



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ROJO ALLURA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE
UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN**

Karla Yaneth Mora Bonilla
Ingeniera Química

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, agosto de 2021



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**DEGRADATION OF ALLURA RED IN AQUEOUS SOLUTION USING AN ADVANCED
OXIDATION PROCESS**

Karla Yaneth Mora Bonilla

Chemical Engineer

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Faculty of Engineering and Architecture
Department of Chemical Engineering
Manizales, august 2021

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ROJO ALLURA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN

Karla Yaneth Mora Bonilla

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Ingeniería Ambiental

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Dra Sc-Qca

Co-Director:

Iván Fernando Macías Quiroga, Ing. Qco, M-Eng

Grupo de investigación:

Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, agosto de 2021

“Nada en la vida debe ser temido, solamente comprendido. Ahora es el momento de comprender más, para temer menos”.

Marie Curie

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Karla Yaneth Mora Bonilla

Nombre

Fecha 08/03/2022

AGRADECIMIENTOS

Durante estos dos últimos años, las vueltas del destino han puesto en mi camino a personas muy valiosas como mi directora, la Dra. Nancy Rocío Sanabria González y mi co-Director, Mg. Iván Fernando Macías Quiroga, a quienes agradezco todo su tiempo, entrega y compromiso para la culminación de este trabajo final de maestría.

De igual manera, quisiera expresar mi gratitud a la Dra. Gloria Inés Giraldo Gómez por sus asesorías y experticia que guiaron esta investigación.

Al grupo de laboratorio Javier, Daniela, Ximena y Willy por la compañía, consejos y apoyo a pesar de estar en pandemia.

Finalmente, a mi familia por todo el apoyo moral y emocional brindado durante este tiempo, pese a la distancia. Además, por haberme inculcado el valor de la perseverancia y la responsabilidad.

“Solo un exceso es recomendable en el mundo: el exceso de gratitud”.

Jean De La Bruyere

Tabla de Contenido

Resumen	10
Abstract.....	10
Introducción.....	1
1. Capítulo I - Marco Teórico	4
1.1 Colorantes.....	4
1.2 Rojo allura	7
1.3 Contaminación por colorantes alimenticios	9
1.4 Tecnologías de remoción de contaminantes	12
1.5 Procesos de oxidación avanzados (POAs).....	13
1.5.1 Sistema de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato	17
1.6 Pruebas scavenger	20
1.7 Parámetros que afectan la degradación de colorantes en el sistema BAP	21
1.8 Modelos cinéticos de decoloración	21
1.9 Adsorción de metales pesados en materiales arcillosos.....	22
1.10 Bentonita como material adsorbente	24
1.11 Referencias.....	25
2. Capítulo II – Metodología	35
2.1 Actividad catalítica del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	35
2.1.1 Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura.....	35
2.1.2 Proceso de oxidación usando el sistema Co^{2+} -BAP	35
2.1.3 Diseño experimental	36
2.1.4 Blancos de reacción	39
2.1.5 Pruebas scavenger	39
2.1.6 Estudio cinético de la decoloración.....	40
2.2 Adsorción de iones cobalto.....	40
2.2.1 Acondicionamiento del material adsorbente	40
2.2.2 Evaluación de parámetros de adsorción.....	41
2.3 Ensayos de oxidación de rojo allura en una muestra real	42
2.4 Referencias.....	43
3. Capítulo III – Resultados y Análisis de Resultados	45
3.1 Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura.....	45
3.2 Evaluación de la actividad catalítica.....	46
3.2.1 Validación del diseño experimental.....	54
3.2.2 Optimización del diseño experimental	55
3.2.3 Blancos de reacción	57

3.2.4	Pruebas scavenger	59
3.2.5	Cinética de decoloración.....	60
3.3	Adsorción de cobalto	63
3.4	Ensayos de oxidación en una muestra real.....	67
3.5	Conclusiones	70
3.6	Recomendaciones.....	72
3.7	Referencias.....	72

Lista de Figuras

Figura 1. Definición de colorante, pigmento y tinte. Adaptado de Clarke et al. (1995), Amchova et al. (2015) y Gürses et al. (2016) [20, 22, 23].	4
Figura 2. Componentes principales de la molécula de un colorante orgánico. Adaptado de	5
Figura 3. Estructura del rojo allura. Adaptado de Gürses et al. (2016) [20].	8
Figura 4. Casos de contaminación por colorantes en Colombia. a. Medellín, Antioquia. Obtenido de El Colombiano – 27 de enero de 2020 [40] b. Yumbo, Valle del Cauca.	11
Figura 5. Casos de contaminación por colorante en la quebrada Manizales, Caldas.	11
Figura 6. Métodos usados en la remoción de colorantes. Adaptado de Nidheesh et al.	13
Figura 7. Mecanismo de la degradación de azul de metileno usando el sistema Co^{2+} -BAP. Adaptado de Pan et al. (2020) [14].	19
Figura 8. Estructura laminar de la arcilla bentonita. Adaptado de Zhu et al. (2016) [113].	24
Figura 9. Montaje de reacción para la evaluación de la degradación del colorante rojo	36
Figura 10. Montaje para purificación de arcilla.	41
Figura 11. Montaje de adsorción de los iones de Co^{2+} posterior a la oxidación de rojo allura.	42
Figura 12. Diseño de enfoque único para los ensayos de adsorción de cobalto.	42
Figura 13. Espectro de absorción de la solución acuosa de rojo allura.	45
Figura 14. Equipo de espectrofotometría Thermo Scientific UV-VIS Genesys 10S.	45
Figura 15. Curva de calibración por espectro UV-VIS para rojo allura.	46
Figura 16. Efecto de la interacción de las variables en la decoloración catalítica. (a) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de NaHCO_3 (b) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de Co^{2+} (c) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de rojo allura (d) Concentración de Co^{2+} vs. concentración de NaHCO_3 (e) Concentración de rojo allura vs. concentración de NaHCO_3 (f) Concentración de rojo allura vs. concentración de Co^{2+} .	52
Figura 17. Efecto de la interacción de las variables en la remoción de nitrógeno total (NT).	53
Figura 18. Gráficos de Residuales vs. Valores Predichos a) para la decoloración de rojo allura y b) para la remoción de nitrógeno total.	54
Figura 19. Gráfica ideal de los residuos [7].	54
Figura 20. Optimización del diseño experimental central compuesto para la decoloración y remoción de nitrógeno total de rojo allura en solución acuosa.	55
Figura 21. Decoloración y remoción de NT obtenidas bajo condiciones óptimas. Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojo allura] =	56
Figura 22. Seguimiento del espectro de absorción UV-VIS de la solución de rojo allura durante el tiempo de reacción bajo las condiciones óptimas: ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojo allura] = 49.47 mg/L, T = 25 °C, pH = 8.5, agitación = 300 rpm).	57
Figura 23. Datos de decoloración a las condiciones óptimas y blancos para la decoloración de rojo allura. Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojo allura] = 49.47 mg/L, T = 25 °C, agitación = 300 rpm, pH ≈ 8.5 -8.7.	58
Figura 24. Efectos de los compuestos scavenger en la decoloración de rojo allura. Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojoallura] = 49.47 mg/L, T = 25 °C, agitación = 300 rpm, pH ≈ 8.5 -8.7.	59
Figura 25. Concentración normalizada de rojo allura en función del tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C. Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojo allura] = 49.47 mg/L, agitación = 300 rpm, pH ≈ 8.5 -8.7.	61
Figura 26. Ley de Arrhenius para la constante de reacción aparente de primer orden. Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , [Rojoallura] = 49.47 mg/L, agitación = 300 rpm, pH ≈ 8.5 -8.7.	62
Figura 27. Diagrama de especies de cobalto a concentración de 8.45 μM de Co^{2+} y 2.00 mM de NaHCO_3 .	63
Figura 28. Efecto del pH en la remoción de Co^{2+} en solución acuosa a 25 °C. Condiciones de adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45$ μM , $[\text{NaHCO}_3] = 2$ mM, masa de adsorbente = 50 mg de Bent-Na, agitación = 300 rpm, tiempo.	64
Figura 29. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Co^{2+} en solución acuosa a 25°C. Condiciones de	

adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, $[\text{Co}^{2+}] =$	65
Figura 30. Esquema para adsorciones consecutivas para la remoción de iones Co^{2+} . Condiciones de adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, $[\text{Co}^{2+}] = 10$ mg/L, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00$ mM, masa de adsorbente = 50 mg de Bent-Na, agitación = 300 rpm, pH = 8.5, tiempo de contacto = 120 min.	66
Figura 31. Acondicionamiento de la muestra real proveniente de la industria de alimentos de la ciudad de Manizales, Colombia.	67
Figura 32. Espectro de adsorción muestra real.	68
Figura 33. Seguimiento del espectro de absorción UV-VIS de la muestra real bajo las siguientes condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 13.59$ mM, $[\text{NaHCO}_3] = 6.00$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 25.35$ μM , T = 25	69
Figura 34. Muestra real (a) antes y (b) después de la decoloración usando el sistema Co^{2+}	69

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo. Adaptado de Benkhaya et al. (2020) [16].	6
Tabla 2. Clasificación por C.I. de los colorantes. Adaptado de Zaharia et al. (2012) [25].	7
Tabla 3. Características generales del colorante rojo allura [29].	8
Tabla 4. Valores máximos permisibles del colorante rojo allura en alimentos. Adaptado de FAO (2001) [34].	9
Tabla 5. Cantidad de colorantes alimenticios usados en la industria durante el primer trimestre del año 2021 [35].	10
Tabla 6. Valores de los parámetros fisicoquímicos de los vertimientos del sector de alimentos en Bogotá. Adaptado de Leguía et al. (2014) [43].	12
Tabla 7. Potencial de reducción de algunos agentes oxidantes.	14
Tabla 8. Clasificación de los POAs. Adaptado de Vagi et al. (2020) [53].	15
Tabla 9. Contaminantes tratados experimental y/o comercialmente con POAs. Adaptado de Linden et al. (2014) [56].	16
Tabla 10. Comparación proceso Fenton homogéneo y heterogéneo. Adaptado de Atalay et al. (2016) [48].	17
Tabla 11. Parámetros para el sistema Co^{2+} -BAP empleados para la oxidación de colorantes orgánicos.	20
Tabla 12. Radicales scavenger.	20
Tabla 13. Adsorbentes con su respectiva capacidad de adsorción para remoción de cobalto. Tomado de Uddin, M. (2017) [92].	23
Tabla 14. Precio de diferentes materiales adsorbentes.	25
Tabla 15. Concentración de rojo allura para la curva de calibración.	35
Tabla 16. Niveles mínimos y máximos de los factores para la oxidación del colorante rojo allura con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.	37
Tabla 17. Niveles de los factores estudiados en el diseño experimental central compuesto (DCC).	37
Tabla 18. Valores codificados y experimentales de las corridas realizadas en el diseño experimental.	38
Tabla 19. Blancos de reacción realizados bajo las condiciones óptimas.	39
Tabla 20. Modelos cinéticos para evaluar la decoloración de rojo allura [6, 7].	40
Tabla 21. Resultados obtenidos en el diseño experimental.	47
Tabla 22. Análisis ANOVA para la decoloración catalítica de rojo allura.	48
Tabla 23. Coeficientes de regresión para el modelo de la decoloración catalítica de rojo allura.	49
Tabla 24. Análisis ANOVA para la remoción de nitrógeno total (NT).	49
Tabla 25. Coeficientes de regresión para el modelo de la remoción de nitrógeno total (NT)	49
Tabla 26. Pruebas realizadas para validar el diseño experimental.	55
Tabla 27. Blancos de reacción realizados bajo las condiciones óptimas.	58
Tabla 28. Parámetros cinéticos obtenidos para un modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.	61
Tabla 29. Parámetros de activación de la decoloración de rojo allura.	62

Resumen

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ROJO ALLURA EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN

Los colorantes azoicos representan cerca del 70% de la producción mundial de colorantes [1]. Estos se caracterizan por tener uno o varios grupos cromóforos de tipo -N=N- unidos a anillos de benceno o naftaleno con grupos -OH y -SO₃H, características que los hacen muy estables químicamente y resistentes a la biodegradación [2]. El rojo allura (C₁₈H₁₄N₂Na₂O₈S₂) es un colorante azoico ampliamente usado en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética.

Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) basados en la activación del H₂O₂ han mostrado excelentes resultados en el tratamiento de aguas coloreadas [3, 4]. En el presente trabajo se utilizó una tecnología emergente (Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂) para la degradación del colorante rojo allura en solución acuosa, donde el H₂O₂ es activado con NaHCO₃ y el cobalto en solución (Co²⁺) actúa como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno. Para la evaluación y optimización del proceso de oxidación del colorante se utilizó la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), basada en un Diseño Central Compuesto (DCC). En el diseño experimental se estudiaron cuatro variables independientes (concentraciones de H₂O₂, NaHCO₃, cobalto y colorante) y las variables de respuesta fueron decoloración y remoción de nitrógeno total (NT). Bajo las condiciones óptimas de reacción: 49.47 mg/L de rojo allura, 4.53 mM de H₂O₂, 8.45 μM de Co²⁺ y 2.00 mM de NaHCO₃, se logró una decoloración total y remoción de NT de 55.3±0.53%. Adicionalmente, se encontró que un incremento en la temperatura del sistema de 25 a 45 °C aceleró la decoloración total de la muestra, pasando de 20 a 10 minutos de reacción.

