtenidas por el Joven Investigador Francisco J. Ariza Pineda, una de rango bajo (RB - Ecuación 3.17) que cubre absorbancias (A) por debajo de 0.12 (concentraciones entre 0.5 mg/L y 7.0 mg/L) y otra de rango alto (RA - Ecuación 3.18) para absorbancias entre 0.12 y 1 (concentraciones entre 6.0 mg/L y 60 mg/L), con coeficientes de correlación de 0.9979 y 0.9926, respectivamente [2].

$$A_{RB} = 4.7 \times 10^{-5} + 1.8098 \times 10^{-2} \times C_{NA-194} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \quad (\text{Ecuación 3.17})$$

$$A_{RA} = 3.0036 \times 10^{-2} + 8.419 \times 10^{-3} \times C_{NA-194} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \quad (\text{Ecuación 3.18})$$

Las concentraciones de CT fueron cuantificadas en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania) y los análisis de DQO se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la ficha técnica del kit Nanocolor® DQO 160 (REF. 985 026) [33], para el rango bajo de 15-160 mg/L. Para el cálculo del grado de mineralización y remoción de DQO se aplicaron las Ecuaciones 3.19 y 3.20, respectivamente

$$\text{Mineralización (\%)} = \frac{CT_o - CT_f}{CT_o} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.19})$$

$$\text{Remoción DQO (\%)} = \frac{DQO_o - DQO_f}{DQO_o} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.20})$$

donde CT_o y CT_f son las concentraciones inicial y final de carbono total en el medio de reacción; y DQO_o y DQO_f son los valores de demanda química de oxígeno al inicio y al final del ensayo de oxidación.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Generalidades del tratamiento de intercambio iónico

Con la aplicación del tratamiento de intercambio iónico se logró una disminución considerable de los iones presentes en el agua residual textil (C/F). En la Tabla 3.9 y Figura 3.6 se presentan las

características fisicoquímicas y el registro fotográfico de las muestras antes (ARnD después del proceso de coagulación/floculación - C/F) y después de los tratamientos de intercambio catiónico (SAC) y aniónico (SBA).

Tabla 3.9. Características fisicoquímicas del agua residual textil después del tratamiento de intercambio iónico [3].

Parámetro	Unidades	C/F	SAC	SBA
pH	-	8.9 ± 0.1	1.6 ± 0.1	7.8 ± 0.1
Conductividad	μS/cm	3520 ± 50	2446 ± 32	30.8 ± 0.5
Turbiedad	UNT	56 ± 3	27 ± 2	10 ± 1
Alcalinidad total	mg/L CaCO ₃	93 ± 1	< 10 (pH = 4.2)	< 10
Dureza total	mg/L CaCO ₃	1170 ± 62	< 1.0 (LDM*)	< 1.0 (LDM*)
Sulfatos	mg/L SO ₄	2679 ± 52	2679 ± 52	< 2.1 (LMD*)
Cloruros	mg/L Cl	137 ± 2	137 ± 2	18.1 ± 1.2
Color aparente	U. Pt-Co	2360 ± 35	780 ± 18	14 ± 1
Color (NA-194)	mg/L	29.6 ± 1.6	29.6 ± 1.6	0.16 ± 0.08

LDM*: Límite de detección mínimo.

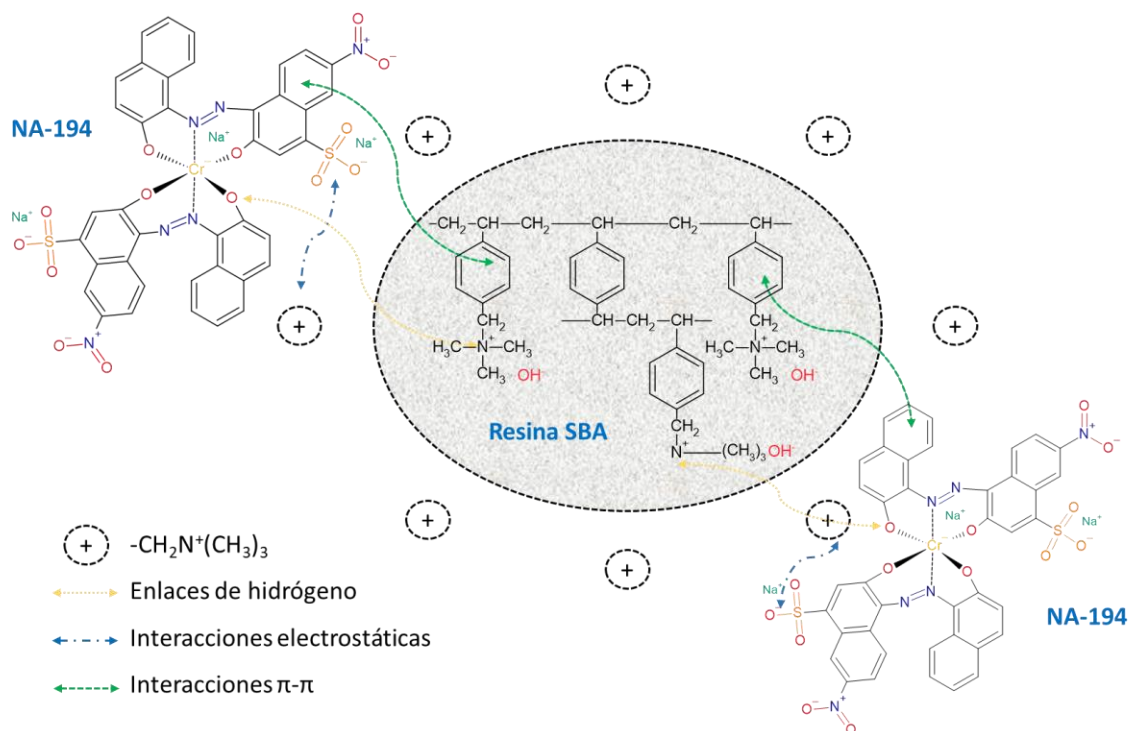


Figura 3.6. Coloración del agua residual textil antes y después del tratamiento de intercambio iónico.

El tratamiento de intercambio iónico ha sido ampliamente estudiado para la remoción de sales y colorantes [14, 18-20, 23]. En la mayoría de investigaciones se realizan ensayos preliminares para establecer los parámetros de adsorción y dada la complejidad de las estructuras químicas de los colorantes, en algunos casos no fue posible la remoción o esta fue muy baja [14].

La cantidad de colorantes adsorbidos en las resinas de intercambio aniónico depende de la estructura y concentración inicial del colorante, de la presencia de otras sales y/o el pH de la solución, entre otros factores [18].

Por la naturaleza aniónica de colorante NA-194, este puede adsorberse en la resina SBA. La afinidad puede explicarse mediante las posibles interacciones entre la molécula del colorante y la matriz polimérica del adsorbente, representadas en la [Figura 3.7](#) y explicadas ampliamente para la adsorción de colorantes aniónicos como el verde ácido 9, amarillo sunset, amarillo brillante, naranja ácido 7, negro reactivo 5 y azul directo 71 [18-20, 34, 35]



[Figura 3.7](#). Posibles interacciones entre el colorante NA-194 y la resina SBA. Adaptado de [Wawrzkievicz et al., \[14, 20, 35\]](#).

Mediante el análisis de espectros FT-IR de las resinas [14, 19, 35], se ha comprobado que las interacciones electrostáticas ocurren entre la carga positiva de los grupos sulfónicos del colorante y la carga negativa de los grupos amino de la resina. Aunque probablemente las interacciones electrostáticas sean el principal mecanismo de retención, también podrían formarse enlaces de hidrógeno o interacciones de Van der Waals entre los diferentes grupos funcionales del NA-194, incluyendo $-\text{OH}^-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ con la matriz de la resina [19]. Por otra parte, puede ocurrir adsorción mediante interacciones π - π entre los anillos aromáticos del colorante y la matriz del intercambiador de aniones.

[Wawrzkievicz et al.](#), estudiaron la influencia de sales inorgánicas como NaCl y Na_2SO_4 en la remoción de colorantes directos (Azul directo 71), reactivos (Negro reactivo 5) y ácidos (Naranja ácido 7) con resinas fuertemente básicas de matrices de poliestireno divinilbenceno [14, 18, 35]. La presencia de sales en la concentración total de 1 a 25 g/L no afectó significativamente la

adsorción del naranja ácido 7 y, por el contrario, al aumentar las concentraciones de sales se logró un aumento en la remoción de negro reactivo 5 y azul directo 71.

Con el objetivo de investigar si la resina SAC presenta interacciones electrostáticas con los aniones de la solución, se realizó un análisis del punto de carga cero (PZC) del material. En la [Figura 3.8](#) se muestran los valores de pH inicial y final medidos donde el pH_{PZC} corresponde al valor en el que la curva intercepta al eje X, valor estimado en un pH de 2.16.

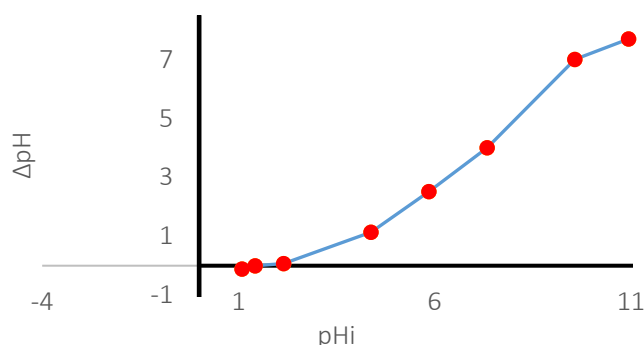


Figura 3.8. Punto de carga cero (PZC) para la resina SAC.

Por debajo del pH_{PZC} , los valores del pH final incrementaron, indicando un exceso de iones H^+ retenidos en la superficie de la resina, por tanto, las cargas tratarán de ser compensadas con iones de carga opuesta y no habrá remoción de cationes. Por encima del pH_{PZC} , el material empieza a liberar protones y el valor del pH final desciende. Dado este comportamiento en la superficie de la resina, la adsorción de cationes es favorecida cuando el pH de la solución es mayor que el valor de pH_{PZC} , mientras que las interacciones electrostáticas con los aniones son favorecidas a valores de pH menores al pH_{PZC} [21, 22].

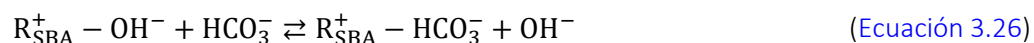
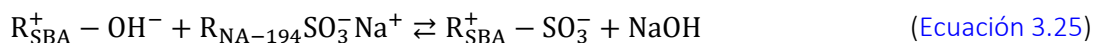
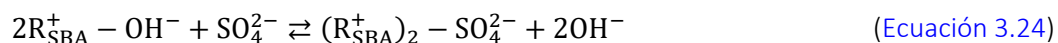
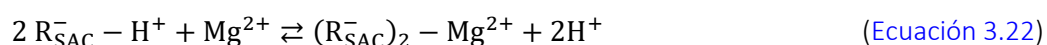
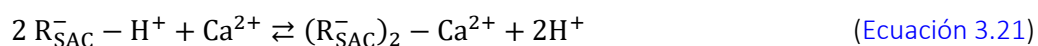
El pH del agua residual textil fue de 8.9 ± 0.1 ([Tabla 3.1](#)) y con la adición de la resina SAC disminuyó a valores de pH ácidos, manteniéndose en un rango de 1.6 ± 0.1 durante el tiempo de intercambio. Con base en el análisis del PZC, el pH de la solución promovió la remoción de dureza.

Como se aprecia en la [Figura 3.6](#) y [Tabla 3.1](#), existe un cambio en la coloración de las muestras tanto en el intercambio catiónico como en el aniónico. Cuando se adiciona la resina SAC, inmediatamente se presenta un cambio en la coloración de la muestra, pasando de un negro pardo (2360 ± 35 U. Pt-Co) a un azul grisáceo (780 ± 18 U. Pt-Co), el cual permanece durante el tiempo de tratamiento del intercambio catiónico. A partir de estas observaciones y los resultados del PZC, el cambio en el color se puede atribuir a un efecto batocrómico, característico del colorante NA-194 con la variación del pH y a la posible afinidad de la resina SAC con los grupos funcionales del colorante a valores de pH ácidos [36].

Con la adición de las resinas SBA, el pH se mantiene en un rango de 8.0 -12.2. En este caso no se realizó un estudio del PZC, dado que para las resinas de intercambio fuertemente básicas funcionan tanto a pH ácidos como básicos [14, 18, 20]. Sin embargo, no se descarta que a valores de pH altos se favorezca la remoción de aniones.

En la [Tabla 3.9](#) se observa que los porcentajes de remoción de dureza, sulfatos y color superaron el 98%, en tanto que para cloruros no se superó el 86%. Se ha identificado que la valencia y el tamaño de los iones tienen un efecto considerable en el grado de adsorción [14], es decir, a mayor carga y peso molecular los iones son más afines a la superficie de la resina. En este sentido, la adsorción sobre las resinas SBA puede describirse en el siguiente orden: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, lo que explica el hecho de que la remoción de cloruros sea comparativamente menor.

De forma general, las interacciones electrostáticas entre las resinas SAC y SBA para la remoción de dureza, cloruros, sulfatos y color [18], se resume en las [Ecuaciones 3.21 - 3.26](#). Cabe resaltar que podrían producirse ácidos débiles en la etapa de descationización, tales como el ácido carbónico y silícico (H_2CO_3 y H_2SiO_3) [7], por lo que se presenta una ecuación adicional.



Finalmente, es pertinente mencionar que la remoción de la carga iónica influyó en el grado de mineralización (CT) y DQO, con remociones del 11.29 y 42.15%, respectivamente, al final del tratamiento de intercambio ([Tabla 3.1](#)). Sin embargo, sigue siendo necesaria la aplicación posterior de otra tecnología para que los valores sean menores al límite de vertimiento permisible establecido en la Resolución 0631 de 2015 [37].

[Tabla 3.10](#). Mediciones de CT y DQO antes y después del intercambio iónico.

Muestra	CT, mg/L	DQO, mg O ₂ /L
Inicial	1832 ± 63	1428 ± 84
Después de SAC	1755 ± 57	917 ± 42
Después de SBA	1625 ± 98	826 ± 50

3.3.2 Capacidad de intercambio

La cantidad de resina afecta significativamente la eficiencia de la desionización [8], por esta razón se estudió el volumen de resina necesario para los tratamientos de intercambio catiónico y aniónico.

Los volúmenes de resina para los ensayos fueron seleccionados variando el porcentaje de la capacidad útil (C_u) en función de la capacidad total (C_T), con valores por debajo y por encima de los usados habitualmente (40 y 70%) [7], como se muestra en la [Tabla 3.11](#).

Se observa que, para el intercambio catiónico, al tomar la capacidad útil superior a la capacidad total dada por los fabricantes ([Tabla 3.6](#)), así como porcentajes superiores al 32%, no se logran buenas remociones de dureza. Sin embargo, tampoco es pertinente trabajar con porcentajes inferiores al 32% de capacidad total, puesto que el volumen de resina empleado es mayor y la remoción no es significativa.

En cuanto al tratamiento de intercambio aniónico, con valores de capacidad útil superiores al 42% de la capacidad total, la remoción de cloruros no es efectiva y tampoco se logra una eliminación completa del color. Para las resinas SBA se recomienda emplear para la capacidad útil, porcentajes que se encuentren entre el 33 y 43% de la capacidad total, porcentajes inferiores al 33% harán que el volumen requerido de resina sea mayor sin una remoción considerable de aniones.

[Tabla 3.11](#). Resultados de los ensayos de la capacidad de intercambio con resinas SAC y SBA.

Intercambio catiónico			Intercambio aniónico				
Volumen SAC [mL]	C_T [%]	Dureza [mg CaCO ₃ /L]	Volumen SBA [mL]	C_T [%]	Cl ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	C_{NA-194} [mg/L]
1	160.9	81.8	2.5	186.4	42.4	309.5	12.0
2	80.5	25.0	5.0	93.2	73.6	23.1	2.8
3	53.6	22.4	9.0	51.8	48.9	5.0	2.6
4	40.2	15.0	11	42.4	36.5	4.6	1.2
5	32.2	< 1.0	14	33.3	18.1	3.2	0.16
6	26.8	< 1.0	16	29.1	29.5	< 2.1	<0.08

3.3.3 Tiempo de contacto

Se estudio el efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de dureza en la resina de intercambio catiónico (SAC), así como la remoción de cloruros, sulfatos y color en la resina de intercambio aniónico (SBA). En la [Tabla 3.12](#) se presenta el seguimiento de los parámetros para las resinas en función del tiempo de contacto.

Durante el tratamiento de intercambio catiónico, a los 15 min se alcanzó una remoción del 98.6% y después de este momento no hubo cambios significativos en la cantidad adsorbida, llegando al equilibrio.

En cuanto al tratamiento de intercambio aniónico, el seguimiento en el tiempo permitió identificar y comparar la afinidad de la resina SBA por los aniones presentes en la solución. Teniendo en cuenta los resultados de la [Tabla 3.12](#) se corroboró que tanto la valencia como el tamaño del contraión influyen en la selectividad de las resinas, y la adsorción se dio de la siguiente manera: $SO_4^{2-} > Cl^-$. Por lo anterior, con la resina SBA se logran remociones altas de sulfatos y color, y aunque en los 15 min iniciales se logró remoción de cloruros, estos fueron posteriormente desorbidos.

Tabla 3.12. Efecto del tiempo de contacto de las resinas sobre las características fisicoquímicas del agua residual textil.

Tiempo [min]	Intercambio catiónico	Intercambio aniónico		
	Dureza [mg CaCO ₃ /L]	C _{NA-194} [mg/L]	Cl ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]
1	160	5.85	120.2	324
5	45	3.53	89.0	118
15	3.4	2.32	60.3	5.0
30	1.2	1.48	42.4	4.7
60	< 1.0	0.77	21.6	< 2.1
120	< 1.0	0.16	18.1	< 2.1

Por otro lado, en la [Figura 3.9](#) se presentan los registros fotográficos de las muestras recolectadas a diferentes tiempos de contacto, junto con algunos parámetros de operación que fueron detallados en la [sección 3.2.2](#) de la metodología.

Al adicionar las resinas SAC a la muestra de agua residual textil, inmediatamente se presentó un cambio en el color aparente, pasando de 2360 ± 35 a 780 ± 18 U. Pt-Co ([Figura 3.9](#)), y este último valor permaneció constante durante el tiempo de los ensayos (120 min). Cabe resaltar que el cambio en la coloración del agua residual con las resinas SAC se atribuye a un efecto batocrómico por la variación del pH, más no por adsorción del colorante, tal y como se mencionó en la [sección 3.3.1](#).

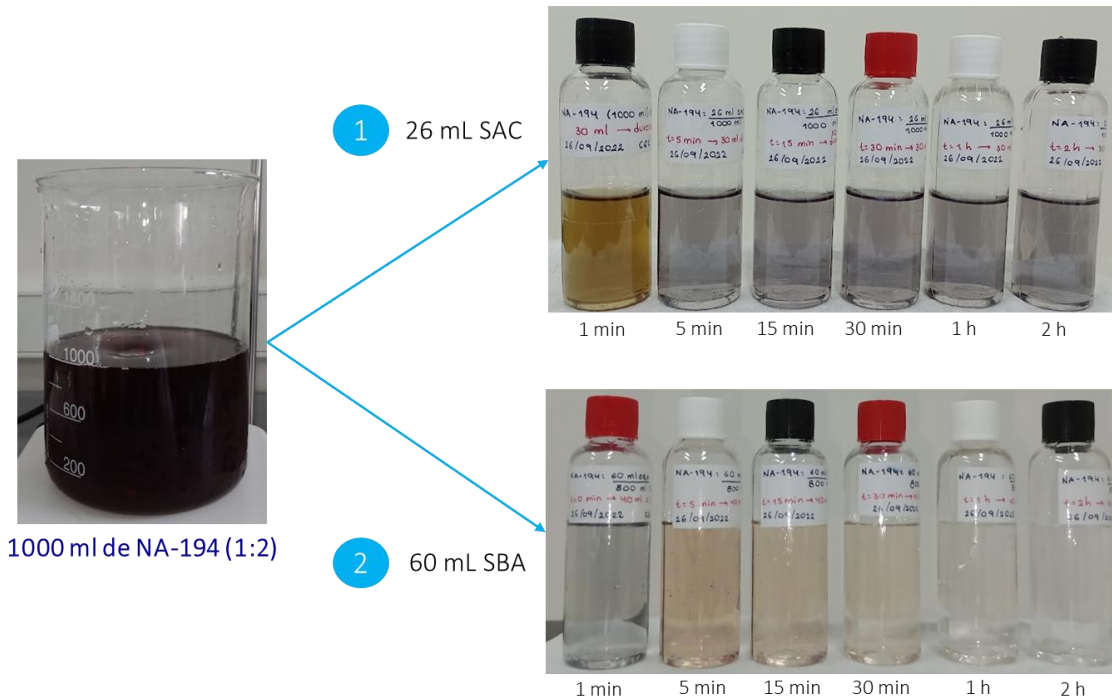


Figura 3.9. Ensayo de tiempo de contacto para el tratamiento del agua residual con resinas de intercambio.

La resina SBA fue capaz de eliminar el color del agua residual textil (C/F). Después de los 15 min ya se logró una remoción del 92.16% y cuando se alcanzó el equilibrio a los 120 min, la remoción fue del 99.46%. El tiempo de aplicación de la resina SBA dependerá de las necesidades específicas de remoción, si se desea remover por completo el color deberán emplearse 2 h, pero si solo se desea remover cloruros y sulfatos con 30 min es suficiente.

3.3.4 Capacidad de reúso y regeneración

El proceso de adsorción-desorción se llevó a cabo para cinco ciclos y se cuantificó la dureza total y los sulfatos presentes en el equilibrio después del tratamiento con resinas SAC (Tabla 3.13) y SBA (Tabla 3.14), respectivamente.

Tabla 3.13. Cuantificación de la dureza total durante cinco ciclos con la resina SAC.

Regeneración	C_e [mg CaCO ₃ /L]	q_e $\left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{g SAC}} \right]$
0	2.7	97.08
1	122.5	85.10
2	260.0	71.35
3	280.0	69.35
4	325.0	64.85

Tabla 3.14. Cuantificación de sulfatos durante cinco ciclos con la resina SBA.





Regeneración	C_e [mg SO ₄ ²⁻ /L]	q_e $\left[\frac{\text{mg SO}_4^{2-}}{\text{g SBA}} \right]$
0	23.12	131.64
1	151.40	118.81
2	174.97	116.45
3	213.05	112.65
4	241.53	109.80

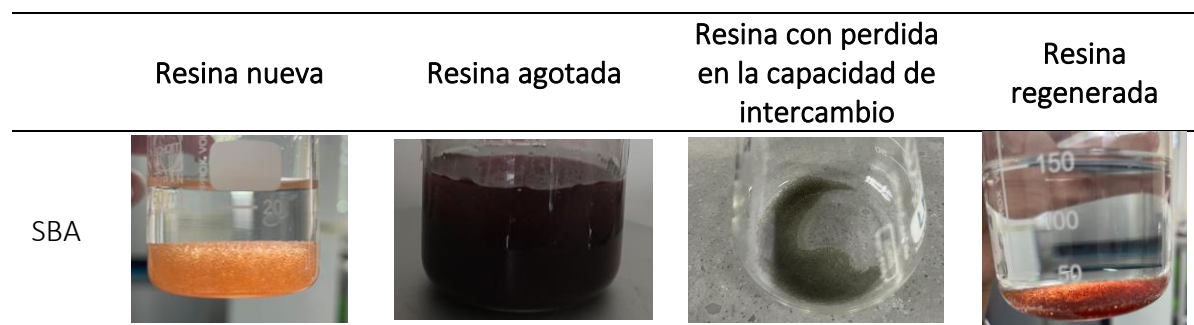
Después de cinco ciclos de adsorción-desorción, la remoción de dureza y sulfatos disminuyó en un 33.2 y 16.6%, respectivamente. Estos resultados indican que las resinas tienen un rendimiento de reutilización sobresaliente, con una ligera disminución en la tasa de remoción de contaminantes.

En la Tabla 3.15 se presentan las imágenes de las resinas en diferentes etapas del tratamiento: (1) sin usar (nueva), (2) después del tratamiento de adsorción (agotada), (3) con pérdida en la capacidad de intercambio y (4) regenerada. Se observa que, tras la retención de especies de colorante, el color de las perlas de la resina cambia, por ejemplo, después de la etapa de adsorción, la resina SBA pasó de un tono ámbar claro a negro pardo, por su parte, la resina SAC no presentó cambios apreciables en la coloración.

Una vez las resinas pierden su capacidad de intercambio, adquieren una tonalidad verde. Esta coloración se apreció en los dos tipos de resinas con el aumento en el número de ciclos, sin embargo, una vez se realiza la regeneración, la apariencia de los materiales vuelve a ser similar a la de las resinas nuevas. El lavado de las resinas con las soluciones de HCl 1.0 M y NaOH 1.0 M favoreció la regeneración de resinas SAC y SBA, respectivamente, siendo un aspecto clave desde un punto de vista técnico y económico para el tratamiento del agua residual textil.

Tabla 3.15. Aspecto de las resinas en diferentes etapas.

	Resina nueva	Resina agotada	Resina con pérdida en la capacidad de intercambio	Resina regenerada
SAC				



3.3.5 Isotermas de adsorción

En las [Tablas 3.16](#) y [3.17](#) se presentan las concentraciones al inicio y en el equilibrio registradas durante los ensayos del estudio de las isotermas para la adsorción de dureza y sulfatos, respectivamente. Con los valores de las concentraciones se calculó la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio. Posteriormente se aplicaron las [Ecuaciones 3.12](#) y [3.14](#) para obtener los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyos resultados se muestran en la [Tabla 3.18](#) con sus respectivos coeficientes r^2 .

Las [Figuras 3.10.a](#) y [3.10.b](#) muestran los datos experimentales de las isotermas para la adsorción de dureza y sulfatos, respectivamente, así como el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich.

[Tabla 3.16.](#) Seguimiento de variables para la isoterma de adsorción de dureza total.

Muestra	C_0 [mg CaCO ₃ /L]	C_e [mg CaCO ₃ /L]	q_e $\left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{g SAC}} \right]$
1	1770	840	77.50
2	1328	480	70.63
3	1106	320	65.52
4	974	192	65.13
5	885	105	65.0
6	797	55	61.79
7	620	15	50.37
8	443	Menor al límite de detección	36.66

Tabla 3.17. Seguimiento de variables para la isoterma de adsorción de sulfatos.

Muestra	C_0 [mg SO ₄ ²⁻ /L]	C_e [mg SO ₄ ²⁻ /L]	q_e $\left[\frac{\text{mg SO}_4^{2-}}{\text{g SBA}} \right]$
1	2679.0	32.41	245.05
2	2344.13	17.49	215.43
3	2009.25	12.46	184.88
4	1674.38	4.69	154.59
5	1339.50	3.85	123.67
6	1004.63	1.33	92.89
7	669.75	0.04	62.01
8	334.88	0.03	31.0
9	200.93	0.02	18.60
10	66.98	0.01	6.20

Tabla 3.18. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la remoción de dureza total y sulfatos.

Adsorbato	Langmuir				Freundlich		
	q_m [mg/g]	K_L [L/mg]	R_L	r^2	K_F [mg/g]	n	r^2
Dureza total	68.20	0.35	7.9×10^{-3}	0.9578	36.96	9.16	0.9844
SO ₄ ²⁻	251.97	0.32	9.8×10^{-2}	0.9127	90.13	3.42	0.9769

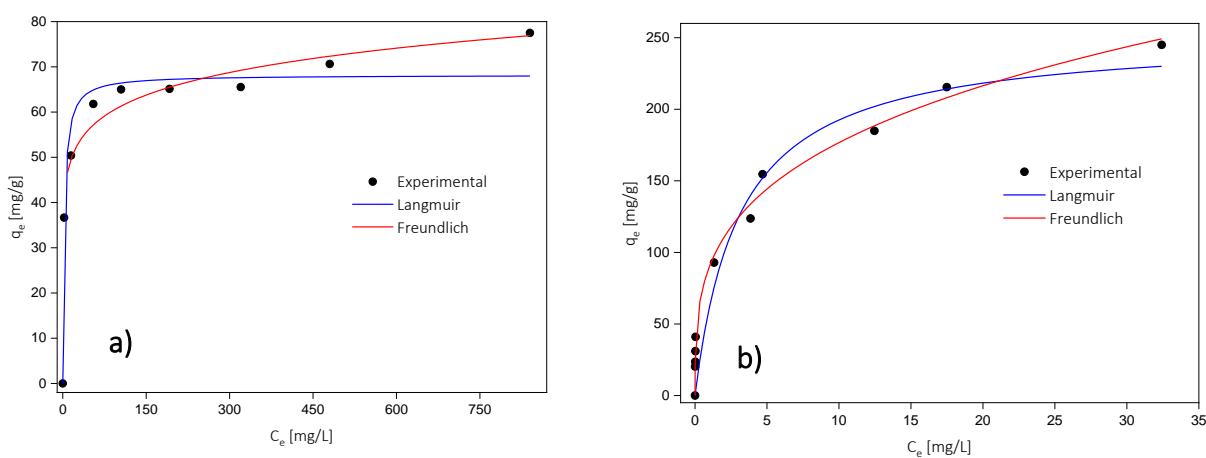


Figura 3.10. Ajuste de las isothermas de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich para la remoción de a) dureza y b) sulfatos.

Las isothermas obtenidas muestran que la capacidad de adsorción aumenta con la concentración de equilibrio de los iones en solución. En la curva de adsorción de dureza total se aprecia que la

cantidad adsorbida de cationes tiende a estabilizarse por encima de $q_e = 55$ mg/L (Figura 3.10a). En la curva de adsorción de sulfatos se observa que la mayoría de estos aniones se adsorben en los rangos bajos de concentración (muestras 4-10, Tabla 3.17), luego, la cantidad adsorbida aumenta tendiendo a estabilizarse (Figura 3.10b).

Con el modelo de Langmuir se obtuvo que las capacidades máximas de adsorción de dureza total y sulfatos a temperatura ambiente (25 °C) corresponden a valores de 68.2 y 251.97 mg/g, respectivamente. La constante K_L refleja la afinidad del adsorbente por el adsorbato, y los altos valores obtenidos indican en ambos casos una fuerte unión del adsorbato con los grupos funcionales de las resinas [23].

Para evaluar la favorabilidad de la adsorción en relación con el modelo de Langmuir [21, 25], se estimó el parámetro adimensional de equilibrio (R_L) con la Ecuación 3.13; los valores promedio (Tabla 3.18) se encuentran en el rango entre 0 y 1, indicando una adsorción eficiente sobre la superficie [23]. Cabe resaltar que el parámetro R_L solo proporciona una representación simplificada del comportamiento de adsorción.

En cuanto al modelo de Freundlich, el parámetro n indica la desviación de adsorción de la linealidad. Los valores mayores a 1.0 (9.16 y 3.42 para la remoción de dureza y sulfatos, respectivamente) indican que la adsorción es un proceso físico favorable [25, 35], resultado acorde con los valores de R_L obtenidos con el modelo de Langmuir. Por otro lado, los valores altos de K_F , sugieren una alta capacidad de adsorción del adsorbente [26].

De acuerdo con los valores de los coeficientes de correlación, se puede concluir que los datos de adsorción se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Esta observación puede estar de acuerdo con la tendencia a la agregación de estos adsorbatos, especialmente en concentraciones más altas [23].

Los datos de la literatura sobre la adsorción de sulfatos sobre resinas aniónicas fuertemente básicas de poliestireno divinilbenceno [38, 39], así como la adsorción de dureza en materiales sólidos con un alto contenido de polisacáridos [24], confirman el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich.

3.4 Conclusiones

- Los datos de equilibrio para la adsorción de dureza y sulfatos se ajustaron adecuadamente al modelo de isoterma de Freundlich. Los altos valores de las constantes n y K_F obtenidos en ambos casos, sugieren un proceso favorable sobre una superficie de adsorbente energéticamente heterogénea.
- Bajo las condiciones experimentales de los ensayos, las capacidades útiles de las resinas SAC y SBA deben tomarse como el 35 y 50% de la capacidad total, respectivamente, esto con el fin de garantizar un adecuado tratamiento del agua residual textil.

- El tiempo de contacto de las resinas con el agua residual dependerá de las necesidades específicas del tratamiento. Si bien la remoción de dureza, cloruros y sulfatos se logra entre los 15 y 30 min, para la decoloración casi completa de la muestra (99.46%) se requieren 2 h de tiempo de contacto.
- Después de cinco ciclos de adsorción las resinas muestran una ligera disminución en la tasa de remoción de dureza y sulfatos.
- Con la configuración de intercambio iónico seleccionada, (1) SAC – (2) SBA, y utilizando las condiciones establecidas para el tratamiento se lograron remociones de dureza, sulfatos y NA-194 superiores al 98%. La remoción de la carga iónica tuvo una influencia en el grado de mineralización y remoción de DQO, permitiendo alcanzar disminuciones del 11.29 y 42.15%, respectivamente.
- La eficiencia en la adsorción del NA-194 se atribuyó a la estructura iónica del colorante, así como al tratamiento de intercambio catiónico previo. Aunque en el caso de la matriz estudiada es necesaria la aplicación posterior de otra tecnología para alcanzar los límites de vertimiento permisibles de CT y DQO (Resolución 0631 de 2015), el pretratamiento de intercambio iónico es una alternativa para matrices coloreadas con colorantes aniónicos y una alta concentración de sales.

3.5 Referencias

1. F.J. Ariza-Pineda, Informe de avance N°3 Joven Investigador. Ensayos preliminares de oxidación, in: Proyecto Minciencias: Tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2022.
2. F.J. Ariza-Pineda, Informe de avance N°1 Joven Investigador. Revisión bibliográfica, en: Proyecto Minciencias: Tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2021.
3. R.B. Baird, A.D. Eaton, and E.W. Rice, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 ed., American Public Health Association: Washington, DC, 2017.
4. R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, and J. Sun, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 231, pp. Article ID 113160, 2022.
5. R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, R.G. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, R. Chandra, and R.N. Bharagava, "Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 2, pp. Article ID 105012, 2021.
6. J.N. Chakraborty, "Chapter 32 - Wastewater problem in textile industry". En: *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. pp. 381-408, Woodhead Publishing: India, 2010.
7. B. Reyna-Ávila, El intercambio iónico, su descripción y comportamiento químico, en: Proyecto de Investigación para obtener el Título de Ingeniero Químico Industrial: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., 2014.

8. S. Al-Asheh and A. Aidan, "Chapter 8 - A comprehensive method of ion exchange resins regeneration and its optimization for water treatment". En: Promising Techniques for Wastewater Treatment and Water Quality Assessment. pp. 163-176, IntechOpen: London, UK, 2021.
9. F.A. Basualto-Pedrerros, Extracción de sulfato mediante resinas de intercambio iónico para su aplicación al tratamiento de aguas de relaves, en: Informe para optar al Título de Ingeniero Civil Metalúrgico: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile, 2019.
10. A.A. Zagorodni, "Chapter 2 - Ion Exchangers, their Structure and Major Properties". En: Ion Exchange Materials. pp. 9-54, Elsevier: Oxford, UK, 2007.
11. R.M. Wheaton and L.J. Lefevre, Dowex Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange: Dow Liquid Separations, 2000. Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Ion-Exchange-Resins-Fundamentals-L.pdf>.
12. T.V. Arden, "Chapter 2 - The Ion Exchange Process". En: Water Purification by Ion Exchange. pp. 13-26, Springer Science & Business Media: New York, USA, 2012.
13. L. Romero, Capítulo 3 - Curso Tratamiento de Agua. pp. 37, 2017. Disponible en: https://datospdf.com/download/curso-tratamiento-de-agua-cap-3-_5a4bc9c3b7d7bcb74fcb472d_pdf.
14. M. Wawrzekiewicz and Z. Hubicki, "Chapter 2 - Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters". En: Ion Exchange: Studies and Applications. A. Kilislioglu (Ed), pp. 37-72, Istanbul University, Turkey, 2015.
15. S.B. Applebaum, "Chapter 2 - Survey of the impurities in water, their harmful effects in industry, and methods of removing them". En: Demineralization by ion exchange in water treatment and chemical processing of other liquids. Elsevier: New York, USA, 1968.
16. N.G.N. Chandrasekara and R. Pashley, "Study of a new process for the efficient regeneration of ion exchange resins". Desalination, vol. 357, pp. 131-139, 2015.
17. Inamuddin and M. Luqman, "Chapter 1 - Introduction to Ion Exchange Processes". En: Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. M. Mahmoud-Nasef and Z. Ujang (Eds), pp. 1-40, Springer Science & Business Media: New York, USA, 2012.
18. M. Wawrzekiewicz, "Comparison of the efficiency of Amberlite IRA 478RF for acid, reactive, and direct dyes removal from aqueous media and wastewaters". Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 51, no. 23, pp. 8069-8078, 2012.
19. M. Wawrzekiewicz and A. Kucharczyk, "Adsorptive removal of direct azo dyes from textile wastewaters using weakly basic anion exchange resin". International Journal of Molecular Sciences, vol. 24, no. 5, pp. Article ID 4886, 2023.
20. M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, and E. Polska-Adach, "Strongly basic anion exchanger Lewatit MonoPlus SR-7 for acid, reactive, and direct dyes removal from wastewaters". Separation Science Technology, vol. 53, no. 7, pp. 1065-1075, 2018.
21. M.A. Kamboh, I.B. Solangi, S. Sherazi, and S. Memon, "Synthesis and application of p-tert-butylcalix[8]arene immobilized material for the removal of azo dyes". Journal of Hazardous Materials, vol. 186, no. 1, pp. 651-658, 2011.
22. F.A.A. Villa and A.H. Anaguano, "Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes". Revista de Investigación Agraria y Ambiental, vol. 4, no. 2, pp. 27-37, 2013.
23. M. Wawrzekiewicz and Z. Hubicki, "Anion exchange resins of tri-n-butyl ammonium functional groups for dye baths and textile wastewater treatment". Solvent Extraction Ion Exchange, vol. 34, no. 6, pp. 558-575, 2016.
24. B. Bindhu, H. Shaji, K. Kuruvila, M. Nazerine, and S. Shaji, "Removal of total hardness using low cost adsorbents". IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 1114, no. 1, pp. Article ID 012089, 2021.