Con el fin de abordar la contaminación colateral asociada al cobalto utilizado en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, en este trabajo se utilizó una arcilla tipo bentonita para remover los iones de cobalto que quedaron en solución después del proceso de oxidación. Para evaluar el potencial del sistema Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂ en la degradación de colorantes, se trató una muestra de agua real proveniente de una industria de alimentos de la ciudad de Manizales a las condiciones óptimas obtenidas en el diseño experimental, obteniéndose una decoloración del 96.4±0.34%, y remoción de NT del 17.23±0.12%.

Los anteriores resultados sugieren que el sistema Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂ es eficiente para la degradación de soluciones acuosas que contienen colorantes azoicos, y este es el primer trabajo que establece las condiciones óptimas para la degradación del rojo allura basado en la metodología de superficie de respuesta. Además, se propone un proceso de adsorción al final del POA, que permite reducir la concentración de cobalto a valores por debajo del límite

de detección de la técnica de medición (< 0.01 mg/L, absorción atómica de llama).

Palabras claves: rojo Allura, procesos de oxidación avanzada, tratamiento de vertimientos, diseño central compuesto, adsorción, arcilla bentonita.

Abstract

DEGRADATION OF ALLURA RED IN AQUEOUS SOLUTION USING AN ADVANCED OXIDATION PROCESS

Azoic dyes represent about 70% of the world's production of dyes [1]. They are characterized by having one or more chromophore groups of the -N=N- type attached to benzene or naphthalene rings with -OH and -SO₃H groups, these characteristics make them chemically stable and resistant to biodegradation [2]. Allura red (C₁₈H₁₄N₂Na₂O₈S₂) is an azoic dye widely used in food, pharmaceutical and cosmetic industries.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) based on the activation of H₂O₂ have shown excellent results in the treatment of colored discharges [3, 4]. In the present work, an emerging technology (Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂) was used for the degradation of the allura red dye in an aqueous solution, where H₂O₂ is activated with NaHCO₃ and the cobalt in solution (Co²⁺) acts as a catalyst for the decomposition of peroxide hydrogen. For the evaluation and optimization of the dye oxidation process, the Response Surface Methodology (RSM) was used, based on a Central Composite Design (CCD). In the experimental design, four independent variables were studied (concentrations of H₂O₂, NaHCO₃, cobalt and dye) and the response variables were decolorization and removal of total nitrogen (TN). Under optimal reaction conditions: 49.47 mg/L of allura red, 4.53 mM of H₂O₂, 8.45 μM of Co²⁺ and 2.00 mM of NaHCO₃, a total decolorization was achieved and a TN removal of 55.3±0.53%. Additionally, it was found that an increase in the temperature in the system from 25 to 45 °C, accelerated the total decolorization of the sample, going from 20 to 10 minutes of reaction.

In order to address the collateral contamination associated with the cobalt used in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, a bentonite-type clay was used in this work to remove the cobalt ions remaining in the solution after the oxidation process. To evaluate the potential of the Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂ system in the dyes' degradation, a real water sample taken from a food industry in Manizales city was treated under the optimal conditions obtained in the experimental design, obtaining 96.4±0.34% of decolorization, and 17.23±0.12% of TN removal.

The above results suggest that the Co²⁺/NaHCO₃/H₂O₂ system is efficient for the degradation of aqueous solutions containing azo dyes, and this is the first research study that establishes the optimal conditions for the degradation of allura red based on Response Surface Methodology. In addition, an adsorption process is proposed at the end of the AOP, which allows to reduce the cobalt concentration to values below the detection limit of the measurement technique (< 0.01 mg/L, flame atomic absorption).

Key words: Allura red, Advanced Oxidation Processes, wastewater treatment, Central Composite Design, adsorption, bentonite-type clay.

Introducción

El aumento poblacional presentado en los últimos años ha generado un incremento en la demanda de recursos, lo que conlleva a una mayor generación de vertimientos líquidos, los cuales deben ser dispuestos de manera que su impacto ambiental sea mínimo. Sin embargo, la mayoría de estos efluentes no reciben un tratamiento adecuado, generando problemas ambientales y de salubridad en las poblaciones cercanas a dichos vertimientos, y a comunidades cuyas actividades dependen del cuerpo de agua impactado [5].

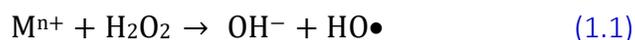
Las industrias textil y alimentaria son las principales generadoras de vertimientos coloreados, debido a que sus procesos emplean colorantes para el teñido de telas y como aditivos en los alimentos, para hacerlos visualmente más agradables al consumidor [6]. La remoción de colorantes en los efluentes de las industrias textil y alimentaria es limitada, debido a la poca eficiencia que tienen los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales y por la resistencia de estos compuestos a la degradación por procesos biológicos [7]. La descarga de estos contaminantes a las fuentes hídricas sin tratamiento previo se ha convertido en un foco de peligro, debido a que los colorantes pueden ocasionar enfermedades que ponen en riesgo la vida humana, además, generan alteraciones en el ecosistema acuático e impactan negativamente la estética del cuerpo de agua [8].

Dentro de los colorantes sintéticos usados por las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética, se encuentra el rojo allura o rojo 40 [7], colorante orgánico sintético adicionado a productos de panadería, repostería de chocolate, postres y helados, dulces, jugos y bebidas, cereales, alimentación animal, medicamentos y cosméticos [9]. El rojo allura tiene fórmula química $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$ y es una sal disódica del ácido 2-hidroxi-1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfonato-fenilazo)-naftaleno-6-disulfonato. Debido a la estructura química compleja que presentan los colorantes tipo azo, estos pueden ser reducidos a aminas aromáticas por la flora intestinal, generando sustancias potencialmente carcinogénicas, problemas dermatológicos (urticaria), respiratorios (asma) e hiperactividad en menores de edad [10].

Para la remoción de estos contaminantes, que son de difícil degradación por su estructura química, se han empleado diferentes tratamientos biológicos (procesos aeróbicos anaeróbicos), físicos (adsorción e intercambio iónico) y químicos (coagulación y precipitación, procesos de oxidación avanzados (POAs), ozonización y oxidación electroquímica) [11].