25. B. Meroufel, O. Benali, M. Benyahia, Y. Benmoussa, and M. Zenasni, "Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Energy and Environment*, vol. 4, no. 3, pp. 482-491, 2013.
26. S. Ismadji, F.E. Soetaredjo, and A. Ayucitra, "Chapter 4 - The Equilibrium Studies in the Adsorption of Hazardous Substances Using Clay Minerals ". En: *Clay Materials for Environmental Remediation*. pp. 57-92, Springer, 2015.
27. D. Figueroa, A. Moreno, and A. Hormaza, "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz". *Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 14, no. 26, pp. 105-120, 2015.
28. Lewatit®, catálogo resina MonoPlus S 108 H. Tratamiento de intercambio catiónico. pp. 4, 2012. Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-S-108-ES-L.pdf>.
29. Lewatit®, catálogo resina MonoPlus M 500 OH. Tratamiento de intercambio aniónico. pp. 4, 2012. Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-M-500-SP-L.pdf>.
30. R. Huang, Q. Zhang, H. Yao, X. Lu, Q. Zhou, and D. Yan, "Ion-exchange resins for efficient removal of colorants in bis (hydroxyethyl) terephthalate". *ACS omega*, vol. 6, no. 18, pp. 12351-12360, 2021.
31. I.F. Macías-Quiroga, Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$, en: Tesis de Doctorado en Ingeniería - Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2021.
32. N. Marín-González, Oxidación catalítica en medio heterogéneo de un colorante azoico empleando el sistema peróxido activado con bicarbonato, en: Tesis de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2022.
33. Nanocolor®, DQO 160 (REF. 985 026). Demanda Química de Oxígeno. pp. 2, 2018. Disponible en: https://es.vwr.com/assetsvc/asset/es_ES/id/27171989/contents/ifu_nanocolor-cod-160-tube-test-with-barcode.pdf.
34. G. Darmograi, B. Prelot, A. Geneste, L.-C. De Menorval, and J. Zajac, "Removal of three anionic orange-type dyes and Cr (VI) oxyanion from aqueous solutions onto strongly basic anion-exchange resin. The effect of single-component and competitive adsorption". *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 508, pp. 240-250, 2016.
35. M. Wawrzkievicz, "Anion-exchange resins for CI Direct Blue 71 removal from aqueous solutions and wastewaters: Effects of basicity and matrix composition and structure". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 29, pp. 11838-11849, 2014.
36. K. Wojciechowski, L. Szuster, J. Rutowicz, and A. Kaminska, "Dyeing properties of CI Acid Blue 193 and the non-equivalent properties of CI Acid Black 194 produced by different manufacturers". *Coloration Technology*, vol. 130, no. 3, pp. 215-220, 2014.
37. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0631 de 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible: Colombia, Bogotá D.C., 2015. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-631-de-2015/>.
38. M. Fathy, T.A. Moghny, A.E. Awadallah, and A.-H.A. El-Bellihi, "Study the adsorption of sulfates by high cross-linked polystyrene divinylbenzene anion-exchange resin". *Applied Water Science*, vol. 7, pp. 309-313, 2017.
39. M. Fathy, T.A. Moghny, A.E. Awadallah, and A.-H.A. El-Bellihi, "Adsorption kinetics of sulfates by anion exchange resin containing pristine multiwalled carbon nano tubes". *Global Journal of Research in Engineering*, vol. 14, no. 1, 2014.

Capítulo 4. Evaluación de la actividad catalítica

En este capítulo se describe la aplicación del sistema Co/Al-PILC-BAP para la oxidación del agua residual textil (C/F-SAC-SBA), haciendo énfasis en el efecto de las dosis de H_2O_2 y $NaHCO_3$ sobre el grado de mineralización (remoción de carbono total, CT) y biodegradabilidad (remoción de DQO).

La influencia de las concentraciones de los reactivos en el proceso de oxidación y sus interacciones se estudió mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en un diseño central compuesto (DCC). Los datos de remoción de CT y DQO presentaron un buen ajuste a los modelos de regresión de segundo orden y tras la validación experimental los errores en las respuestas predichas y experimental fueron menores al 6.51%.

Bajo las condiciones óptimas de reacción establecidas en el diseño experimental, se realizó el estudio cinético a 25 °C. Mediante la ecuación empírica de Behnajaday-Modirshahla-Ghanbery (BMG) se describió la velocidad de degradación de CT y DQO, y esta última variable de respuesta se ajustó adecuadamente a una pseudo-cinética de segundo orden.

Aunque la DQO al final del proceso de oxidación fue superior al límite de vertimiento permisible establecido en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, la relación DBO_5/DQO indicó que el sistema Co/Al-PILC-BAP aumentó la biodegradabilidad respecto a los otros tratamientos y permitiría la posterior aplicación de un tratamiento biológico. Adicionalmente, los bioensayos con plántulas de lechuga indicaron una disminución en la toxicidad del ARnD después del tratamiento con el sistema Co/Al-PILC-BAP.

Capítulo 4. Evaluación de la actividad catalítica

Tras la aplicación en secuencia de los procesos de coagulación/floculación (C/F) e intercambio iónico con resinas catiónicas (SAC) y aniónicas (SBA) para el tratamiento del agua residual textil, se procedió a evaluar la actividad del catalizador Co/Al-PILC en el sistema BAP, a partir del planteamiento de un diseño central compuesto (DCC) y la metodología de superficie de respuesta (RSM).

De forma general el seguimiento de la actividad catalítica de un material involucra los siguientes pasos:

- 1) Activación del catalizador.
- 2) Selección de la reacción modelo representativa de la actividad catalítica.
- 3) Ensayos experimentales incluyendo la medición del avance de la reacción en función del tiempo.
- 4) Análisis de datos.
- 5) Validación de experimentos.

Para la ejecución de los pasos antes descritos, deben plantearse experimentos con diferentes concentraciones de reactivos, carga de catalizador, temperatura, agitación, y realizar el seguimiento de los productos en función del tiempo de reacción.

La elección de los factores de mayor influencia en la oxidación del agua residual textil para la posterior formulación de un diseño experimental se realizó en base estudios previos, específicamente los realizados por [Mora-Bonilla et al., \(2020\)](#) y [Macías-Quiroga et al., \(2021\)](#), quienes emplearon el sistema Co-BAP en medio homogéneo y heterogéneo, respectivamente [1, 2]. En estas investigaciones se evaluó el efecto de los factores individuales para el sistema BAP mediante la aplicación de blancos de reacción, y se encontró que las oxidaciones son eficientes a temperatura ambiente y bajo condiciones de agitación que garanticen dispersión del catalizador [1, 2]. [Macías-Quiroga et al., \(2021\)](#) estudió la influencia de la carga del catalizador en la oxidación de dos colorantes azoicos con el sistema Co/Al-PILC-BAP y encontró que cargas de catalizador entre 1.5-2.5 g/L promueven la descomposición del H₂O₂ hacia la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) [2]. Además, las dosis de H₂O₂ y NaHCO₃ varían dependiendo de la concentración y tipo de contaminantes a tratar [1, 2], lo que se soporta en otros artículos de interés del sistema BAP [3-6]. Por lo anterior, para la evaluación de la actividad catalítica en esta tesis se analizó el efecto de las concentraciones de NaHCO₃ y H₂O₂ sobre las remociones de CT y DQO, manteniendo constante la carga del catalizador en 2 g/L.

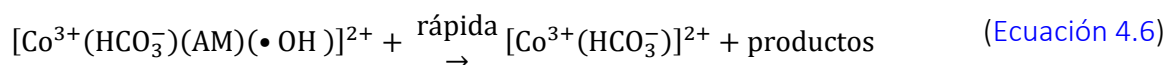
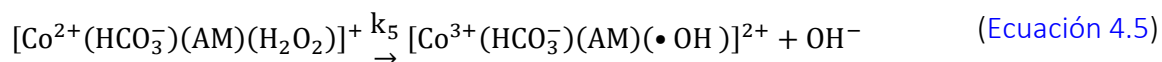
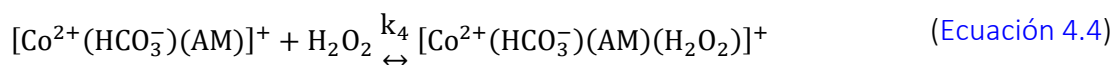
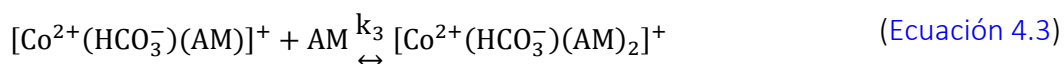
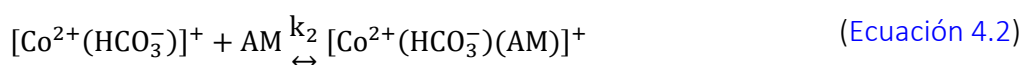
4.1 Marco teórico

4.1.1 Mecanismo de activación del H₂O₂ en el sistema BAP catalizado con Co

La oxidación de compuestos orgánicos en procesos de oxidación avanzados (POxAs) basados en peróxido de hidrógeno (H₂O₂) ocurre por la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y puede representarse mediante varios mecanismos de reacción, dependiendo del tipo de contaminante y el catalizador empleado [6]. Específicamente en el sistema BAP catalizado con cobalto, las rutas de activación del H₂O₂ fueron estudiadas en medio homogéneo y heterogéneo por Xu et al., (2011b) y Duan et al., (2015), respectivamente [3, 7].

En la degradación del azul de metileno (AM) en medio homogéneo (Co²⁺/HCO₃⁻/H₂O₂), Xu et al., (2011b) encontraron una relación entre la cantidad de bicarbonato en el sistema y la generación de radicales •OH. A concentraciones de bicarbonato entre 50-100 mmol/L se identificó la formación de complejos [Co²⁺(HCO₃⁻)₂] y una baja degradación del AM, en tanto que a concentraciones más bajas (5-10 mmol/L), se formaron complejos más estables [Co²⁺(HCO₃⁻)]⁺, que generaron radicales •OH tipo jaula transitorios, que favorecieron la remoción del colorante [3].

El mecanismo propuesto para la decoloración del azul de metileno fue descrito mediante las Ecuaciones 4.1 – 4.7 y confirmado por Li et al., (2012) [3, 8]. Luego de la formación del complejo entre el Co²⁺ y HCO₃⁻ (Ecuación 4.1), ocurre la coordinación con el colorante para producir [Co²⁺(HCO₃⁻)(AM)]⁺ (Ecuación 4.2) o [Co²⁺(HCO₃⁻)(AM)₂]⁺ (Ecuación 4.3). El H₂O₂ en la solución acuosa forma el complejo estable [Co²⁺(HCO₃⁻)(AM)(H₂O₂)]⁺ (Ecuación 4.4) y oxida al Co²⁺ en Co³⁺, dando paso a la generación de •OH (Ecuación 4.5), radicales generados en mayor proporción. Finalmente, el compuesto orgánico es degradado (Ecuación 4.6) y con la reducción del Co³⁺ a Co²⁺ se producen otras ROS, como por ejemplo •O₂⁻ (Ecuación 4.7) [3, 6, 8].



Li et al., (2012) consideraron que la Ecuación 4.6 es el paso determinante de la reacción y de esta forma propusieron la Ecuación 4.8 para la tasa de degradación del azul de metileno [8].

$$-\frac{dAM}{dt} = \frac{k_5 k_4 k_2 [Co^{2+}] [H_2O_2]}{\frac{1 + k_1}{[AM]_0} + k_3 k_2 k_1 [AM]_0 + (1 + k_5) k_4 k_2 k_1 [H_2O_2] + k_1 k_2} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Duan et al., (2015) definieron el mismo mecanismo de reacción (Ecuaciones 4.1 – 4.7) para la degradación del colorante naranja ácido 7 en el sistema BAP heterogéneo, empleando como catalizador CoxOy-N/GAC (GAC = Granular Activated Carbon). Los autores reportan que la activación del H₂O₂ y la formación de radicales como •OH y •O₂⁻ ocurre en la superficie del catalizador [7].

4.1.2 Modelos cinéticos

De forma general, la velocidad de degradación de moléculas orgánicas (MO) ha sido expresada mediante la Ecuación 4.9, considerando que los radicales hidroxilos (•OH) son generados en mayor proporción en los diferentes POxAs [9, 10].

$$r = -\frac{dC_{MO}}{dt} = k_{\bullet OH} C_{\bullet OH} C_{MO}^n + \sum_i k_{\bullet OX_i} C_{\bullet OX_i} C_{MO}^n \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

donde: k = constante cinética, $C_{\bullet OH}$ = concentración de radicales hidroxilos, C_{MO} = concentración de la molécula orgánica, n = orden de reacción, t = tiempo, $\bullet OX_i$ = oxidantes distintos al •OH.

Dada la complejidad de las reacciones químicas involucradas, la aplicación de la Ecuación 4.9 carece de utilidad práctica, puesto que se requeriría describir en detalle todos los pasos individuales, así como medir directamente la concentración de ROS. Un enfoque matemático simplificado implica el cálculo de cinéticas aparentes, en donde se describe la cinética global de la reacción sin necesidad de abordar los detalles de los pasos intermedios [11].

La Ecuación 4.10 es una simplificación de la Ecuación 4.9, en la que una constante cinética aparente (k_{app}) agrupa los valores de las constantes cinéticas de formación y las concentraciones de las diferentes ROS [9, 10].

$$r = -\frac{dC_{MO}}{dt} = k_{app} C_{MO}^n \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

Las cinéticas aparentes más usuales en los POxAs son los modelos de orden $n = 0, 1$ y 2 . La integración numérica de la Ecuación 4.10 permite obtener las Ecuaciones 4.11, 4.12 y 4.13, respectivamente.

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

$$\frac{C_{MO,t}}{C_{MO,o}} = \exp(-k_1 t) \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

$$\frac{C_{MO,t}}{C_{MO,o}} = \frac{1}{k_2 C_{MO,o} t + 1} \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

En estas ecuaciones k_0 [$\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$], k_1 [min^{-1}] y k_2 [$\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}$], son constantes cinéticas aparentes para la degradación de moléculas orgánicas (MO) en los modelos de orden 0, 1 y 2, respectivamente; t [min] es el tiempo de reacción, C_o [mol/L] es la concentración inicial y C_t [mol/L] es la concentración en un tiempo t .

El ajuste a una cinética u otra proporciona información de las interacciones entre las moléculas, la dependencia respecto a la concentración de reactivos y el tiempo de reacción [12]. En las cinéticas de orden cero, sin importar cuanto reactivo haya, la relación entre la concentración y el tiempo es lineal, por lo que la velocidad de reacción permanece constante [11]. La cinética de oxidación del azul de metileno utilizando el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{BAP}$ fue estudiada por [Li et al., \(2012\)](#). Para una concentración de HCO_3^- de 10 mM, la absorbancia máxima del AM a 664 nm disminuyó rápidamente y desapareció por completo al cabo de unos 30 min. Los datos de decoloración se ajustaron a una cinética de orden cero durante los primeros 15 minutos y después hubo un decrecimiento exponencial [8].

Para la cinética de orden uno, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactivos, la relación entre la concentración de los reactivos y el tiempo es exponencial, lo que implica que la concentración disminuye rápidamente al principio de la reacción y más lentamente a medida que avanza el tiempo [11]. [Gil-Pavas et al., \(2009\)](#) utilizaron un proceso electrocatalítico para la degradación de aguas residuales de una industria de resinas fenólicas, alcanzando remociones de fenol, COT y DQO equivalentes al 88, 38 y 52%, respectivamente; y los datos de degradación siguieron una cinética de primer orden durante los 250 min de reacción [13].

En cuanto a las cinéticas de segundo orden, las reacciones tienden a ser más rápidas que las de orden cero al inicio de la reacción, pero a medida que avanza el tiempo la velocidad disminuye, siendo más lentas en comparación con las de primer orden, ya que requiere de la interacción entre dos reactivos y de energía para que ocurra la reacción. Además, presentan una mayor dependencia a la concentración de los reactivos y un pequeño cambio en la concentración tendría un impacto más significativo en la velocidad de reacción [11].

[Moersidik et al., \(2020\)](#) realizaron un tratamiento de electrocoagulación seguido de un POxAs basado en ozono para disminuir del contenido de níquel y DQO de aguas residuales de la industria galvanoplástica. Las remociones de Ni (99.75%) y DQO (51.25%) se ajustaron a una cinética de segundo orden durante los 50 min de tratamiento [14].

En general, las tasas de degradación y el orden de la cinética dependen del tipo de POxAs y la concentración de compuestos orgánicos en la solución a tratar. Los modelos cinéticos de pseudo primer orden suelen ser los más comunes [15], indicando que la degradación es rápida y la concentración de oxidantes es aproximadamente constante durante la oxidación de los compuestos orgánicos [16]. Sin embargo, cabe resaltar que la mayoría de las investigaciones se han enfocado en el tratamiento de aguas sintéticas con una molécula modelo y en las aguas residuales se podría presentar un comportamiento diferente.

Otros modelos completamente empíricos, cuyas predicciones no se basan en el conjunto de reacciones químicas que ocurren en los POxAs también han sido propuestos [17]. Dentro de estas cinéticas se destacan los modelos de Behnajaday-Modirshahla-Ghanbery (BMG) y la ecuación de Fermi.

La cinética BMG (Ecuación 4.14) fue propuesta por Behnajady et al., (2007) para la oxidación del amarillo ácido 23 en un proceso Fenton homogéneo [18], y desde entonces, se ha utilizado ampliamente en estudios cinéticos de eliminación de colorantes como azul directo 71, naranja ácido 7, verde de malaquita, azul de metileno; tanto en procesos Fenton, tipo Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton [17, 19-21].

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{t}{m + bt} \quad (\text{Ecuación 4.14})$$

Para explicar las constantes características (m y b) de este modelo, se evalúan los dos casos extremos de la ecuación que resulta al derivar la Ecuación 4.14, como se indica en la Ecuación 4.15.

Cuando está iniciando la reacción y el tiempo tiende a cero (Ecuación 4.16), la derivada ($1/m$) indica la tasa de degradación inicial; por el contrario, cuando t tiende a infinito, la derivada ($1/b$) denota la máxima capacidad de remoción (Ecuación 4.17).

$$\frac{d(C_t/C_o)}{dt} = \frac{-m}{(m + bt)^2} \quad (\text{Ecuación 4.15})$$

$$\frac{d(C_t/C_o)}{dt} = -\frac{1}{m} \quad (\text{Ecuación 4.16})$$

$$\frac{1}{b} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_o} \quad (\text{Ecuación 4.17})$$

En contraste, la ecuación de Fermi (Ecuación 4.18) ha sido implementada para describir cinéticas de oxidación de reacciones heterogéneas que a menudo presentan un comportamiento sigmoide, debido a un periodo de inducción en el que la degradación del contaminante es lenta, correspondiente al tiempo requerido para la activación de las especies metálicas en la superficie; seguido por una rápida descomposición [22]. Dentro de los estudios de aplicación del modelo se mencionan a modo de ejemplo la degradación del naranja ácido 7 utilizando un catalizador a base de saponita [22] y la remoción del ponceau 4R en un proceso CWPO [23].

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[k(t - t^*)]} \quad (\text{Ecuación 4.18})$$

donde C_o y C_t son las concentraciones inicial y en el tiempo t del compuesto orgánico, k es la constante de velocidad de reacción y t^* es el tiempo de transición (cuya ubicación corresponde al punto de inflexión de la curva de concentración aparente).

4.1.3 Diseños experimentales

Estudiar el efecto de las variables de un proceso individualmente sobre las funciones objetivo o de respuesta, es una metodología que requiere mucho tiempo, sobre todo en sistemas multivariantes y cuando se considera más de una respuesta en el estudio [24]. En la mayoría de las investigaciones se emplean diferentes enfoques que permiten evaluar simultáneamente los factores de mayor influencia, así como determinar las condiciones de operación óptimas de un proceso, siendo los diseños estadísticos de experimentos la forma más eficaz de hacer estas pruebas [23].

Los diseños experimentales son técnicas estructuradas y sistemáticas que permiten establecer el número de ensayos a realizar y de qué manera (aleatoriamente), minimizando la variabilidad y el sesgo, y permitiendo además obtener correlaciones de las variables de respuesta a partir de las cuales se pueden hacer inferencias sobre el fenómeno de estudio [25]. En cuanto a la optimización de las funciones de respuesta, se emplean diferentes herramientas estadísticas y matemáticas que se acoplan a los diseños experimentales, para analizar las interacciones entre las variables [24, 26]. Por ejemplo, para predecir las condiciones de operación óptimas en la eliminación de contaminantes mediante procesos avanzados de oxidación (AOP) se ha empleado ampliamente la metodología de superficie de respuesta (MSR) [27].

Después de la etapa experimental, con la MSR se puede explorar en forma detallada la región experimental inicial, o bien, desplazarla en una dirección adecuada, permitiendo encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso [28]. Esta técnica utiliza el análisis de regresión múltiple (bien sea lineal, cuadrático, cúbico o de orden superior) y una vez con un modelo debidamente ajustado y validado, se construye una superficie de respuesta para encontrar la combinación de niveles en los factores que dan por resultado valores óptimos de las respuestas [4, 23, 26]. Diferentes tipos de diseño experimentales como Box-Behnken, D-optimal y el diseño compuesto central (DCC), son solo algunos de los múltiples diseños utilizados por MSR [28], y de estos el DCC ha sido el más utilizado [2, 26].

El diseño central compuesto (DCC) es un diseño factorial de dos niveles ($2k$) que incluye puntos centrales y axiales, de esta forma, permite estimar la curvatura de los modelos con claridad, además de tener en cuenta los efectos lineales y no lineales de los factores [28]. En esta metodología se evalúan los niveles bajos y altos que se representan con -1 y $+1$, respectivamente, y el punto central como 0 en un intervalo establecido para los experimentos. Igualmente, se

realizan experimentos por fuera del rango experimental, conocidos como puntos mínimos y máximos axiales (denotados como $\pm\alpha$). Estos últimos valores son previamente definidos por el investigador con el objetivo de hacer la predicción de la(s) funcione(s) de respuesta fuera del dominio del modelo [26]. Dado que los distintos factores presentan unidades diferentes, estos se dan en forma de variables codificadas adimensionales (X_1, X_2, X_3 , etc.) que permiten la comparación entre ellas [2].

El esquema del DCC se puede representar de forma general como $y2^k + z2^k + pc$, donde y y z corresponden al número de réplicas de los puntos factoriales (combinación entre los niveles ± 1) y puntos axiales (combinación entre los puntos $\pm\alpha$ con los puntos centrales), respectivamente, k representa el número de factores y pc las réplicas de los puntos centrales (0) [29].

La elección del modelo de regresión depende del conjunto de datos específicos, las relaciones subyacentes entre las variables y los objetivos de la investigación [30]. El modelo de segundo orden (Ecuación 4.19) ha sido ampliamente utilizado [4, 26, 27], teniendo en cuenta su simplicidad respecto a modelos de orden superior, además de que tiene en cuenta efectos lineales, de interacción, y cuadráticos o de curvatura. Los modelos de segundo orden se suelen emplear cuando se cree que el punto óptimo se encuentra dentro de la región experimental, ya sea como un máximo o mínimo [28].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{Ecuación 4.19})$$

donde Y = respuesta predicha, X_{i-j} = factores independientes, n = número de factores estudiados, β_{ij} = coeficientes de interacción y ε = error aleatorio.

4.2 Metodología

4.2.1 Planteamiento del DCC

Se planteó un diseño central compuesto con ayuda del software Design Expert 10® para evaluar la actividad del material Co/Al-PILC en el tratamiento del agua residual textil con el sistema BAP. En la Tabla 4.1 se detallan los niveles evaluados para las concentraciones de H_2O_2 y $NaHCO_3$.

Los valores de los niveles fueron seleccionados con base en resultados de ensayos preliminares de oxidación realizados sobre el ARnD (C/F-SAC-SBA) y los obtenidos por el joven investigador Francisco Javier Ariza Pineda, quien utilizó el sistema Co^{2+} -BAP en medio homogéneo [31].

Tabla 4.1. Niveles de los factores empleados para el DCC.

Factores	Nivel				
	-1.4142	-1	0	+1	+1.4142
X ₁ = Concentración del H ₂ O ₂ [mM]	108.3	150	300	450	491.7
X ₂ = Concentración del NaHCO ₃ [mM]	28.9	40	80	120	131.1

El DCC obtenido de forma aleatoria con el software Design Expert 10® consideró 25 corridas, que incluyeron 5 réplicas en los puntos centrales, duplicados en los puntos factoriales y triplicados en los puntos axiales. El modelo de segundo orden (Ecuación 4.19) fue empleado para ajustar las variables de respuesta del DCC.

Para identificar la importancia de los factores y sus interacciones se realizó el análisis de varianza ANOVA con un nivel de confianza del 95%. El ajuste de los modelos de regresión para la remoción de CT y DQO se confirmó con la evaluación de los parámetros estadísticos coeficientes de determinación (r^2 , r^2 -ajustado, r^2 -predicho), precisión adecuada y coeficiente de variación (CV). El análisis se complementó con diagramas de Pareto, paridad y dispersión de residuales, empleando los programas Design Expert 10® y Statgraphics 19®.

Las concentraciones de H₂O₂ y NaHCO₃ se optimizaron de forma independiente y en conjunto, empleando un enfoque multiobjetivo sobre las remociones de CT y DQO con la función de deseabilidad. Las respuestas previstas por el modelo se validaron con ensayos experimentales adicionales, y para cuantificar la diferencia entre las predicciones y los valores reales, así como estimar la bondad del ajuste, se calculó el error cuadrático medio (MSE - por sus siglas en inglés Mean Squared Error) y el coeficiente de determinación (r^2).

4.2.2 Ensayos de oxidación

Los ensayos de oxidación se realizaron durante 5 horas manteniendo constantes las condiciones de presión (79 kPa), temperatura (25°C) y agitación (300 rpm) (Figura 4.1). Adicionalmente se emplearon aireadores de agua para suministrar oxígeno disuelto al reactor y favorecer la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS).



Figura 4.1. Montaje para la oxidación del agua residual textil empleando el sistema Co/Al-PILC-BAP.

Los reactores se cargaron con 150 mL del agua residual textil previamente tratada por (1) coagulación floculación (C/F) e (2) Intercambio iónico (SAC-SBA), posteriormente, se agregó una cantidad específica de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y, una vez disuelta la sal y estabilizado el pH se reservó una porción de la solución (50 mL) para cuantificar las concentraciones iniciales de carbono total y demanda química de oxígeno (CT_0 y DQO_0).

A continuación, al volumen de solución del agua residual textil con NaHCO_3 se adicionó una carga de catalizador de 2 g/L [32] y la suspensión se agitó durante 15 min. Posteriormente, se adicionó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se dio inicio a la oxidación. Al finalizar el tiempo de reacción, las muestras se filtraron con membranas de celulosa de 0.45 μm para separar el catalizador y cuantificar las concentraciones finales de carbono total y demanda química de oxígeno (CT_f y DQO_f).

Las concentraciones de CT fueron cuantificadas en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania) y los análisis de DQO se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la ficha técnica del kit Nanocolor® DQO 160 (Ref. 985 026) para el rango bajo 15-160 mg/L [33]. El cálculo del grado de mineralización y remoción de DQO se realizó empleando las Ecuaciones 4.20 y 4.21, respectivamente.

$$\text{Mineralización (\%)} = \frac{\text{CT}_0 - \text{CT}_f}{\text{CT}_0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.20})$$

donde CT_0 y CT_f son las concentraciones inicial y final de carbono total en el medio de reacción.

$$\text{Remoción DQO (\%)} = \frac{\text{DQO}_0 - \text{DQO}_f}{\text{DQO}_0} \quad (\text{Ecuación 4.21})$$

donde DQO_0 y DQO_f son los valores de demanda química de oxígeno al inicio y al final del ensayo de oxidación.

Para promover la descomposición del H_2O_2 remanente que causa interferencias en la cuantificación de la DQO [34], se agregó bisulfito de sodio (Na_2SO_3), compuesto que reduce al peróxido de hidrógeno sin reaccionar [35]. El Na_2SO_3 se adicionó al medio de reacción con agitación durante 15 min.

4.2.3 Cinética de remoción de CT y DQO

A las condiciones óptimas de reacción establecidas en el diseño experimental y a una temperatura de 25 °C se estudió la velocidad de remoción del CT y DQO.

Los datos experimentales se ajustaron a cinéticas aparentes de primer y segundo orden (Ecuaciones 4.12 y 4.13) y a la ecuación empírica BMG (Ecuación 4.14), mediante técnicas de regresión no lineal empleando el software MATLAB® (R2022a). La calidad del ajuste se evaluó

mediante el cálculo de los coeficientes de determinación (r^2 , r^2 -ajustado), chi-cuadrado (λ^2) e intervalos de confianza estimados con una significancia del 95%.

4.2.4 Ensayos de toxicidad con semillas de lechuga

El bioensayo de toxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca sativa L*) es una prueba estática de toxicidad aguda (120 h de exposición), en la que evaluaron los efectos fitotóxicos de compuestos presentes en el agua residual textil (antes y después de la oxidación) sobre el desarrollo de las plántulas durante los primeros días de crecimiento [36]. La evaluación del desarrollo de la radícula (raíz) y del hipocótilo (tallo) constituyen indicadores representativos para determinar la capacidad de establecimiento y desarrollo de la planta [37].

Para el ensayo se tomaron 10 semillas de *Lactuca sativa L* de tamaño similar, forma y color; se distribuyeron uniformemente sobre papel Whatman N° 3 impregnado con 5 mL de la muestra de agua de prueba y se sellaron con papel parafilm para evitar la pérdida de humedad (deseccación) dentro de una caja de Petri. Las cajas de Petri se incubaron en la oscuridad a 20 ± 2 °C durante 5 días. Las semillas germinadas en cajas de Petri con 5 mL de solución acuosa de sulfato de zinc 0.1 M se tomaron como blanco positivo (no germinación y no crecimiento), dado que el $ZnSO_4$ es un compuesto fitotóxico. El blanco negativo correspondió a semillas impregnadas con agua destilada [36, 37].

Para evaluar el crecimiento de las plántulas de *Lactuca sativa L* en cada uno de los ensayos, al final de la exposición se realizó la medición de la longitud de la radícula y del hipocótilo de las plántulas. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. Los resultados obtenidos en las semillas germinadas en las diferentes muestras se analizaron mediante el porcentaje de germinación relativo (PGR – Ecuación 4.22), crecimiento radicular relativo (CRR Ecuación 4.23) e índice de germinación (IG - Ecuación 4.24) [38].

$$PGR = \frac{\text{Número de semillas germinadas en la muestra problema}}{\text{Número de semillas germinadas en el blanco negativo (agua destilada)}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.22})$$

$$CRR = \frac{\text{Elongación promedio de la radícula en la muestra problema}}{\text{Elongación promedio de la radícula en el blanco negativo (agua destilada)}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.23})$$

$$IG = \frac{PGR \times CRR}{100} \quad (\text{Ecuación 4.24})$$

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Diseño experimental

Los resultados de mineralización (Y_1) y remoción de DQO (Y_2) obtenidos para los 25 ensayos del diseño experimental se resumen en la [Tabla 4.2](#). Las pruebas fueron ejecutadas de forma aleatoria,

resaltando que durante las oxidaciones no se apreciaron cambios físicos perceptibles (coloración o formación de precipitados) en las muestras.

Para el análisis del proceso siguiendo la MSR se consideraron las siguientes etapas: selección del modelo matemático (lineal, cuadrático, cúbico) para el ajuste de los datos experimentales, análisis de varianza (ANOVA) y análisis de los modelos [27, 28].

Tabla 4.2. Valores codificados y experimentales de los ensayos del DCC.

Ensayo	Factores				Variables de Respuesta	
	Codificados		Experimentales [mM]		CT [%]	DQO [%]
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂
1 ^c	0	-α	300	28.9	4.67	25.62
2 ^c	0	-α	300	28.9	4.77	23.61
3 ^b	-1	+1	150	120	6.97	17.57
4 ^c	+α	0	491.7	80	6.96	36.85
5 ^c	+α	0	491.7	80	7.50	39.94
6 ^c	0	-α	300	28.9	4.78	26.35
7 ^a	0	0	300	80	13.22	38.58
8 ^a	0	0	300	80	12.99	37.87
9 ^a	0	0	300	80	13.16	38.12
10 ^c	+α	0	491.7	80	7.03	38.94
11 ^a	0	0	300	80	12.31	37.67
12 ^b	+1	+1	450	120	14.58	42.17
13 ^b	+1	-1	450	40	0.56	31.97
14 ^c	-α	0	108.3	80	4.59	10.02
15 ^c	-α	0	108.3	80	4.75	12.77
16 ^c	0	+α	300	131.1	15.03	31.21
17 ^b	-1	-1	150	40	5.28	11.01
18 ^c	0	+α	300	131.1	15.67	33.28
19 ^b	+1	-1	450	40	0.50	33.52
20 ^a	0	0	300	80	13.29	37.25
21 ^b	-1	+1	150	120	7.82	16.04
22 ^c	0	+α	300	131.1	15.07	34.79
23 ^b	-1	-1	150	40	5.25	13.87
24 ^c	-α	0	108.3	80	4.58	11.74
25 ^b	+1	+1	450	120	15.04	41.87

^a Puntos centrales, ^b puntos factoriales, ^c puntos axiales.

Los valores de las variables de respuesta (Tabla 4.2) se ingresaron al software Design-Expert 10 y se realizó el análisis de regresión, ajustando la función de respuesta a una ecuación polinomial

cuadrática. La significancia del modelo fue estimada usando el análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%.

En las Tablas 4.3 y 4.4 se presentan los resultados de la prueba ANOVA para la mineralización y remoción de DQO, respectivamente, tomando como variables independientes las dosis de H_2O_2 (X_1) y de NaHCO_3 (X_2).

Tabla 4.3. Resultados de ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción de CT utilizando el sistema BAP.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	Valor F	Valor- p
Modelo	559.28	5	111.86	996.72	< 0.0001 ^a
X_1	12.7	1	12.7	113.15	< 0.0001 ^a
X_2	300.54	1	300.54	2678.06	< 0.0001 ^a
$X_1 \cdot X_2$	73.81	1	73.81	657.71	< 0.0001 ^a
X_1^2	172.23	1	172.23	1534.68	< 0.0001 ^a
X_2^2	29.49	1	29.49	262.79	< 0.0001 ^a
Residual	2.13	19	0.11		
Carencia de ajuste	0.57	3	0.19	1.96	0.1602 ^b
Error	1.56	16	0.097		

^a Significativo y ^b No significativo al 95 % del intervalo de confianza.

El análisis de varianza (ANOVA) suele ir acompañado de un parámetro estadístico de validación del modelo denominado carencia de ajuste, utilizado para establecer si el modelo de regresión se ajusta adecuadamente a los datos o si hay evidencia de falta de ajuste [27]. Por otra parte, el valor- p es una medida estadística que indica la importancia de los resultados. Valores p inferiores a 0.05 indican que es poco probable que las diferencias observadas entre los grupos se deban al azar y son estadísticamente significativas, ocurriendo el caso contrario si el valor- p es grande [39].

Tabla 4.4. Resultados de ANOVA del modelo cuadrático de superficie de respuesta para la remoción de DQO utilizando el sistema BAP.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	Valor F	Valor-p
Modelo	2885.15	5	577.03	297.24	< 0.0001 ^a
X ₁	2132.20	1	2132.20	1098.33	< 0.0001 ^a
X ₂	186.19	1	186.19	95.91	< 0.0001 ^a
X ₁ ·X ₂	12.05	1	12.05	6.21	0.0221 ^a
X ₁ ²	516.19	1	516.19	265.90	< 0.0001 ^a
X ₂ ²	225.62	1	225.62	116.22	< 0.0001 ^a
Residual	36.88	19	1.94		
Carencia de ajuste	10.07	3	3.36	2.00	0.1542 ^b
Error	26.81	16	1.68		

^a Significativo y ^b No significativo al 95 % del intervalo de confianza.

De acuerdo con los análisis estadísticos realizados para la mineralización (Tabla 4.3) y para la remoción de DQO (Tabla 4.4), el hecho de que la carencia de ajuste hubiese sido no significativa en ambos casos, implica que los modelos de regresión describieron adecuadamente las relaciones entre los factores experimentales y la función de respuesta. Así mismo, los valores *p* indican que tanto los modelos, como las concentraciones de reactivos (X₁, X₂) y sus interacciones (X₁·X₂, X₁², X₂²) son significativos, por lo que las regresiones también pueden ser aplicadas para predecir las funciones de respuesta.

Los modelos de regresión asociados a los análisis ANOVA para la mineralización (Y₁) y remoción de DQO (Y₂) se presentan en las Ecuaciones 4.25 y 4.26, respectivamente.

$$Y_1 = -8.9977 + 0.0792X_1 + 0.12795X_2 + 5.0625 \times 10^{-4}X_1X_2 - 1.9020 \times 10^{-4}X_1^2 - 1.1068 \times 10^{-3}X_2^2 \quad (\text{Ecuación 4.25})$$

$$Y_2 = -35.0111 + 0.2542X_1 + 0.50931X_2 + 2.0458 \times 10^{-4}X_1X_2 - 3.2928 \times 10^{-4}X_1^2 - 3.0614 \times 10^{-3}X_2^2 \quad (\text{Ecuación 4.26})$$

donde X₁ y X₂ son las concentraciones de H₂O₂ [mM] y NaHCO₃ [mM], respectivamente.