Los procesos de oxidación avanzados disponen de una amplia gama de tecnologías que utilizan diferentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono, hipoclorito, radiación ultravioleta o la combinación de dos o más oxidantes para la degradación de contaminantes

en las aguas. Dentro de los POAs se encuentran el reactivo de Fenton, el cual hace referencia a la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con sales ferrosas (Fe^{2+}) en medio ácido para la oxidación de los compuestos orgánicos. Haber y Weiss sugirieron la formación de radicales hidroxilos ($HO\bullet$) en esta reacción. La reacción Fenton también puede ocurrir con iones de metales de transición como el Fe^{3+} o el Cu^{2+} , y se las conoce como reacciones tipo Fenton [12]:



La activación del peróxido de hidrógeno con bicarbonato de sodio es conocida como sistema BAP por sus siglas en inglés (Bicarbonate Activated Peroxide), y puede ser catalizada por metales de transición como el Co^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} , en una reacción tipo Fenton a pH básico (~8.3). El sistema $Co^{2+}/NaHCO_3/H_2O_2$ ha demostrado ser muy efectivo en la degradación de colorantes [4, 13-18].

El presente trabajo final de maestría planteó como objetivo general “Estudiar la decoloración del aditivo rojo allura en solución acuosa empleando el sistema $Co^{2+}/NaHCO_3/H_2O_2$ en medio homogéneo y su potencial aplicación en un efluente de la industria alimentaria – caso de estudio”. Como objetivos específicos se establecieron: i) estimar la actividad catalítica del sistema $Co^{2+}/NaHCO_3/H_2O_2$ en medio homogéneo para la decoloración del rojo allura en solución acuosa, ii) establecer las variables del proceso de adsorción que favorecen la remoción de los iones cobalto posterior a la decoloración del rojo allura y iii) evaluar la potencial aplicación del sistema $Co^{2+}/NaHCO_3/H_2O_2$ en un efluente de la industria alimentaria – Caso de estudio.

El documento se estructuró en 3 capítulos que se resumen a continuación:

El capítulo 1 presenta el marco teórico relacionado con revisión bibliográfica sobre las características de los colorantes, haciendo énfasis en el colorante utilizado este trabajo, el rojo allura; las diferentes tecnologías para la remoción de este tipo de contaminantes orgánicos, enfatizando en los procesos de oxidación avanzados (POAs) y en el peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato como sistema de tratamiento para la degradación de colorantes. Por otra parte, se mencionan las ventajas del proceso de adsorción como método para la remoción de metales pesados, así como el empleo de adsorbentes naturales tipo bentonita.

El capítulo 2 describe la metodología empleada para la cuantificación de la concentración del colorante en solución acuosa, así como el procedimiento general para la realización de los ensayos de oxidación del rojo allura utilizando el sistema $Co^{2+}/NaHCO_3/H_2O_2$. Se especifican las variables o factores que se consideraron en el planteamiento del diseño experimental para la oxidación de rojo allura con el sistema Co^{2+} -BAP, los blancos de reacción, la prueba

scavenger para los radicales hidroxilo y carbonato, y las condiciones experimentales para estudio cinético de decoloración. También se describe el procedimiento empleado para el acondicionamiento del material adsorbente utilizado en la remoción de los iones de cobalto que quedan en solución posterior a la oxidación de rojo allura. Finalmente, se describe el procedimiento utilizado para los ensayos de oxidación de rojo allura en medio acuoso en una muestra de agua real (Caso de estudio), proveniente de un proceso de lavado de equipos en una industria de alimentos.

El capítulo 3 muestra los resultados obtenidos en la degradación de rojo allura empleando el sistema Co^{2+} -BAP, así como el análisis de los mismos. Para evaluar y optimizar el proceso de oxidación del colorante rojo allura en solución acuosa se planteó un diseño experimental, el cual consideró cuatro variables independientes, (concentraciones de H_2O_2 , NaHCO_3 , Co^{2+} y de rojo allura) y dos variables de respuesta (decoloración y remoción de nitrógeno total). Las condiciones óptimas para la decoloración de rojo allura y la remoción de nitrógeno total fueron obtenidas a partir de la metodología de superficie de respuesta y validadas experimentalmente. Adicionalmente, se analizó la influencia de los radicales hidroxilos generados en el sistema Co^{2+} -BAP mediante pruebas scavenger. Los ensayos de adsorción de los iones de cobalto en solución luego de la oxidación se plantearon a partir de un diseño experimental de enfoque único, en el que se analizó el efecto del pH y el tiempo de contacto. A las condiciones óptimas de degradación de rojo allura se trató una muestra de agua real proveniente de una industria alimenticia ubicada en la ciudad de Manizales, con el fin de evaluar la potencial aplicación del sistema Co^{2+} -BAP. Por último, se presentan las conclusiones del trabajo final, así como algunas recomendaciones.

1. Capítulo I - Marco Teórico

1.1 Colorantes

Los colorantes son compuestos naturales o sintéticos que se añaden a un sustrato, por ejemplo una tela o un alimento, con el fin de mejorar su apariencia y hacerlos más llamativos, debido a que la aceptación del producto depende principalmente de la apariencia, es decir, del color [19]. La naturaleza y origen de los colorantes son el criterio principal para su clasificación general [20]. Los colorantes naturales fueron usados en el proceso textil hasta 1856, sin embargo, en la actualidad su uso se ha reducido principalmente por factores económicos. En el siglo XV, los Fenicios usaron el púrpura de Tiro, un colorante morado obtenido de la secreción de la glándula hipobranquial de un caracol para teñir túnicas ceremoniales. En 1856, el químico inglés Augusto W. Hoffmann intentaba obtener por vía sintética la quinina - un medicamento para la malaria - a partir de la anilina. Al pretender oxidar la anilina con alcohol, obtuvo un producto de tonalidad púrpura claro, que posteriormente se llamó malva. Este descubrimiento fue tan importante que los químicos de Europa se lanzaron a preparar más colorantes sintéticos. Así, en 1859, el químico francés Emmanuel Verguin descubrió la fuchsina, segundo colorante sintético que impartía una tonalidad roja. Posteriormente, Alemania se convirtió en el centro de la industria química de los colorantes sintéticos, imponiéndose rápidamente sobre los naturales, puesto que eran mucho más baratos y daban como resultado más variedad de colores [21].

En la actualidad, los colorantes se producen a partir de síntesis química y su estructura incluye anillos aromáticos que contienen electrones deslocalizados y diferentes grupos funcionales [21]. Existen tres términos importantes en el ámbito de los colorantes, ellos son pigmento, tinte y colorante, que frecuentemente son usados erróneamente. En la [Figura 1](#) se ilustran los significados de cada uno de los términos, teniendo en cuenta que “*colorante*” es la expresión general.

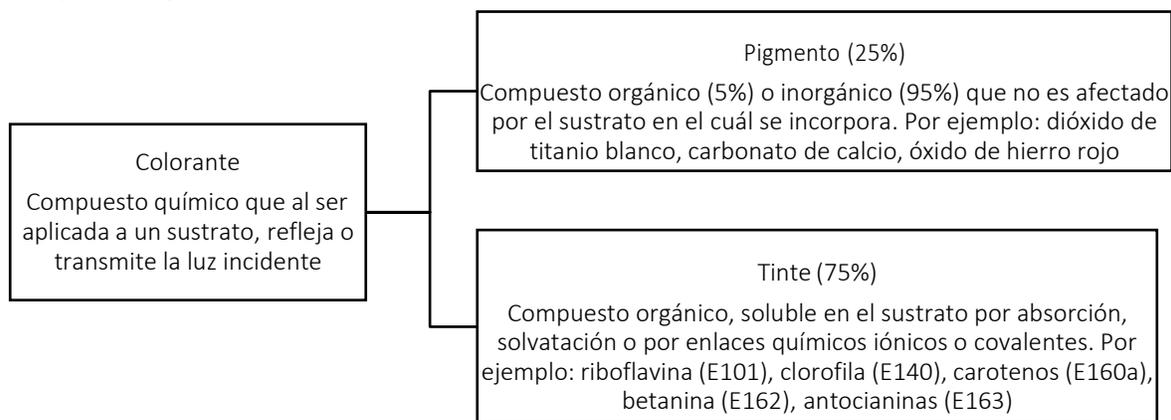


Figura 1. Definición de colorante, pigmento y tinte. Adaptado de [Clarke et al. \(1995\)](#), [Amchova et al. \(2015\)](#) y [Gürses et al. \(2016\)](#) [20, 22, 23].

El color en un compuesto químico se debe a la estructura cromófora (aceptor de electrones) y a los grupos auxocromos (donador de electrones). El cromógeno está formado por una estructura aromática, normalmente basada en anillos de benceno, naftaleno o antraceno, a la que se une el cromóforo que contienen dobles enlaces conjugados con electrones deslocalizados [24]. La Figura 2 muestra los constituyentes de una molécula de un colorante orgánico.

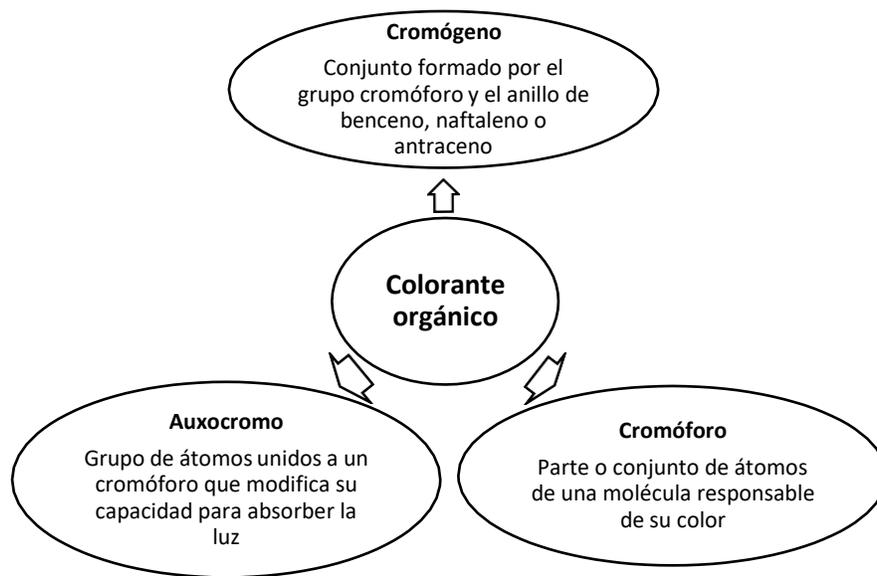
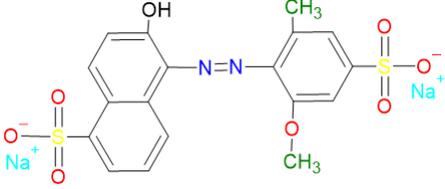
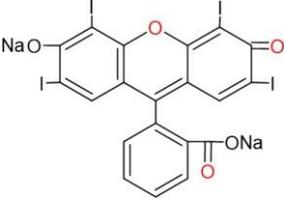
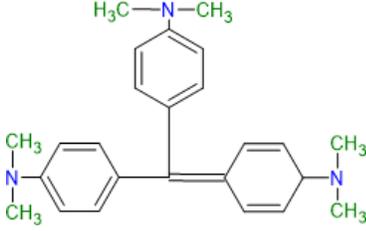
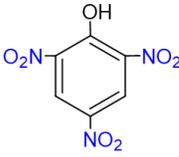
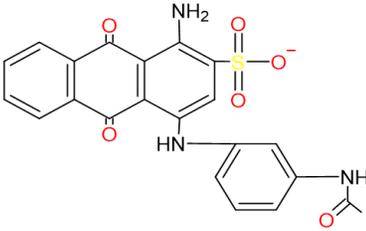
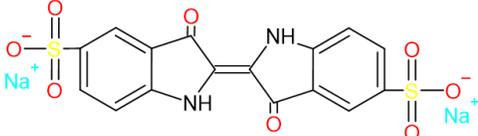


Figura 2. Componentes principales de la molécula de un colorante orgánico. Adaptado de Gürses *et al.* (2016) [20].

La clasificación de los colorantes se puede establecer según el método de aplicación (nombre genérico C.I. como ácido, básico, directo, disperso, mordante, reactivo, colorante de azufre, pigmento, tina, azo insoluble) o la estructura química (nitro, azo, carotenoide, difenilmetano, xanteno, acridina, quinolina, indamina, antraquinona, indigoide, ftalocianina, etc.) [20, 25].

La Tabla 1 presenta la clasificación de los colorantes más usados en las industrias textil y alimentaria según el grupo cromóforo. Los auxocromos son grupos de átomos que unidos a un cromóforo modifican su capacidad para absorber la luz, intensificando el color del cromóforo. Los auxocromos más comunes son los grupos amino (-NH₂), carboxilo (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxilo (HO•) [24].

Tabla 1. Clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo. Adaptado de *Benkhaya et al. (2020) [16]*.

Clase	Estructura química	Ejemplo de colorante
Azo		Rojo No. 40
Xanteno		Rojo No. 3
Triarilmetano		Violeta básico 3
Nitro		Trinitrofenol
Antraquinona		Azul ácido 40
Índigo		Azul No. 2

Aproximadamente, dos tercios de todos los colorantes orgánicos son de tipo azoico, y los procesos en que son utilizados incluyen: teñido e impresión textil, revelado fotográfico y acabado de cueros, así como las industrias farmacéutica, alimentaria y cosmética. Las materias primas e intermediarios para la producción de colorantes son anilina, cloroanilina, naftilaminas, metilanilinas, bencidinas y fenilenediaminas, entre otras [26]. Considerando la

carga neta de los colorantes, estos se pueden clasificar en aniónicos y catiónicos. Los de mayor uso son los colorantes aniónicos, que se subdividen en directos, ácidos y reactivos. Los colorantes aniónicos reactivos son los más complejos para el tratamiento, debido a su color brillante y elevada solubilidad en agua, y los colorantes aniónicos ácidos no pueden ser removidos por tratamientos convencionales [27]. Los colorantes orgánicos usados en las industrias textil y alimentaria deben tener alta estabilidad química y fotolítica, por lo que al ser tratados bajo condiciones aerobias no se degradan [25].