Los coeficientes de los polinomios representan el peso de cada variable, del efecto cuadrático y de las interacciones de primer orden de los factores analizados [26]. Considerando los efectos de primer orden, el signo positivo indica que las concentraciones de H₂O₂ y NaHCO₃ influyeron significativamente, sin embargo, el signo negativo de los efectos cuadráticos sugiere que pueden ocurrir reacciones paralelas en el sistema BAP [2].

Para soportar las observaciones anteriores, se utilizó el software Statgraphics 19® y se obtuvieron los diagramas de Pareto presentados en las Figuras 4.2a y 4.2b, los cuales representan gráficamente la influencia de los factores y sus interacciones en las variables de respuesta.

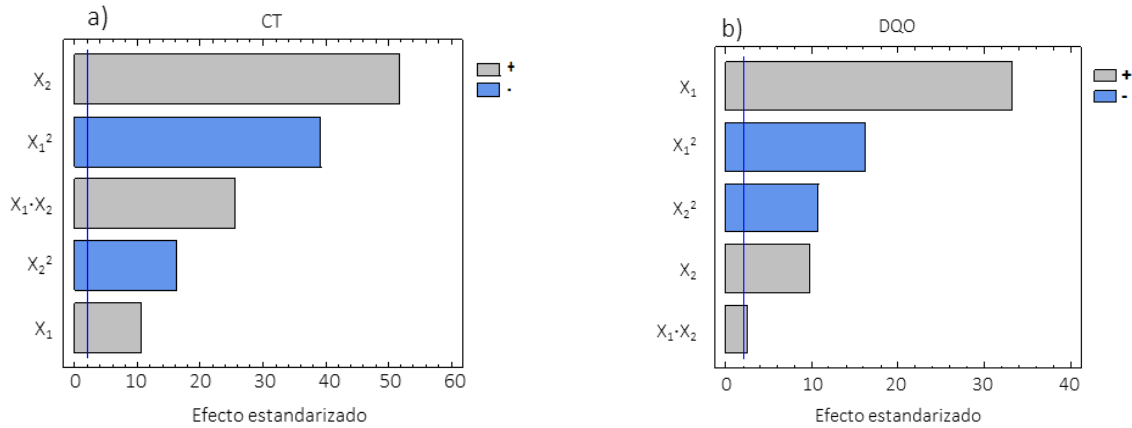


Figura 4.2. Diagrama de Pareto estandarizado. a) Mineralización y b) Remoción de DQO. (X₁ = Concentración del H₂O₂ [mM], X₂ = Concentración del NaHCO₃ [mM]).

El diagrama de Pareto muestra las categorías en el eje y, con sus respectivas frecuencias o magnitudes en el eje x (representadas por barras), donde las barras que cruzan la línea de referencia son estadísticamente significativas. Las barras están dispuestas en orden descendente, con la categoría que tiene la mayor frecuencia o magnitud ubicada en el extremo superior [40].

Los efectos positivos del diagrama de Pareto permiten concluir que la presencia de NaHCO₃ en el sistema favorece la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y, en consecuencia, se favorece la mineralización, pero un exceso tanto de H₂O₂ como de NaHCO₃ podría dar lugar al efecto scavenger (Ecuación 4.27) [41] y/o a la recombinación de ROS (Ecuación 4.27 – 4.30) [42].



Para analizar el ajuste de los dos modelos de regresión (Ecuaciones 4.25 y 4.26) y de esta forma verificar que proporcionan una buena aproximación del sistema bajo estudio, se realizaron diagramas de paridad (Figuras 4.3) y diagramas de dispersión de residuales (Figuras 4.4).

En los diagramas de paridad (Figuras 4.3a y 4.3b) se comparan los datos experimentales con los datos calculados a partir del modelo. Cada punto tiene coordenadas (x, y), donde y es el valor calculado y x es el valor experimental correspondiente. Al gráfico se agrega una línea de la ecuación $y = x$, es decir, de pendiente igual a 1, y esta se toma como referencia [43].

De forma general se observa que para los dos casos los puntos de dispersión están bastante cerca de la línea $x = y$, lo que indica que existe una correspondencia entre los valores calculados y los experimentales.

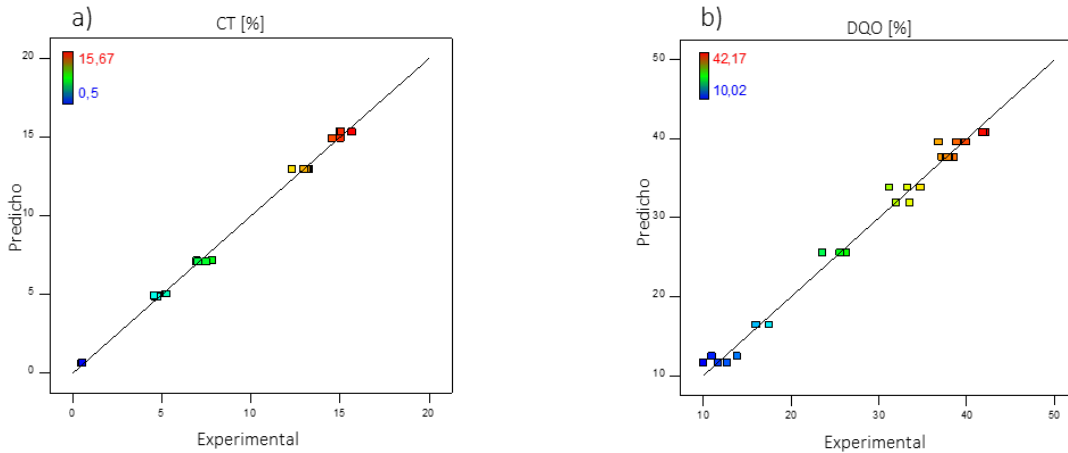


Figura 4.3. Gráficos de valores previstos frente a valores reales para la degradación de aguas residuales textiles. a) Mineralización, y b) Remoción de DQO.

En los diagramas de dispersión de residuos que se muestran en las Figuras 4.4a y 4.4b, se presentan específicamente los valores predichos con los modelos en función de los residuos alrededor de la $media = 0$. En estas gráficas, la línea horizontal en $y = 0$ representa el centro de los residuos y tanto la ubicación como el patrón de los puntos da una idea de la bondad del ajuste [27].

Para la evaluación de mineralización y remoción de DQO se observó un comportamiento aleatorio extendiéndose alrededor de $y = 0$ de manera normal, indicando que el modelo se ajusta bien a los datos. Por otro lado, en las gráficas se puede observar que no hubo residuos fuera de las líneas rojas, por lo que se considera no hay valores atípicos.

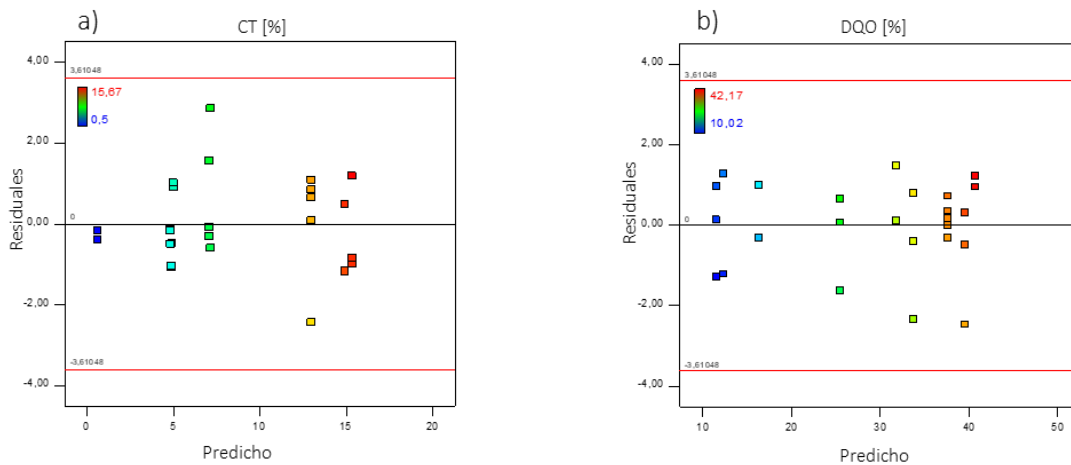


Figura 4.4. Dispersión de los valores predichos en función de los residuos para la degradación de aguas residuales textiles. a) Mineralización, y b) Remoción de DQO.

De igual forma se determinó la calidad de los ajustes del modelo mediante la evaluación de los coeficientes de determinación (r^2 , r^2 -ajustado, r^2 -predicho) y la precisión adecuada (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Parámetros estadísticos del ajuste.

Parámetros estadísticos	CT	DQO
r^2	0.9962	0.9874
r^2_{ajustado}	0.9952	0.9841
r^2_{predicho}	0.9933	0.9777
Precisión adecuada	89.644	42.758

Para medir de forma global la calidad del modelo de regresión múltiple, a partir del análisis ANOVA se calcula el coeficiente de determinación (r^2) y sus variantes r^2_{ajustado} y r^2_{predicho} (Tabla 4.5). Con el parámetro r^2 se puede describir el ajuste general del modelo a los datos, r^2_{ajustado} es una versión modificada que tiene en cuenta el número de variables independientes, y r^2_{predicho} brinda una indicación de la capacidad del modelo para generalizar y hacer predicciones precisas sobre nuevos datos [29].

Por lo general, se cumple que $0 \leq r^2_{\text{predicho}} \leq r^2_{\text{ajustado}} \leq r^2 \leq 1$. Valores cercanos a 1 indican que los factores estudiados junto con sus interacciones explican un alto porcentaje de las variaciones observadas en las variables de respuesta [29]. Para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 0.7 [29], adicionalmente, se ha establecido que los valores de r^2_{predicho} y r^2_{ajustado} concuerdan razonablemente cuando su diferencia es inferior a 0.2 [27, 44].

Por lo anterior, los valores de r^2 para las dos variables de respuesta confirman la validez de los modelos propuestos y se cumple que $0 \leq r^2_{\text{predicho}} \leq r^2_{\text{ajustado}} \leq r^2 \leq 1$, donde las diferencias entre r^2_{predicho} y r^2_{ajustado} son menores a 0.2.

Para medir la relación señal/ruido y comparar el rango de los valores pronosticados en los puntos de diseño con el error de predicción promedio se utiliza el parámetro estadístico de precisión adecuada [27, 45]. Una relación superior a 4 indican señales adecuadas, por lo que el modelo se puede utilizar [39]. En esta investigación, los valores de precisión adecuada fueron de 89.6 y 42.8 para los modelos de mineralización y remoción de DQO, respectivamente.

En cuanto a la dispersión de los puntos alrededor de la media, se calculó el coeficiente de variación (CV). Los valores de CV estuvieron entre 3.87 y 4.82%, lo que indica una baja dispersión entre los datos ajustados y los reales. En general, los modelos son aceptables cuando el coeficiente de varianza (CV) es inferior al 10% [27].

4.3.2 Optimización mediante MSR y validación

Teniendo en cuenta la validez estadística de los modelos propuestos, las concentraciones de H_2O_2 y $NaHCO_3$ que maximizan la degradación del agua residual textil se optimizaron de forma independiente. Los resultados se corroboraron con el enfoque de optimización multiobjetivo y la función de deseabilidad en el software Design-Expert 10®.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran las superficies de respuesta y de contorno de los modelos cuadráticos correspondientes a la mineralización y remoción de DQO. De las Figuras 4.5a y 4.6a se aprecia que las funciones presentan puntos máximos, confirmado el criterio de la segunda derivada aplicado sobre las Ecuaciones 4.26 y 4.27. Al realizar la optimización matemática se obtuvieron las mínimas concentraciones de reactivos asociadas a las máximas remociones de CT y DQO.

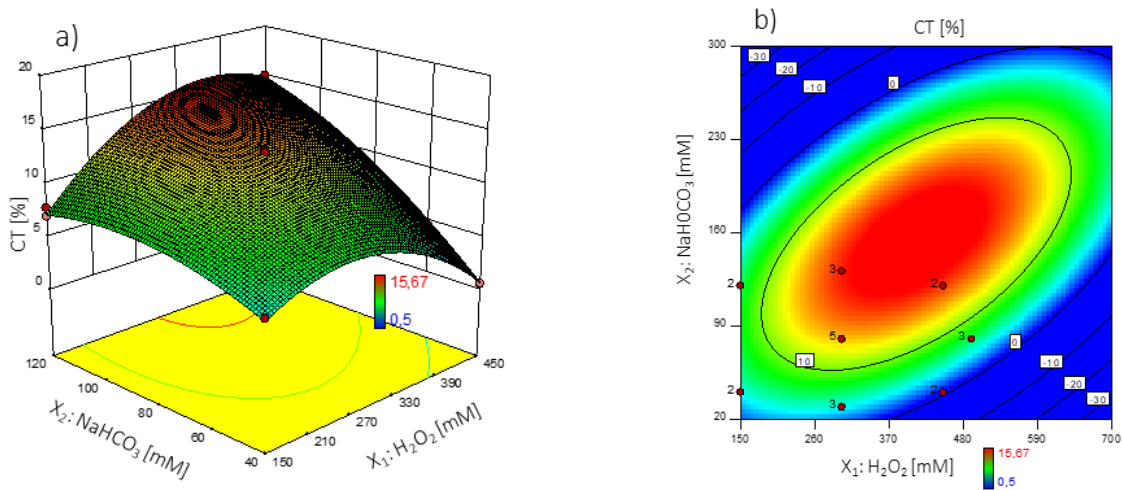


Figura 4.5. Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático para la mineralización. a) Superficie de respuesta 3D, b) Superficie de contorno.

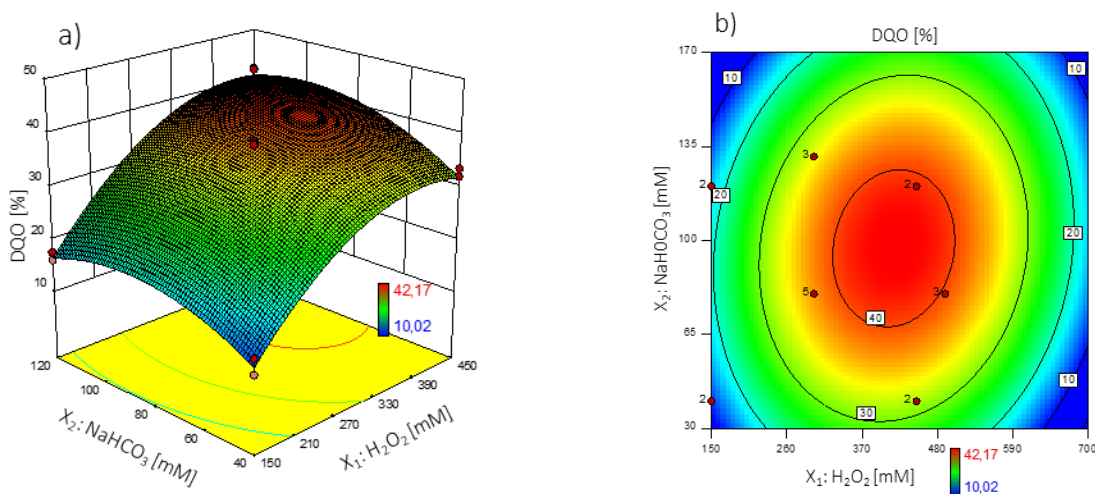


Figura 4.6. Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático de remoción de DQO. a) Superficie de respuesta 3D, b) Superficie de contorno.

Al optimizar el modelo de CT de manera independiente, se predijo que la máxima remoción es del 16.92%, con dosis de 409.87 mM de H_2O_2 y 151.54 mM de NaHCO_3 , valores que se encuentran dentro de la zona roja en la superficie de contorno (Figura 4.5b). En cuanto a la optimización independiente del modelo de remoción de DQO, se predijo un máximo de 42.61% con dosis de 416.15 mM de H_2O_2 y 97.08 mM NaHCO_3 .

Las mayores remociones de CT y DQO con el enfoque de optimización multiobjetivo y una deseabilidad de 0.95 se obtuvieron a concentraciones de 393.3 mM de H_2O_2 y 114.3 mM de NaHCO_3 , correspondientes a mineralización del 15.67% y remoción de DQO del 41.44%. El análisis de las zonas rojas de las Figuras 4.5b y 4.6b permitió establecer que concentraciones medias-altas de H_2O_2 (260-590 mM) y NaHCO_3 (60-140 mM) favorecen la degradación del agua residual textil.

Para garantizar la confiabilidad, aplicabilidad práctica y predicción de los modelos matemáticos obtenidos, se realizó la validación experimental tomando valores por dentro y por fuera del conjunto de datos analizados en el DCC, tal como se muestra en la Tabla 4.6. Las condiciones de los ensayos fueron las mismas que se plantearon para el diseño, es decir, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P =$ presión atmosférica (78 kPa), dosis de catalizador = 2 g/L, y tiempo = 5 h.

En la Tabla 4.6 se aprecia que los valores predichos por los modelos de segundo orden para las remociones de CT y DQO son similares a los obtenidos experimentales, con errores entre 1.20 y 6.51%. Las diferencias entre las respuestas predichas y experimentales en el conjunto de datos de validación se estimaron mediante el cálculo del coeficiente de determinación (r^2) y del error cuadrático medio (MSE). Para los dos casos se obtuvieron r^2 de 0.9906 y 0.9907, y los valores de MSE fueron de 1.09 y 6.27 para las remociones de CT y DQO, respectivamente. Valores de r^2 cercanos a 1, así como los bajos valores del MSE, indican que los datos experimentales se ajustan bien a las funciones cuadráticas y las diferencias son aceptables, por lo anterior los modelos son válidos y se pueden usar para hacer predicciones.

Tabla 4.6. Puntos de validación del DCC.

Validación	H_2O_2 [mM]	NaHCO_3 [mM]	Relación molar	Mineralización (%)		Remoción de DQO (%)	
				Predicho	Experimental	Predicho	Experimental
Óptimo CT	409.88	151.54	2.70	16.93	16.73	33.43	33.96
Óptimo DQO	416.15	97.08	4.28	13.48	13.66	42.61	41.51
Óptimo multiobjetivo	393.30	114.30	3.44	15.67	14.77	41.44	38.86
4	150	100	1.50	7.93	7.81	19.09	19.40
5	300	100	3.00	14.57	14.17	38.06	36.91
6	500	100	5.00	10.12	10.43	40.30	38.88
7	500	200	2.50	15.02	15.36	9.62	10.29

Las remociones de CT y DQO han sido estudiadas por otros autores durante la aplicación del sistema BAP en medio heterogéneo para el tratamiento de aguas sintéticas, obteniéndose remociones inferiores al 40% [5, 32, 46, 47], resultado similar al obtenido en la presente investigación (Tabla 4.6); en tanto que en otros estudios las remociones de DQO han sido superiores al 60% [47-51].