El índice internacional de color C.I., por sus siglas en inglés Colour Index International, es una base de datos de referencia de la Sociedad de Tintorerías y Coloristas (Society of Dyers and Colourists) y la Asociación Americana de Químicos Textiles y Colorantes (American Association of Textile Chemists and Colorists). Las sustancias colorantes se catalogan por nombre genérico (Colour Index Generic Names) y por número de constitución (Colour Index Generic Names). El nombre genérico es una denominación industrial como por ejemplo C.I. pigmento azul 60, y el número de constitución es un número entero único de cinco cifras que determina la estructura molecular del colorante [20]. La [Tabla 2](#) muestra las diferentes clasificaciones químicas de estas sustancias con su respectivo número C.I.

Tabla 2. Clasificación por C.I. de los colorantes. Adaptado de [Zaharia et al. \(2012\) \[25\]](#).

Clase Química	Número C.I.	Clase Química	Número C.I.
Nitroso	10000 – 10299	Indamina	49400 – 49699
Nitro	10300 – 10099	Indofenol	49700 – 49999
Monoazo	11000 – 19999	Azina	50000 – 50999
Disazo	20000 – 29999	Oxazina	51000 – 51999
Triazo	30000 – 34999	Tiazina	52000 – 52999
Poliazos	35000 – 36999	Azufre	53000 – 54999
Azoico	37000 – 39999	Lactona	55000 – 55999
Estilbeno	40000 – 40799	Aminoquetona	56000 – 56999
Carotenoide	40800 – 40999	Hidroxiquetona	57000 – 57999
Difetilmetano	41000 – 41999	Antraquinona	58000 – 72999
Triarilmetano	42000 – 44999	Indigoide	73000 – 73999
Xanteno	45000 – 45999	Ftalocianina	74000 – 74999
Acridina	46000 – 46999	Natural	75000 – 75999
Quinolina	47000 – 47999	Base de oxidación	76000 – 76999
Metina	48000 – 48999	Pigmento inorgánico	77000 – 77999
Tiazol	49000 – 49399		

1.2 Rojo allura

El rojo allura, también conocido como FD&C rojo No. 40, tiene fórmula química $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$, y es un colorante sintético de tipo azoico (-N=N-) ampliamente usado en

alimentos, medicamentos y cosméticos [28]. Los componentes responsables de generar color en el rojo allura se ilustran en la Figura 3.

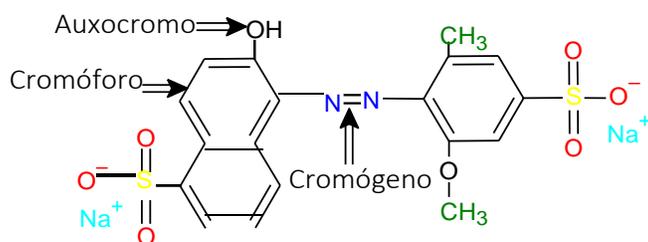


Figura 3. Estructura del rojo allura. Adaptado de Gürses *et al.* (2016) [20].

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las características físicas y químicas del rojo allura.

Tabla 3. Características generales del colorante rojo allura [29].

Nombre común	Rojo allura
Número CAS	25956-17-6
Nombre IUPAC	Sal Disódica 2-hidroxi-1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfonato-fenilazo)-naftaleno-6-disulfonato
Nombre comercial	Rojo No. 40
Fórmula molecular	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$
Número C.I.	16035
Tipo	Monoazo
Peso molecular	496.42 g/mol
Longitud de onda	504 nm
Punto de ebullición	300 °C
Soluble	Agua, etanol, glicerol, propilenglicol

Este colorante hace parte de los 9 aditivos de color certificados por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos - FDA (por sus siglas en inglés, U.S. Food and Drug Administration), para ser usado en alimentos de consumo frecuente como cereales, bebidas, gelatinas, conservas de frutos rojos, embutidos y enlatados de carne, crustáceos precocidos, vinos y sodas, carnes, productos horneados, postres, donas, pudines, bocadillos, productos lácteos y confites. La ingesta diaria aceptada por la Unión Europea (UE) y los Estados Unidos (EEUU) es de 7 mg/kg de masa corporal [28, 30]. El uso de rojo allura en productos farmacéuticos está enfocado en los medicamentos líquidos con sabor a cereza, fresa y frambuesa; y también puede ser usado como colorante en tabletas y cápsulas [31].

Los colorantes se caracterizan por ser estables bajo ciertas condiciones ambientales, lo que les permite permanecer en los ecosistemas por largos periodos. Por ejemplo, la vida media del rojo allura en medio acuoso bajo irradiación UVB (300 nm) es de 33.8 horas a pH 7 y 25°C

[32], en tanto que colorante azul reactivo 19 bajo hidrólisis a pH 7 y 25 °C tiene una vida media de 46 años [33].

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación - FAO (por sus siglas en inglés, Food and Agriculture Organization of the United Nations) en conjunto con la Organización Mundial de la Salud (OMS), establecieron un programa conjunto sobre normas alimentarias en las que establecen los niveles máximos permisibles para el colorante rojo allura en los alimentos (Tabla 4) [34].

Tabla 4. Valores máximos permisibles del colorante rojo allura en alimentos. Adaptado de FAO (2001) [34].

Tipo de alimento	Nivel Máximo (mg/kg)
Bebidas lácteas, saborizadas y/o fermentadas	300
Leches fermentadas	50
Corteza de queso maduro	100
Queso procesado	200
Fruta fresca tratada en la superficie	500
Fruta en lata o en botella	200
Mermeladas y jaleas	500
Fruta confitada	300
Preparaciones de frutas	800
Relleno de frutas para pasteles	800
Productos de cacao o chocolate	300
Confitería	348
Goma de mascar	467
Cereales para el desayuno	300
Productos de panadería ordinarios	300
Tortas y galletas	2197
Carne fresca y aves	500
Bebidas carbonatadas	300
Concentrados para bebidas	1572
Bebidas espirituosas con más de 15% de alcohol	300
Bebidas espirituosas con menos de 15% de alcohol	200

1.3 Contaminación por colorantes alimenticios

Durante el primer trimestre del año 2021, la demanda de colorantes alimenticios usados por la industria en los Estados Unidos fue de 3'407,803.8 lb, siendo el rojo allura uno de los colorantes de mayor uso [35]. En la Tabla 5 se ilustran los colorantes usados en las industrias de los Estados Unidos pertenecientes al sector de alimentos.