En general, el nivel de degradación depende de diferentes factores, como la dosis de reactivos, el compuesto a degradar, la fase activa y/o el soporte catalítico. Macías-Quiroga et al., (2020) cuantificaron el grado de mineralización durante el tratamiento del colorante amarillo Sunset con el sistema Co(1%)/Al-PILC-BAP, variando la dosis estequiométrica (DE) de H₂O₂ para la oxidación teórica del colorante. Las mayores remociones de COT (16.8 – 27.9%) se obtuvieron con 8 veces la DE de H₂O₂ [32].

Jawad et al., (2014) estudiaron la degradación de clorofenoles con hidrotalcitas (CoMgAl-HTs) y las remociones de COT y DQO para las diferentes muestras analizadas fueron: 4-clorofenol (78 y 80%), 2-clorofenol (53 y 56%), 2,4-diclorofenol (57 y 61%), 2,4,6-triclorofenol (60 y 63%) y fenol (35 y 39%), respectivamente. En particular, la tasa de reactividad disminuyó con el aumento del número de átomos de cloro en el anillo aromático [47].

Jawad et al., (2016) estudiaron el tratamiento de aguas sintéticas contaminadas con fenoles empleando la fase activa (Cu y Co) soportada sobre los materiales gama alúmina (@ γ -Al₂O₃) e hidrotalcita (LDH) [50, 51]. Las remociones de COT y DQO fueron mejores para el catalizador CuO–Co₃O₄@ γ -Al₂O₃ (40.2 y 51%) en comparación con las de CuO@ γ -Al₂O₃ (28.5 y 37%) y Co₃O₄@ γ -Al₂O₃ (5.7 y 9.8%), respectivamente [51]. En el caso de las hidrotalcitas (LDH), las eliminaciones de COT y DQO fueron mayores con el material CuCoOx-LDH-2 (78 y 84%), seguido de CoOx-LDH-1 (18 y 30%) y CuOx-LDH (12 y 19%) [50]. En conclusión, los metales de transición soportados sobre la hidrotalcitas presentaron las mayores remociones.

En general, las remociones de DQO fueron superiores a las remociones de COT, lo que podría sugerir que la aplicación del tratamiento BAP en medio heterogéneo favorece la oxidación de los compuestos orgánicos en otros más biodegradables, pero no se consiguen mineralizaciones completas hasta CO₂ y H₂O.

4.3.3 Cinética

El estudio cinético para la remoción de CT y DQO se realizó a las condiciones de optimización multiobjetivo (Tabla 4.6) y los datos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como a la ecuación empírica BMG.

Los parámetros de los modelos cinéticos se presentan en la Tabla 4.7 con sus respectivos coeficientes r², r²-ajustado y λ^2 . Las Figuras 4.7 y 4.8 contienen los valores experimentales del seguimiento de la remoción de CT y DQO, respectivamente expresados como C_t/C₀ en función del

tiempo, de igual manera se presenta el ajuste a los modelos cinéticos incluyendo las bandas de confianza con una significancia del 95%.

Tabla 4.7. Parámetros de los modelos cinéticos para la remoción de CT y DQO.

Cinética	Parámetros	CT	DQO
Primer orden	k_1 [min^{-1}]	$5.48 \times 10^{-4} \pm 1.62 \times 10^{-5}$	$2.96 \times 10^{-2} \pm 3.85 \times 10^{-5}$
	r^2	0.9671	0.9894
	r_{ajustado}^2	0.9671	0.9894
	χ^2	7.03×10^{-5}	2.10×10^{-4}
Segundo orden	k_2 [$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$]	$3.24 \times 10^{-7} \pm 8.42 \times 10^{-9}$	$3.01 \times 10^{-6} \pm 4.06 \times 10^{-8}$
	r^2	0.9774	0.9966
	r_{ajustado}^2	0.9774	0.9966
	χ^2	4.82×10^{-5}	6.77×10^{-5}
BMG	m	$1.29 \times 10^3 \pm 54.43$	423.22 ± 17.83
	b	2.86 ± 0.25	0.94 ± 0.08
	r^2	0.9967	0.9967
	r_{ajustado}^2	0.9964	0.9964
	χ^2	7.63×10^{-6}	7.07×10^{-5}

Bajo las condiciones óptimas de operación del sistema Co/Al-PILC-BAP se observó que después de 210 min de tratamiento, las remociones tienden a estabilizarse. Los valores de las pseudo-constantes cinéticas indican que la eliminación de la carga orgánica fue relativamente lenta y además no se obtuvieron altas remociones [52].

A partir de los parámetros característicos m y b de la cinética BMG, se obtuvieron los valores $1/m$ y $1/b$. Los valores más altos de $1/m$ y $1/b$ se refieren a eliminaciones más rápidas al inicio de la reacción y a mayores capacidades de oxidación, respectivamente [20, 52]. La tasa de degradación de la DQO con valores de $1/m = 2.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $1/b = 1.06 \text{ min}$ indican que la velocidad de remoción al inicio y la máxima fracción removida son mayores en comparación con la del CT con valores de $1/m = 7.75 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $1/b = 0.35 \text{ min}$.

Para evaluar la bondad de los ajustes se estimaron los valores de r^2 y para definir la incertidumbre de los modelos se incluyeron las bandas de confianza [53]. Cabe resaltar que si los intervalos son amplios para una significancia dada, la desviación de los parámetros es alta y se debería plantear otro modelo que permita describir el comportamiento observado o aumentar la cantidad de datos experimentales [54].

En otras investigaciones se ha determinado que la dosis de reactivos, tipo de catalizador y compuestos orgánicos a degradar, son los parámetros que influyen en el ajuste de los datos a las cinéticas previamente mencionadas [19, 52]. En este estudio, para la remoción de CT y DQO fue

evidente la falta de ajuste de los datos a la cinética aparente de primer orden, con valores bajos de r^2 y bandas de confianza anchas. Para las cinéticas de pseudo-segundo orden y BMG, los valores del coeficiente de determinación son mayores y se observa una reducción de las bandas. Se resalta que la remoción de CT se ajusta mejor a la ecuación empírica BMG, mientras que la remoción de DQO se ajusta adicionalmente a la cinética de orden 2.

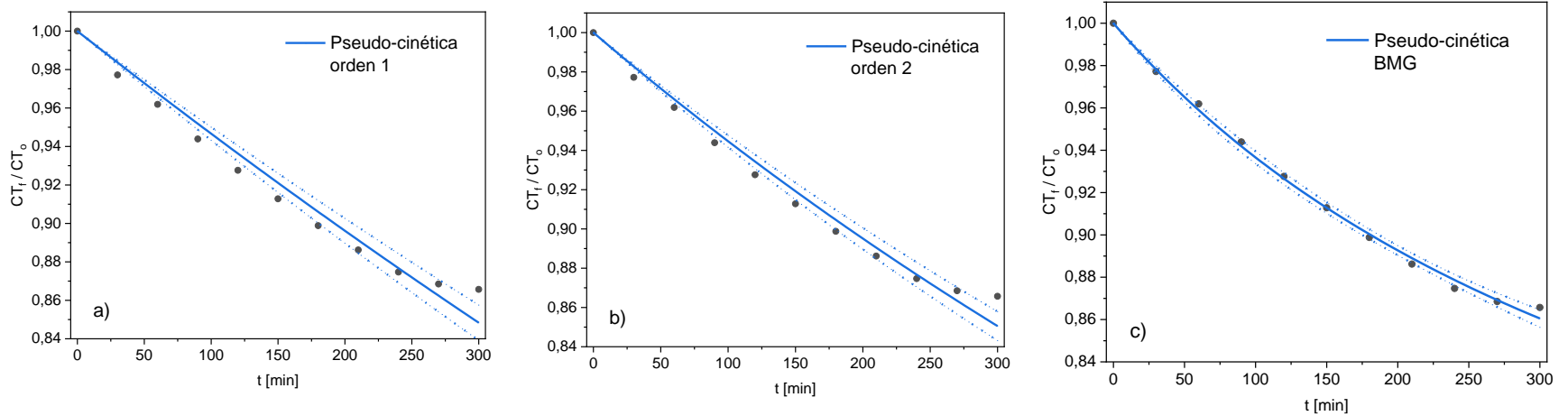


Figura 4.7. Ajuste de la remoción de CT a los modelos cinéticos de: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) BMG. ($H_2O_2 = 393.30$ mM, $NaHCO_3 = 114.3$ mM, $Co/Al-PILC = 2$ g/L, $T = 25$ °C).

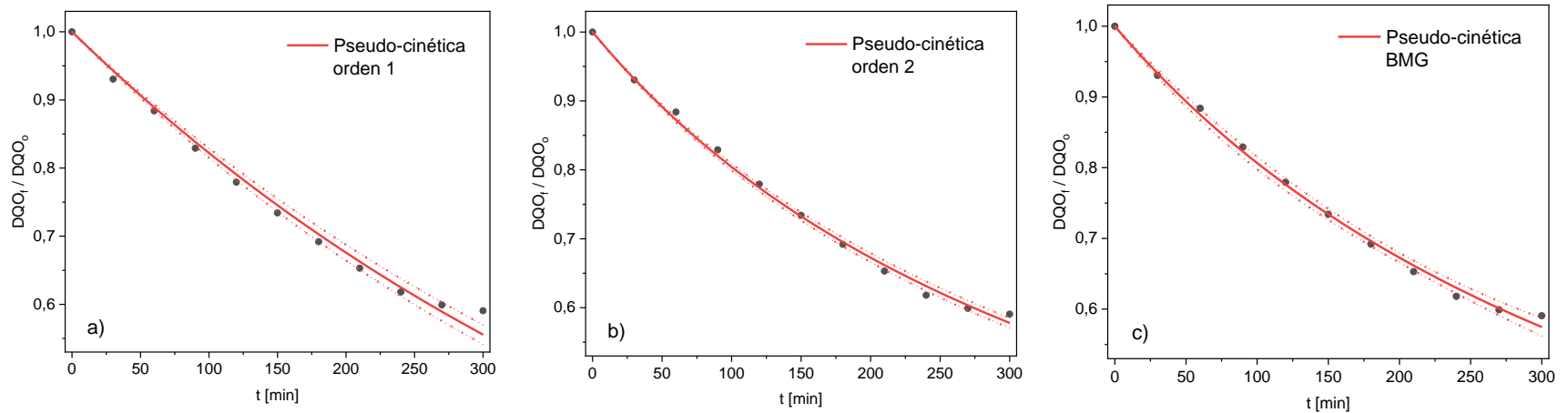


Figura 4.8. Ajuste de la remoción de DQO a los modelos cinéticos de: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) BMG. ($H_2O_2 = 393.30$ mM, $NaHCO_3 = 114.3$ mM, $Co/Al-PILC = 2$ g/L, $T = 25$ °C).

4.3.4 Toxicidad del ARnD

Los valores de remoción de DQO superiores al CT sugieren que con el tratamiento Co/Al PILC-BAP los compuestos orgánicos son degradados parcialmente en compuestos intermedios sin alcanzar una mineralización completa. Considerando que los subproductos generados podrían ser más tóxicos respecto a los compuestos de partida, es necesario complementar los análisis fisicoquímicos con bioensayos de toxicidad.

Antes y después de la oxidación se realizaron mediciones fisicoquímicas, así como pruebas de toxicidad sobre semillas de lechuga en condiciones controladas, comparando los datos con blancos positivos y negativos.

En la [Tabla 4.8](#) se presentan parámetros fisicoquímicos que proporcionan información relevante respecto a los tratamientos aplicados. La reducción de los valores después de cada tratamiento refleja una mejora en la calidad del agua, con un aumento progresivo después de cada tratamiento. Sin embargo, no se alcanzan los estándares de calidad para la disposición del ARnD contemplados en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible para las actividades de fabricación de productos textiles, donde se estipulan valores de DQO y DBO₅ de 400 y 200 mg O₂/L respectivamente [55].

Tabla 4.8. Características fisicoquímicas del agua residual textil C/F - SAC - SBA - Co/Al-PILC-BAP.

Parámetro	Unidades	C/F	SAC/SBA	Co/Al-PILC-BAP
pH	-	8.9 ± 0.1	7.8 ± 0.1	9.9 ± 0.2
Color (NA-194)	mg/L	29.6 ± 1.6	0.16 ± 0.08	<0.08
Color aparente	U. Pt-Co	2360 ± 35	14 ± 1	6 ± 1
CT	mg C/L	1832 ± 63	1625 ± 98	1385 ± 58
DQO	mg O ₂ /L	1428 ± 84	826 ± 50	505 ± 21
DBO ₅	mg O ₂ /L	397 ± 31	302 ± 23	296 ± 14
DBO ₅ /DQO	-	0.28 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.59 ± 0.01

La relación DBO₅/DQO de 0.59 obtenida con la aplicación del sistema Co/Al-PILC-BAP indica que bajo las condiciones óptimas del tratamiento Co/Al-PILC-BAP el ARnD pasa a ser fácilmente biodegradable [56, 57], permitiendo la aplicación posterior de un tratamiento biológico.

En las [Figuras 4.9a](#) y [4.9b](#) se presenta la longitud de la radícula y del hipocótilo de las plántulas de lechuga, respectivamente, y en la [Tabla 4.9](#) se encuentran consignados los valores obtenidos del porcentaje de germinación relativo (PGR), crecimiento radicular relativo (CRR) e índice de germinación (IG).

Bagur-González et al., (2010) definieron una escala de fitotoxicidad a partir de la disminución de PGR y CRR de las muestras respecto al blanco negativo (control) de la siguiente manera: (a) 0 – 25% toxicidad baja, (b) 25 – 50% moderada, (c) 50 – 75% alta y (d) 75 – 100% muy alta [38].

Al comparar los valores de PGR y CRR del blanco negativo con la muestra pre-oxidación se aprecia una disminución considerable ($\approx 69\%$ de la PGR y $\approx 86\%$ del CRR), indicando una toxicidad entre alta y muy alta. En la muestra post-oxidación, la disminución de los PGR ($\approx 39\%$) y CRR ($\approx 16\%$) fue menor, y en la escala de fitotoxicidad la muestra presenta toxicidad entre moderada y baja.

Con el parámetro IG se realiza un análisis integral del PGR y CRR, y se corrobora que en la muestra post-oxidación se disminuyó la fitotoxicidad a valores moderados. Adicionalmente, los componentes presentes en el medio de cultivo de las semillas de lechuga favorecieron el desarrollo del hipocótilo en mayor proporción que el blanco negativo.

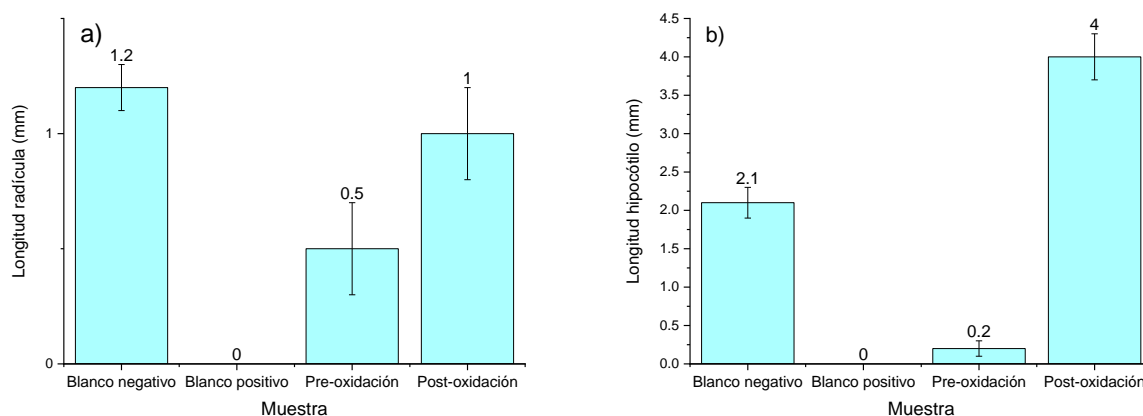


Figura 4.9. Desarrollo del: a) radícula (raíz) y b) hipocótilo (tallo) de plántulas de lechuga antes y después de la oxidación del agua residual textil.

Tabla 4.9. Índices de toxicidad medidos sobre semillas de lechuga germinadas en muestras de agua residual textil y blancos.

Muestra	PGR (%)	CRR (%)	IG (%)	Interpretación
Blanco negativo Agua destilada	100	100	100	IG \geq 80, no hay sustancias fitotóxicas o están en muy baja concentración
Blanco positivo ZnSO ₄ 0.1 M	0	0	0	IG = 0, sustancia(s) fitotóxica(s) que inhibe(n) la germinación
Pre-oxidación	30.8 \pm 6.7	14.1 \pm 4.9	4.2 \pm 1.5	IG \leq 50%: fuerte presencia de sustancias fitotóxicas
Post-oxidación	61.5 \pm 6.7	84.5 \pm 16.9	52.0 \pm 11.3	IG entre 50 - 80%: presencia moderada de sustancias fitotóxicas

4.4 Conclusiones

- La actividad catalítica del material Co/Al-PILC en el sistema BAP se estudió a partir del planteamiento de un diseño central compuesto (DCC) y la metodología de superficie de respuesta (RSM), evaluando los efectos de las dosis de H_2O_2 y $NaHCO_3$ sobre el grado de mineralización (remoción de CT) y remoción de DQO. Mediante análisis estadístico se determinó que los datos experimentales se ajustaron a modelos de segundo orden en el rango estudiado y, la validación mediante ensayos adicionales demostró la aplicabilidad de los modelos para la predicción de las respuestas.
- Con un enfoque de optimización multiobjetivo se determinó que concentraciones de 393.3 mM de H_2O_2 y 114.3 mM de $NaHCO_3$, son las dosis mínimas con las cuales se pueden obtener las mayores remociones de CT (14.77%) y DQO (38.86%), que corresponden a valores finales de 1385 mg C/L y 505 mg O_2 /L, respectivamente.
- La remoción de CT es comparativamente inferior y más lenta respecto a la remoción de la DQO, con pseudo constantes cinéticas inferiores en varios órdenes de magnitud. Ambos parámetros se ajustaron a la ecuación cinética BMG con coeficientes de correlación superiores a 0.9. La remoción de DQO se ajusta adicionalmente a la pseudo-cinética de segundo orden.
- Los valores de remoción de DQO superiores al CT sugieren que con el tratamiento Co/Al-PILC-BAP los compuestos orgánicos son degradados parcialmente en compuestos intermediarios, sin alcanzar una mineralización completa.
- Aunque bajo las condiciones óptimas del tratamiento Co/Al-PILC-BAP no se cumplió con los límites legales establecidos en la legislación colombiana para el vertimiento, el agua residual pasó a ser fácilmente biodegradable con una relación DBO_5 /DQO de 0.59, representando una mejora en su calidad respecto a los procesos de (C/F) e intercambio iónico (SAC-SBA) aplicados previamente; posibilitando la posterior aplicación de un tratamiento biológico.
- Además de lograr con la aplicación del sistema Co/Al-PILC-BAP una matriz biodegradable, se disminuyó la toxicidad del ARnD al obtener un ambiente favorable para la germinación y crecimiento de plántulas de lechuga.