Durante los procesos de producción de colorantes sintéticos, se pierde cerca del 2% de estas sustancias, las cuales son vertidas al medio sin tratamiento previo, generando contaminación

en los diferentes ecosistemas. En cuanto a la industria de alimentos, los vertimientos coloreados son producidos en las distintas etapas de producción, siendo el lavado de equipos la etapa que genera mayor cantidad de aguas coloreadas [36, 37].

Tabla 5. Cantidad de colorantes alimenticios usados en la industria durante el primer trimestre del año 2021 [35].

Colorante alimenticio	Libras totales de colorantes certificados	Porcentaje
Azul No. 1	338,802.41	9.94%
Azul No. 2	59,785.18	1.75%
Verde No. 3	4,974.27	0.15%
Rojo No. 3	53,120.28	1.56%
Rojo No. 40	1'211,981.85	35.6%
Amarillo No. 5	926,609.79	27.2%
Amarillo No. 6	812,530.02	23.8%
TOTAL	3'407,803.8	100%

En una escala mundial, la industria textil utiliza de seis a nueve mil billones de litros de agua cada año solo para el teñir tejidos. En un momento en el que todos los continentes se enfrentan a problemas de escasez de agua, sería como llenar más de dos millones de piscinas olímpicas cada año con agua dulce, y luego no permitir que nadie nade en ellas. Casi tres cuartas partes del agua consumida para teñir termina convertida en agua no potable – una sopa tóxica de colorantes, sales, metales pesados y productos químicos que son utilizados para fijar el color a nuestra ropa. El tratamiento de las aguas residuales es costoso, y en los centros de teñido de Bangladesh, India y China, a menudo se descarga en los ríos de manera ilegal [38].

En la ciudad de Wenzhou-China, existe un río donde sus aguas se tornaron rojas, generando olores, además de alteraciones en las especies acuáticas que este contenía. Este color fue generado por efluentes provenientes de industrias fabricantes de papel, textiles y alimentos, que son vertidos al río. Pero este no es el único caso en China, el río Yangtsé, el más largo de Asia posee un tramo de 600 km en estado crítico [39].

En Colombia se han presentado eventos de contaminación por colorantes en diferentes ríos, producto de vertimientos industriales (Figura 4). Una de las ciudades con mayor ocurrencia de esta problemática ambiental es Medellín – Antioquía, donde el río Medellín que atraviesa la ciudad de sur a norte ha reportado contaminación por sustancias coloreadas, siendo el último caso presentado el 27 de enero de 2020, donde el río se coloreó de color amarillo. En el año 2019, el río Yumbo ubicado en el municipio de Yumbo - Valle del Cauca, donde se

encuentra el segundo parque industrial más grande de Colombia, también fue afectado por el vertimiento coloreado azul arrojado a su cauce [40, 41].

a.



b.



Figura 4. Casos de contaminación por colorantes en Colombia. a. Medellín, Antioquia. Obtenido de El Colombiano – 27 de enero de 2020 [40] b. Yumbo, Valle del Cauca. Obtenido de El País – 05 de marzo de 2019 [41].

En la ciudad de Manizales – Caldas se presentó en febrero de 2020 una coloración azul en la quebrada Manizales (Figura 5), producto de un daño en el sistema de tratamiento de una de empresa del sector de alimentos, ubicada en el parque industrial Juanchito [42].



Figura 5. Casos de contaminación por colorante en la quebrada Manizales, Caldas. Obtenido de La Patria – 06 de febrero de 2020 [42].

Para el año 2014, la Secretaría Distrital de Ambiente en Bogotá publicó el estudio “*Monitoreo de efluentes de sectores productivos, vertimientos directos a fuentes hídricas superficiales, afluentes del sistema hídrico de la ciudad y pozos de aprovechamiento hídrico subterráneo*”, donde se encuentra que los vertimientos generados por la industria alimentaria no cumplen con la reglamentación ambiental vigente para el sector (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de los parámetros fisicoquímicos de los vertimientos del sector de alimentos en Bogotá. Adaptado de Leguía et al. (2014) [43].

Parámetro	Valor mínimo	Valor máximo	Valor promedio	Resolución 0631 - 2015, Artículo 12*
DBO ₅ (mg/L)	86	2,963	1,524.5	400
DQO (mg/L)	122	3,800	1,961	600
Aceites y grasas (mg/L)	6	19,659	711	20
pH (unidades)	4.5	9.6	7.05	6 – 9
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	12	2,667	1,339.5	200

* ARnD (Alimentos y bebidas – Elaboración de productos alimenticios)

1.4 Tecnologías de remoción de contaminantes

Los tratamientos convencionales de aguas residuales están diseñados para eliminar básicamente sólidos (sedimentables, disueltos y suspendidos) y materia orgánica biodegradable, sin embargo, no logran remover contaminantes como colorantes, fármacos y pesticidas, debido a su elevada solubilidad y carácter recalcitrante. Además, el tratamiento está condicionado por la carga de las moléculas a un pH específico, y la capacidad de ser desestabilizadas por un coagulante [44]. Algunos colorantes forman partículas muy finas de flóculos que no sedimentan fácilmente, incrementando el costo del tratamiento. Adicionalmente, los tratamientos biológicos convencionales presentan baja efectividad en la remoción de colorantes, porque muchos de ellos son tóxicos para los organismos [45, 46].

Los métodos de tratamiento para la remoción de colorantes de mayor uso son la adsorción, electrocoagulación y los procesos de oxidación avanzados (POAs) [47]. En los últimos años, los POAs se han convertido en una alternativa para la degradación de colorantes solubles e insolubles, debido a la simplicidad en su aplicación y mejora en la biodegradabilidad (pre-tratamiento) para ser llevados a procesos biológicos, o como tratamientos terciarios para lograr una elevada mineralización de los contaminantes hacia CO₂ y H₂O [47, 48].

Los procesos para la remoción de colorantes pueden dividirse en dos categorías de acuerdo con el mecanismo principal en el que estén basados, como métodos de separación (físicos y fisicoquímicos) y métodos de degradación (químicos y biológicos), tal como se aprecia en la Figura 6.