4.5 Referencias

1. K.Y. Mora-Bonilla, Degradación del colorante rojo allura en solución acuosa mediante un proceso avanzado de oxidación, in: Tesis de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Ambiental: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2020.
2. I.F. Macías-Quiroga, Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema HCO_3^-/H_2O_2 , in: Tesis de Doctorado en Ingeniería

- Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2021.
3. A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, and Q. Zeng, "Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1, pp. 37-43, 2011b.
 4. I.F. Macías-Quiroga, E.F. Rojas-Méndez, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Experimental data of a catalytic decolorization of ponceau 4R dye using the Cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution". *Data in Brief*, vol. 30, pp. Article ID 105463, 2020.
 5. X. Guo, H. Li, and S. Zhao, "Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 55, pp. 90-100, 2015.
 6. A. Jawad, Z. Chen, and G. Yin, "Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment". *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 810-825, 2016.
 7. L. Duan, Y. Chen, K. Zhang, H. Luo, J. Huang, and A. Xu, "Catalytic degradation of acid orange 7 with hydrogen peroxide using Co_xO_y-N/GAC catalysts in a bicarbonate aqueous solution". *RSC Advances*, vol. 5, no. 102, pp. 84303-84310, 2015.
 8. X. Li, Z. Xiong, X. Ruan, D. Xia, Q. Zeng, and A. Xu, "Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates". *Applied Catalysis A: General*, vol. 411, pp. 24-30, 2012.
 9. A.-R.A. Giwa, I.A. Bello, A.B. Olabintan, O.S. Bello, and T.A. Saleh, "Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue". *Heliyon*, vol. 6, no. 8, pp. Article ID e04454, 2020.
 10. S. Hashemian, "Fenton-like oxidation of Malachite green solutions: Kinetic and thermodynamic study". *Journal of Chemistry*, vol. 2013, pp. Article ID 809318, 2013.
 11. H.S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Tercera Edición ed., Pearson educación, México, Naucalpan de Juárez, 2001.
 12. C. Lopez-Lopez, J. Martín-Pascual, M. Martínez-Toledo, M. Muñío, E. Hontoria, and J. Poyatos, "Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater". *International Journal of Environmental Science Technology*, vol. 12, pp. 3255-3262, 2015.
 13. E. Gil-Pavas, A. Betancourt, M. Angulo, I. Dobrosz-Gomez, and M.Á. Gómez-García, "The Box-Benkhen experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentrations of phenol and organic matter". *Water Science Technology*, vol. 60, no. 11, pp. 2809-2818, 2009.
 14. S.S. Moersidik, R. Nugroho, M. Handayani, and M.A. Pratama, "Optimization and reaction kinetics on the removal of nickel and COD from wastewater from electroplating industry using electrocoagulation and advanced oxidation processes". *Heliyon*, vol. 6, no. 2, pp. Article ID e03319, 2020.
 15. M.D. Nicodemos Ramos, L.A. Sousa, and A. Aguiar, "Effect of cysteine using fenton processes on decolorizing different dyes: A kinetic study". *Environmental Technology*, vol. 43, no. 1, pp. 70-82, 2022.
 16. S.O. Ganiyu, S. Sable, and M.G. El-Din, "Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway". *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, pp. Article ID 132492, 2022.
 17. Y. Li and H. Cheng, "Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in fenton and solar photo-fenton processes". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp. 175-184, 2021.

18. M. Behnajady, N. Modirshahla, and F. Ghanbary, "A kinetic model for the decolorization of CI acid yellow 23 by fenton process". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, no. 1-2, pp. 98-102, 2007.
19. N. Ertugay and F.N. Acar, "Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study". *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S1158-S1163, 2017.
20. P. Nazari, P. Tootoonchian, and S.R. Setayesh, "Efficient degradation of AO7 by ceria-delafoosite nanocomposite with non-inert support as a synergistic catalyst in electro-Fenton process". *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 749-757, 2019.
21. N. Nimra, M. Yaseen, Z.A. Rehan, M. Zahid, R.A. Shakoor, A. Jilani, J. Iqbal, S. Rasul, and I. Shahid, "Coal fly ash supported CoFe_2O_4 nanocomposites: Synergetic fenton-like and photocatalytic degradation of methylene blue". *Environmental Research*, vol. 206, pp. Article ID 112280, 2022.
22. J.H. Ramirez, A.M. Silva, M.A. Vicente, C.A. Costa, and L.M. Madeira, "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, no. 3-4, pp. 197-205, 2011.
23. P.A. Henao-Aguirre, I.F. Macías-Quiroga, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Catalytic oxidation of ponceau 4R in aqueous solution using iron-impregnated Al-pillared bentonite: Optimization of the process". *Bulletin of Chemical Reaction Engineering Catalysis*, vol. 16, no. 3, pp. 491-506, 2021.
24. F. Ay, E.C. Catalkaya, and F.J.J.o.H.M. Kargi, "A statistical experiment design approach for advanced oxidation of direct red azo-dye by photo-Fenton treatment". vol. 162, no. 1, pp. 230-236, 2009.
25. H. Gutiérrez-Pulido and R. De la Vara-Salazar, "Capítulo 1 - Introducción al diseño de experimentos". In: *Análisis y diseño de experimentos*. pp. 2-14, McGraw-Hill Interamericana: México, 2012.
26. J.H. Ramirez, C.A. Costa, and L.M. Madeira, "Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye orange II using Fenton's reagent". *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 68-76, 2005.
27. N. Marín-González, C. Giraldo-Loaiza, I.F. Macías-Quiroga, J.D. Rivera-Giraldo, J.A. Castaño, and N.R. Sanabria-González, "Oxidation of Allura Red AC Using the NaHCO_3^- activated H_2O_2 System Catalyzed with Cobalt Supported on Al-PILC". *ChemEngineering*, vol. 8, no. 1, pp. 14, 2024.
28. H. Gutiérrez-Pulido and R. De la Vara-Salazar, "Capítulo 12 - Optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta". In: *Análisis y Diseño de Experimentos*. pp. 384-420, McGraw-Hill Interamericana: México, 2012.
29. H. Gutiérrez-Pulido and R. De la Vara-Salazar, "Capítulo 6 - Diseño factorial 2^k ". In: *Análisis y Diseño de Experimentos*. pp. 384-420, McGraw-Hill Interamericana: México, 2012.
30. H. Gutiérrez-Pulido and R. De la Vara-Salazar, "Capítulo 11 - Análisis de regresión". In: *Análisis y diseño de experimentos*. pp. 384-420, McGraw-Hill Interamericana: México, 2012.
31. F.J. Ariza-Pineda, Informe de avance N°3 Joven Investigador. Ensayos preliminares de oxidación, in: *Proyecto Minciencias: Tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2022.*
32. I.F. Macías-Quiroga, A. Pérez-Flórez, J.S. Arcila, G.I. Giraldo-Goméz, and N.R. Sanabria-González, "Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *Catalysis Letters*, vol. 152, no. 7, pp. 1905-1916, 2022.
33. Nanocolor®, DQO 160 (REF. 985 026). *Demanda Química de Oxígeno*. pp. 2, 2018. Disponible en: https://es.vwr.com/assetsvc/asset/es_ES/id/27171989/contents/ifu_nanocolor-cod-160-tube-test-with-barcode.pdf.
34. I. Talinli and G. Anderson, "Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test". *Water Research*, vol. 26, no. 1, pp. 107-110, 1992.
35. Y. Wang, W. Li, and A. Irini, "A novel and quick method to avoid H_2O_2 interference on COD measurement in Fenton system by Na_2SO_3 reduction and O_2 oxidation". *Water Science Technology*, vol. 68, no. 7, pp. 1529-1535, 2013.

36. M.C. Sobrero and A. Ronco, "Capítulo 4 - Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L". In: Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. G. Castillo (Ed), pp. 71-80: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua: México, 2004.
37. M. Di Salvatore, A. Carafa, and G. Carratu, "Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates". *Chemosphere*, vol. 73, no. 9, pp. 1461-1464, 2008.
38. M.G. Bagur-González, C. Estepa-Molina, F. Martín-Peinado, and S. Morales-Ruano, "Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal (loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site". *Journal of Soils and Sediments*, vol. 11, pp. 281-289, 2011.
39. V. Dritsa, F. Rigas, D. Doulia, E. Avramides, and I. Hatzianestis, "Optimization of culture conditions for the biodegradation of lindane by the polypore fungus *Ganoderma australe*". *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 204, pp. 19-27, 2009.
40. E. Gil-Pavas, J. Medina, I. Dobrosz-Gómez, and M.A. Gómez, "Degradación del colorante amarillo 12 de aguas residuales industriales utilizando hierro cero valente, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta". *Información Tecnológica*, vol. 27, no. 3, pp. 23-34, 2016.
41. A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557-572, 2014.
42. S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, and R. Niu, "Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1-3, pp. 552-558, 2010.
43. J. Guillemant, M. Lacoue-Nègre, A. Berlioz-Barbier, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, J.-F. Joly, and L. Duponchel, "Towards a new pseudo-quantitative approach to evaluate the ionization response of nitrogen compounds in complex matrices". *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, pp. 6417, 2021.
44. A.M. Roudi, S. Salem, M. Abedini, A. Maslahati, and M. Imran, "Response surface methodology (RSM)-based prediction and optimization of the Fenton process in landfill leachate decolorization". *Processes*, vol. 9, no. 12, pp. Article ID 2284, 2021.
45. M.Y. Noordin, V. Venkatesh, S. Sharif, S. Elting, and A. Abdullah, "Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel". *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 145, no. 1, pp. 46-58, 2004.
46. H. Dong, X. Feng, Y. Guo, Z. Jia, X. Zhang, A. Xu, and X. Li, "Bicarbonate activated hydrogen peroxide with cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanotubes for highly efficient organic dye degradation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 630, pp. Article ID 127645, 2021.
47. A. Jawad, X. Lu, Z. Chen, and G. Yin, "Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide". *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 43, pp. 10028-10035, 2014.
48. L. Zhou, W. Song, Z.Q. Chen, and G.C. Yin, "Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst". *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 8, pp. 3833-3839, 2013.
49. A. Jawad, Y. Li, X. Lu, Z. Chen, W. Liu, and G. Yin, "Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 289, pp. 165-173, 2015.

50. A. Jawad, Y. Li, L. Guo, A. Khan, Z. Chen, J. Wang, J. Yang, W. Liu, and G. Yin, "Bimetallic synergistic degradation of chlorophenols by CuCoOx–LDH catalyst in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *RSC Advances*, vol. 6, no. 76, pp. 72643-72653, 2016.
51. Y. Li, A. Jawad, A. Khan, X. Lu, Z. Chen, W. Liu, and G. Yin, "Synergistic degradation of phenols by bimetallic CuO–Co₃O₄@ γ -Al₂O₃ catalyst in H₂O₂/HCO₃⁻ system". *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 963-970, 2016.
52. C.S. Santana, M.D.N. Ramos, C.C.V. Velloso, and A. Aguiar, "Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid". *International Journal of Environmental Research Public Health*, vol. 16, no. 9, pp. 1-16, 2019.
53. J.A. González, "Uso e interpretación de los intervalos de confianza". *Medicina Clínica Práctica*, vol. 4, 2021.
54. R. Candia B and G. Caiozzi A., "Intervalos de Confianza". *Revista médica de Chile*, vol. 133, pp. 1111-1115, 2005.
55. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0631 de 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible: Colombia, Bogotá D.C., 2015. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-631-de-2015/>.
56. A.C. Bader, H.J. Hussein, and M.T. Jabar, "BOD: COD ratio as indicator for wastewater and industrial water pollution". *International Journal of Special Education*, vol. 37, no. 3, pp. 2022, 2022.
57. J.M. Symons, R.E. McKinney, and H.H. Hassis, "A procedure for determination of the biological treatability of industrial wastes". *Water Pollution Control Federation*, pp. 841-852, 1960.

Capítulo 5. Evaluación de costos operacionales

En este capítulo se describe la evaluación de los costos operacionales para el tratamiento de agua residual textil, considerando el pretratamiento mediante intercambio iónico (SAC-SBA) y la oxidación con el sistema Co/Al-PILC-BAP, así como la síntesis del catalizador. La evaluación se llevó a cabo a partir de los resultados experimentales descritos en los capítulos 3 y 4.

La regeneración de las resinas y el reuso del catalizador juegan un papel crucial en la estimación de los costos, logrando una reducción del costo operativo de aproximadamente el 40% en el tratamiento de intercambio con solo una regeneración, y del 19.40% con la reutilización del catalizador durante tres ciclos de oxidación.

El análisis realizado consideró 4 ciclos de regeneración para las resinas de intercambio iónico y 3 reusos del catalizador Co/Al-PILC, y para una base de cálculo de 1 m³ de agua residual textil a tratar con el sistema SAC-SBA-Co/Al-PILC-BAP, los costos operacionales son de USD 152.24.

Capítulo 5. Evaluación de costos operacionales

Los costos asociados al tratamiento del agua mediante procesos avanzados de oxidación (POxAs) han sido documentados en distintos artículos, abordando diversas condiciones operativas y matrices acuosas de composición variable.

A continuación, se listan algunos resultados de análisis de costos asociados al tratamiento de aguas contaminadas con moléculas modelo, así como de aguas residuales tratadas con diferentes POxAs, incluyendo un estudio específico para el sistema BAP heterogéneo.

- **Moléculas modelo (fenol 235.28 - 1100 ppm, tricloroetileno-TCE 1.66 -32.85 ppm y colorantes azoicos 20 - 402.6 ppm):** se estudiaron los costos para la remoción del 90% de moléculas modelo mediante constantes cinéticas de degradación. Al aplicar tecnologías individuales y combinadas de ultrasonido (US), radiación ultravioleta (UV), ozonización (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), fotocátalisis y sono-fotocátalisis se obtuvieron oscilaciones en los precios de remoción de 23.51 - 4,104.79 USD/m³ para fenol, 6.60 - 24.04 USD/m³ para TCE y 17.17 - 3,752.05 USD/m³ para colorantes azoicos. Los tratamientos más eficientes variaron según la molécula modelo considerada [1].
- **Fenol (1.4 mM ≈ 100 mg COT/L):** para una mineralización del 50% en aguas sintéticas y teniendo en cuenta aspectos como la gestión de lodos, el uso de productos químicos y el consumo de electricidad, los costos de los tratamientos empleados tuvo el siguiente orden: Fenton (109.76 USD/m³) < electro-Fenton (116.22 USD/m³) < foto-Fenton (173.25 USD/m³) < fotoelectro-Fenton (365.87 USD/m³) < ozonización (1,039.51 USD/m³) [2].
- **Residuos de rellenos sanitarios (1658 mg C/L):** se logró la remoción del 80% de COT mediante un proceso Fenton con un costo de 29.637 USD/m³ [3].
- **Agua residual textil (304 mg DQO/L):** la eliminación del 89% de la DQO aplicando tratamientos de Cu(5%)/ZnO + O₃, O₃+H₂O₂ y ultrasonido fue de 3.8, 7.1 y 75 USD/m³, respectivamente [4, 5].
- **Negro de eriocromo-t (2 g/L):** la remoción del 85% de la DQO mediante ozonización, oxidación electroquímica y un proceso Fenton se estimó en 107.72, 38.08 y 50.05 USD/m³, respectivamente [6].
- **Negro reactivo 5 (2 g/L):** el costo para la remoción total del colorante azoico fue de 80.52 y 58.76 USD/m³ para H₂O₂/UV y ozonización, respectivamente [7].
- **Colorantes azoicos (100 ppm ponceau 4R y amarillo sunset):** los costos operacionales de tratamiento con el sistema Co/Al-PILC-BAP para un volumen de agua a tratar de 155,000 m³/año, se estimaron en 6.97 USD/m³ para la degradación del ponceau 4R (97.10% de decoloración, 48.30% de mineralización) y en 3.10 USD/m³ para el amarillo sunset (99.5% de decoloración, 20.20% de mineralización) [8, 9].

Según los datos reportados por diferentes autores, los costos de tratamiento están determinados por el tipo de tecnología empleada y la composición específica del agua a tratar.

5.1 Metodología

5.1.1 Costos operativos

La evaluación de los costos operativos para la secuencia de tratamientos que abarca los procesos (1) SAC - (2) SBA - (3) Co/Al-PILC/BAP destinados al tratamiento de 1 m³ del ARnD, se llevó a cabo siguiendo la [Ecuación 5.1](#).

$$\text{Costos operativos} \left[\frac{\text{USD}}{\text{m}^3} \right] = \frac{\text{Costo de materia prima} + \text{Costo de servicios}}{\text{Volumen de agua}} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

El costo de materias primas está definido por los precios en el mercado y las cantidades requeridas según la [Ecuación 5.2](#). Las cotizaciones de los insumos solicitadas a diferentes proveedores en su mayoría nacionales se resumen en la [Tabla 5.1](#).

$$\text{Costo de la materia prima [USD]} = \sum_{i=1}^n \text{Precio}_i \left[\frac{\text{USD}}{\text{Cantidad}} \right] \times \text{Cantidad} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

[Tabla 5.1](#). Precios de las materias primas.

Tratamiento	Insumo	Cantidad	USD	Proveedor	Ref
Intercambio catiónico	SAC	1 L	0.40	Aqua Integral®	[10]
	HCl (33% p/p)	1 L	0.17	ChemAnalyst	[11]
Intercambio aniónico	SBA	1 L	2.20	Alibaba Group	[12]
	NaOH (98% p/p)	1 kg	1.70	Aqua Integral®	[13]
Oxidación sistema BAP	H ₂ O ₂ (50% v/v)	1 L	1.59	Aqua Integral®	[14]
	NaHCO ₃ (99.7% p/p)	1 kg	0.41	INTRATEC.US	[15]
	Co/Al-PILC	1 kg	15.37	-	[8]

Debido a que el catalizador (Co/Al-PILC) no es comercial, el costo de síntesis del material se tomó de la tesis de doctorado “Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema HCO₃⁻/H₂O₂” [8], teniendo en cuenta que la metodología experimental es similar a la descrita en el [Capítulo 2](#).

Los cálculos en el estudio realizado por [Macías-Quiroga](#) consideraron dos enfoques en la preparación de la solución pilarizante de aluminio: uno utilizando cloruro de aluminio hexahidratado (AlCl₃·6H₂O) y otro utilizando clorhidrol (Al₂Cl(OH)₅H₂O), un reactivo líquido disponible comercialmente al 50% v/v.

La elección del clorhidrol tiene ventajas significativas, ya que reduce tanto el volumen de agua necesario para la preparación de la solución precursora de aluminio, como los costos totales en comparación con el $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se resalta que la síntesis del catalizador Co/Al-PILC con $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tiene un costo de 56.31 USD/kg, mientras que con clorhidrol bajo las mismas condiciones, el costo se reduce a 15.37 USD/kg [8]. El valor informado en la [Tabla 5.2](#) corresponde a la síntesis con clorhidrol.

Para el cálculo de costos de servicios se tuvo en cuenta el consumo de agua ([Ecuación 5.3](#)) y energía ([Ecuación 5.4](#)) en cada etapa. El costo del agua para el sector industrial de acuerdo con la empresa Aguas de Manizales en el año 2023 fue de 3,680 COP/m³ (0.92 USD/m³) [16], en tanto que el precio de energía suministrado por el Grupo Chec EPM es de 720 COP/kWh (0.18 USD/kWh) [17].

$$\text{Costo agua de servicio [USD]} = 0.92 \frac{\text{USD}}{\text{m}^3} \times \sum_{i=1}^n V_{\text{agua,consumo}} [\text{m}^3] \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

$$\text{Costo de la energía [USD]} = 0.18 \frac{\text{USD}}{\text{kWh}} \times \sum_{i=1}^n P_{\text{consumo}} [\text{kWh}] \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

5.1.2 Costos del tratamiento de intercambio iónico

En la [Tabla 5.2](#) se presenta la carga iónica del ARnD y las mejores condiciones del tratamiento de intercambio iónico obtenidas en el [Capítulo 3](#) durante la etapa de adsorción. Así mismo se resumen las condiciones del retrolavado, regeneración y enjuague de resinas especificadas en catálogos [18-20].

[Tabla 5.2.](#) Condiciones de operación en las etapas de intercambio iónico.

Etapas	Condiciones de operación	SAC	SBA
Adsorción	t [min]	15	120
	CI _{resina} [meq/L resina]	700	600
	C _{agua} [meq/L agua]	35.40	60.59
Retrolavado	Enjuague	2 BV	3 BV
	t [min]	15	15
Regeneración	g HCl/L resina	82.2	-
	g NaOH/L resina	-	125
	t [min]	30	30
Enjuague	Enjuague lento	2 BV	2 BV
	Enjuague rápido	5 BV	6 BV
	t [min]	45	45

CI_{resina} = capacidad de intercambio de la resina, C_{agua} = carga catiónica o aniónica del ARnD, BV=volumen de lecho.

La estimación de los costos operacionales del tratamiento de intercambio iónico se vio fuertemente influenciada por el precio de las resinas, tal como se observa en la [Tabla 5.2](#), sobre todo si se trata de un proceso a escala de planta piloto o industrial. Para disminuir el valor de inversión inicial el material es regenerado de forma que pueda ser reutilizado después de varios ciclos de aplicación.

En el [Capítulo 3](#), el proceso de adsorción-desorción se llevó a cabo para cinco ciclos y se cuantificó la dureza total y los sulfatos presentes en el equilibrio. En la [Tabla 5.3](#) se presenta el tiempo de adsorción requerido para la remoción de estos iones planteando cinco escenarios diferentes en función del número de regeneraciones llevadas a cabo para las resinas SAC y SBA con soluciones de HCl y NaOH respectivamente.

Tabla 5.3. Tiempo para el tratamiento de adsorción.

Escenario	N° de regeneraciones	t_{SAC} [h]	t_{SBA} [h]
1	0	0.50	2.25
2	1	2.25	5.75
3	2	4.00	9.25
4	3	5.75	12.75
5	4	7.50	16.25

A partir de la cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (q_e) obtenido para las resinas SAC ([Tabla 3.13](#)) y SBA ([Tabla 3.14](#)) se determinó el volumen de ARnD a tratar en cada ciclo al variar el número de regeneraciones como se detalla en la [Tabla 5.4](#), con el objetivo de tratar en su totalidad 1 m³ de ARnD en cada escenario

Tabla 5.4. Agua tratada en cada ciclo de intercambio iónico de acuerdo con el número de regeneraciones.

Resina	N° de regeneraciones	Agua tratada en cada ciclo [L]				
		1	2	3	4	5
SAC	0	1000	-	-	-	-
	1	532.88	467.12	-	-	-
	2	382.91	335.66	281.42	-	-
	3	300.67	263.56	220.98	214.79	-
	4	250.38	219.48	184.02	178.86	167.26
SBA	0	1000	-	-	-	-
	1	525.61	474.39	-	-	-
	2	358.79	323.82	317.39	-	-
	3	274.51	247.75	242.83	234.91	-
	4	223.36	201.59	197.59	191.14	186.31

El volumen de resinas se obtuvo para cada caso a partir del volumen de agua tratado en el primer ciclo aplicando la [Ecuación 5.5](#), mientras que la cantidad de regenerantes de HCl y NaOH se estimó a partir de la pureza de los reactivos ([Tabla 5.1](#)) y de las relaciones de regeneración consignadas en la [Tabla 5.2](#).

$$V_{\text{resina}} [\text{L resina}] = \frac{C_{\text{agua}} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L agua}} \right] \times V_{\text{agua}} [\text{L agua}]}{CI_{\text{resina}} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L resina}} \right]} \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

En cuanto a los servicios consumidos, se calculó el volumen de agua requerido para la preparación de reactivos y lavado de resinas. Adicionalmente, se obtuvo el consumo de energía por la agitación requerida en cada una de las etapas del tratamiento de intercambio usando un agitador de 2.2 kW [21].

5.1.3 Costos del tratamiento de oxidación

El costo de operación del proceso de oxidación se calculó para el tratamiento de 1 m³ de ARnD bajo las condiciones óptimas obtenidas en el [Capítulo 4](#) que corresponden a concentraciones de 393.3 mM de H₂O₂ y 114.3 mM de NaHCO₃ para disminuir en un 14.77 y 38.86% las concentraciones de CT y DQO, respectivamente.

En la [Tabla 5.5](#) se presentan los parámetros de la cinética BMG de degradación utilizados para calcular el tiempo en el que se alcanzan las máximas remociones ([Ecuación 5.6](#)).

[Tabla 5.5](#). Parámetros de la cinética BMG y estimación del tiempo de reacción.

	CT [mg C/L]	DQO [mg O ₂ /L]
C _o [mg/L]	1625	826
C _t [mg/L]	1390	505
M	1290.0	423.22
B	2.86	0.94
t [min]	329.85	259.13

$$t = \frac{m(C_o - C_t)}{C_o(1 - b) + bC_t} \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

Las cantidades de reactivos se calculan con las [Ecuaciones 5.7 – 5.10](#) considerando que se requieren 2 g catalizador/L ARnD y los costos de los reactivos se determinan con la [Ecuación 5.2](#).

$$C_{o,H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = \frac{P_{H_2O_2} \left[\frac{\% P}{V} \right]}{PM_{H_2O_2} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{L}] = \frac{C_{f,\text{H}_2\text{O}_2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \times V_{\text{ARnD}} [\text{L}]}{(C_{o,\text{H}_2\text{O}_2} - C_{f,\text{H}_2\text{O}_2}) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]} \quad (\text{Ecuación 5.8})$$

$$M_{\text{NaHCO}_3} [\text{g}] = \frac{C_{f,\text{NaHCO}_3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \times PM_{\text{NaHCO}_3} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times V_{\text{ARnD}} [\text{L}]}{P_{\text{NaHCO}_3} \left[\% \frac{\text{p}}{\text{p}} \right]} \quad (\text{Ecuación 5.9})$$

$$M_{\text{Co/Al-PILC}} [\text{g}] = R_{\frac{\text{cat}}{V_{\text{ARnD}}}} \left[\frac{\text{g cat}}{\text{L ARnD}} \right] \times V_{\text{ARnD}} [\text{L}] \quad (\text{Ecuación 5.10})$$

Macías-Quiroga et al., (2022) determinaron el porcentaje de remoción de CT aplicando el proceso Co/Al-PILC-BAP después de reutilizar el catalizador hasta 3 veces. Los autores encontraron que la eficiencia de la remoción disminuye en 7.53, 15.12 y 22.83%, respectivamente, después de cada reúso, siendo este un factor clave que permitiría reducir los costos de tratamiento [9].

Tomando como base los datos reportados por Macías-Quiroga [9], se presenta un escenario alternativo en el que se reúsa el catalizador 3 veces con ciclos de 5.5 h para el tratamiento de 1 m³ de ARnD. El volumen de agua que se puede tratar en cada ciclo teniendo en cuenta la disminución en la eficiencia de remoción de CT se presenta en la [Tabla 5.6](#) y se resalta que la cantidad de Co/Al-PILC se calculó en base al volumen de ARnD del ciclo 1, mientras que las cantidades de H₂O₂ y NaHCO₃ se calcularon para cada ciclo aplicando las [Ecuaciones 5.7 - 5.10](#).

Tabla 5.6. Volumen de ARnD tratado en cada ciclo de reúso del catalizador Co/Al-PILC.

Ciclo	1	2	3	4
Agua [L]	292.07	260.84	239.43	217.67

El consumo de energía por la agitación fue tenido en cuenta dentro de los costos operativos considerando un agitador de 2.2 kW [22].

5.2 Resultados y discusión

En las [Tablas 5.7](#) y [5.8](#) se detallan los costos asociados con las cantidades de reactivos, agua y energía requeridos para llevar a cabo los tratamientos de intercambio catiónico e intercambio aniónico, respectivamente. Estos costos se presentan para los diferentes escenarios propuestos en función del número de regeneraciones de las resinas.

Tabla 5.7. Resumen de costos del tratamiento de intercambio catiónico para diferentes ciclos de regeneración.

Escenario	N° ciclos de regeneración	V _{SAC} [L]	HCl [L]	Agua [m ³]	Energía [kWh]	Costo [USD]
1	0	50.57	0	0.10	1.10	20.51
2	1	26.95	3.24	0.30	4.95	12.49
3	2	19.36	7.64	0.39	8.80	11.0
4	3	15.21	9.00	0.44	12.65	10.31
5	4	12.66	10.00	0.48	16.50	10.18

Tabla 5.8. Resumen de costos del tratamiento de intercambio aniónico para diferentes ciclos de regeneración.

Escenario	N° ciclos de regeneración	V _{SBA} [L]	NaOH [kg]	Agua [m ³]	Energía [kWh]	Costo [USD]
1	0	100.98	0	0.30	4.95	223.32
2	1	53.08	6.63	1.38	12.65	131.55
3	2	36.23	9.06	1.78	20.35	100.34
4	3	27.72	10.40	2.00	28.05	85.46
5	4	22.56	11.28	2.14	35.75	77.10

Se observa que la reducción del costo operativo en los tratamientos de intercambio con solo una regeneración es aproximadamente del 40%, disminuyendo aún más con regeneraciones adicionales. De acuerdo con la Ecuación 5.5, el volumen de resina es proporcional al volumen de agua, y al disminuir el volumen de ARnD en el primer ciclo con regeneraciones sucesivas, los costos operativos se reducen significativamente.

Aunque un aumento en el número de regeneraciones implica mayor consumo de servicios y soluciones regenerantes, la disminución progresiva del volumen de resinas resulta en una tendencia a la baja en el costo total del tratamiento debido a sus altos precios en el mercado.

Los escenarios 5 destacan en ambos tratamientos como las opciones más viables desde una perspectiva técnica y económica, pues además de que se logran remociones de dureza, sulfatos y color superiores al 98% con influencia en el grado de mineralización (11.29%) y remoción de DQO (42.15%), el costo total es el menor con un valor de 87.28 USD/m³ en 4 ciclos de regeneración.

Cabe resaltar que, para los sistemas de intercambio iónico implementados a nivel industrial, las resinas se utilizan hasta la saturación y solo hasta ese momento son sustituidas. Las resinas agotadas normalmente son incineradas o desechadas en vertederos [23] por lo que la estimación de estos costos deben ser incluidos.

En términos de remoción de color, el tratamiento de intercambio iónico demuestra ser competitivo con otros tratamientos como los procesos avanzados de oxidación reportados para la remoción de colorantes [1, 4-7], siendo llamativo además por la remoción de sales.

Para el tratamiento de oxidación, se incluyó el costo de síntesis del catalizador a partir de la hidrólisis del clorhidrol ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$), seguida de la impregnación del 1% en cobalto mediante una sal precursora de cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

El costo de la oxidación sin considerar el reúso (Tabla 5.9) requiere 2 kg de catalizador con un precio de 114.55 USD, valor que representa el 38.16% del costo total del tratamiento de oxidación. Contemplando la posibilidad de reutilizar el catalizador 3 veces, se requerirían 0.56 kg de Co/Al-PILC por 1 m³ de ARnD tratado y el costo disminuye en un 19.40% pasando de 80.56 USD/m³ (Tabla 5.9) a 64.96 USD/m³ (Tabla 5.10).

Tabla 5.9. Costo de la oxidación sin reúso del catalizador.

Insumos	Cantidad		Costo [USD]
H ₂ O ₂	27.49	L	43.71
NaHCO ₃	9.63	kg	3.95
Co/Al-PILC	2	kg	30.74
Servicios			
Energía	12.09	kWh	2.16
Total			80.56

Tabla 5.10. Costo de la oxidación con 3 ciclos de reúso.

Ciclos de oxidación	H ₂ O ₂ [L]	NaHCO ₃ [kg]	Costos [USD]
0	7.75	2.72	24.27
1	7.17	2.51	14.59
2	6.58	2.31	13.57
3	5.98	2.10	12.53
Total			64.96

La aplicación del sistema BAP con el catalizador Co/Al-PILC para el tratamiento del ARnD después del intercambio iónico es superior a los costos reportados para el tratamiento de aguas sintéticas como se aprecia en la Tabla 5.1. Durante el tratamiento de los colorantes Ponceau 4R (15 mM H₂O₂ y 14.35 mM NaHCO₃) y amarillo sunset (13.75 mM H₂O₂ y 5.60 mM NaHCO₃) se destaca la eficiencia en la remoción de los colorantes y mineralización con dosis menores de reactivos [8, 9].

Puesto que la oxidación total de compuestos orgánicos sobre todo de matrices acuosas reales puede ser altamente costosa y en ocasiones imposible, el proceso integrado implementado en esta

tesis permitió obtener una matriz de productos intermedios menos tóxicos que los iniciales, y por tanto susceptibles de ser eliminados totalmente en un proceso biológico convencional posterior.

5.3 Conclusiones

- La regeneración de las resinas, así como el reúso del catalizador representan estrategias efectivas para reducir los costos en los tratamientos de intercambio iónico y oxidación, respectivamente, contribuyendo a la sostenibilidad económica de dichos procesos.
- El análisis de costos considerando 4 ciclos de regeneración de las resinas de intercambio iónico y 3 reúsos del catalizador Co/Al-PILC, indicó que la implementación del sistema SAC-SBA-Co/Al-PILC-BAP tiene un costo de 152.24 USD/m³ de ARnD.
- Aunque la oxidación por sí sola no logra altas tasas de remoción, abre la puerta a la posterior aplicación de tratamientos biológicos.

5.4 Referencias

1. N.N. Mahamuni and Y.G. Adewuyi, "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 990-1003, 2010.
2. E. Mousset, W.H. Loh, W.S. Lim, L. Jarry, Z. Wang, and O. Lefebvre, "Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria". *Water Research*, vol. 200, pp. Article ID 117234, 2021.
3. D.A. dos Santos Napoleão, F.S. Cezar Filho, and A. Siqueira, "Economic analysis of Fenton process in the slurry treatment". *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, vol. 11, no. 8, pp. 12-16, 2017.
4. M. Priyadarshini, I. Das, M.M. Ghangrekar, and L. Blaney, "Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies". *Journal of Environmental Management*, vol. 316, pp. Article ID 115295, 2022.
5. P.H. Nakhate, C.R. Gadipelly, N.T. Joshi, and K.V. Marathe, "Engineering aspects of catalytic ozonation for purification of real textile industry wastewater at the pilot scale". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 69, pp. 77-89, 2019.
6. P. Cañizares, R. Paz, C. Sáez, and M.A. Rodrigo, "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes". *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 1, pp. 410-420, 2009.
7. A.M. El-Dein, J. Libra, and U. Wiesmann, "Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation H₂O₂/UV and biological treatment". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 81, no. 7, pp. 1239-1245, 2006.
8. I.F. Macías-Quiroga, Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema HCO₃⁻/H₂O₂, in: Tesis de Doctorado en Ingeniería - Ingeniería Química: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia, 2021.
9. I.F. Macías-Quiroga, A. Pérez-Flórez, J.S. Arcila, G.I. Giraldo-Gómez, and N.R. Sanabria-González, "Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system". *Catalysis Letters*, vol. 152, no. 7, pp. 1905-1916, 2022.
10. Aqua Integral®, Resina de intercambio catiónico Lewatit S108 × 25 Litros. Bogotá, Colombia, 2023. Disponible en: <https://aquaintegral.co/producto/resina-de-intercambio-cationica-lewatit-s108-x-25-litros/>.

11. ChemAnalyst, Hydrochloric acid price trend and forecast in top 10 leading countries worldwide, 2023. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/hydrochloric-acid-61>.
12. Alibaba, Lewatit-resina aniónica M500, desmineralización de agua industrial, 2023. Disponible en: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/lewatit-M500-anionic-resin-A600-industrial-1600642281612.html>.
13. Aqua Integral®, Soda cáustica en escamas CH 98% × 25 kg. Bogotá, Colombia, 2023. Disponible en: <https://aquaintegral.co/producto/soda-caustica-en-escamas-ch-98-x-25-kg/>.
14. Aqua Integral®, Peróxido de hidrógeno al 50% × 30 kg. Bogotá, Colombia, 2023. Disponible en: <https://aquaintegral.co/producto/peroxido-de-hidrogeno-al-50-x-30-kg/>.
15. INTRATEC, Sodium bicarbonate prices, 2023. Disponible en: <https://www.intratec.us/chemical-markets/sodium-bicarbonate-price>.
16. AguasManizales, Tarifas. Manizales, Colombia, 2023. Disponible en: <https://www.aguasdemanizales.com.co/LinkClick.aspx?fileticket=YgzLEgd-lpM%3D&portalid=1×tamp=1680190729142>.
17. ChecGrupo-EPM, Costo unitario y tarifas mercado regulado. Manizales, Colombia, 2023. Disponible en: <https://www.chec.com.co/Home/Transparencia/Planeaci%C3%B3n-presupuestos-e-informes/Publicaciones-de-Tarifas>.
18. Lewatit®, catálogo resina MonoPlus M 500 OH. Tratamiento de intercambio aniónico. pp. 4, 2012. Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-M-500-SP-L.pdf>.
19. Lewatit®, catálogo resina MonoPlus S 108 H. Tratamiento de intercambio catiónico. pp. 4, 2012. Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-S-108-ES-L.pdf>.
20. Kasalab-blog, Guía para la regeneración de resinas de intercambio iónico. Bogotá, Colombia, 2018. Disponible en: <https://www.kasalab.com/como-hacer-la-regeneracion-de-resinas-de-intercambio-ionico-en-un-desionizador-de-agua/>.
21. FluidMix, Equipos de agitación y dosificación. Agitador industrial serie VTA. Madrid, España., 2023. Disponible en: <https://www.agitadoresfluidmix.com/agitador-industrial-vta/>.
22. FluidMix, Equipos de agitación y dosificación. Agitador industrial serie VTS. Madrid, España., 2023. Disponible en: <https://www.agitadoresfluidmix.com/agitador-industrial-vts/>.
23. A. Amini, Y. Kim, J. Zhang, T. Boyer, and Q. Zhang, "Environmental and economic sustainability of ion exchange drinking water treatment for organics removal". Journal of Cleaner Production, vol. 104, pp. 413-421, 2015.