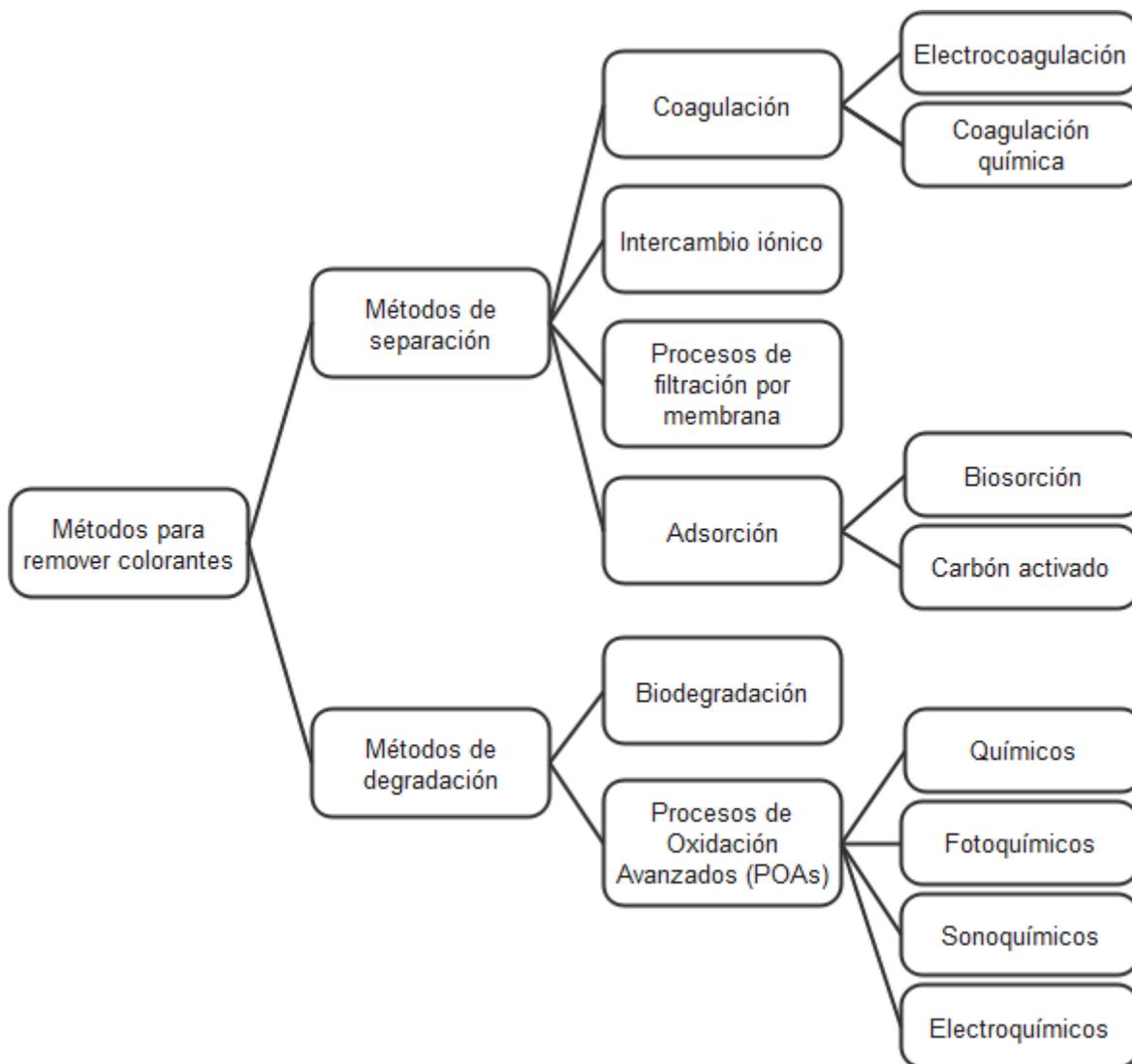


Figura 6. Métodos usados en la remoción de colorantes. Adaptado de *Nidheesh et al. (2018)* [49].

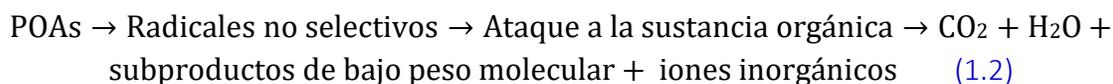
1.5 Procesos de oxidación avanzados (POAs)

Los procesos de oxidación avanzados (POAs) han surgido como una alternativa para degradar los colorantes, debido a que estos compuestos son recalcitrantes [50]. Los colorantes son altamente resistentes a los tratamientos biológicos debido a sus estructuras moleculares complejas, las cuales están constituidas por secuencias de átomos unidos por dobles enlaces que forman cadenas o anillos (grupos cromógenos, cromóforos y auxocromos), resistentes a la degradación microbiana [20].

Los POAs están compuestos por métodos químicos, fotoquímicos, sonoquímicos y electroquímicos, los cuales son eficientes para la oxidación de compuestos recalcitrantes y adicionalmente son amigables con el medio ambiente [51, 52]. Además, los POAs ofrecen

ventajas sobre los tratamientos convencionales, debido a que consiguen la mineralización parcial o completa del contaminante en un rango específico de concentración [12].

La finalidad de los POAs, independientemente de la metodología implementada, es generar especies altamente reactivas como los radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) que se encargan de atacar los sustratos orgánicos que se encuentran en el medio contaminado [53]. El esquema general de este proceso se ilustra a continuación:



Los POAs generan diversas especies reactivas de oxígeno como $\text{HO}\bullet$, singlete ($^1\text{O}_2$) y superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), para la oxidación de contaminantes tóxicos [54]. El radical hidroxilo es el segundo oxidante con mayor potencial y puede reaccionar de 106 a 1012 veces más rápido que oxidantes como el ozono [12]. En la [Tabla 7](#) se muestran los potenciales de reducción de algunas especies oxidantes.

[Tabla 7](#). Potencial de reducción de algunos agentes oxidantes.

Adaptado de [Legrini et al. \(1993\) \[54\]](#).

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

Los POAs se dividen en diferentes categorías, dependiendo de la metodología aplicada para la generación de los radicales oxidantes, la intervención o no de radiación (UV, VIS) y el número de fases en el proceso (homogéneo o heterogéneo) [53-55]. En la [Tabla 8](#) se indican los diferentes POAs de acuerdo con las categorías mencionadas anteriormente.

Tabla 8. Clasificación de los POAs. Adaptado de *Vagi et al. (2020) [53]*.

CLASIFICACIÓN I: Metodología aplicada para generar el radical oxidante	CLASIFICACIÓN II: Proceso ocurre con radiación UV y/o luz Vis	CLASIFICACIÓN III: Fase en la que ocurre el proceso de oxidación
<p>POAs químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Agente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Peroxonación ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) • Oxidación con persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 	<p>POAs foto-químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis directa por luz UV UV/H_2O_2 • UV/TiO_2 • Foto – Fenton (UV/$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Procesos foto – electro – Fenton • Procesos tipo foto – Fenton (UV/$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 	<p>POAs homogéneos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Procesos basados en O_3 • Oxidación húmeda con H_2O_2 • Procesos Fenton basados en: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, US/$\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Fe}^{2+}$ • Tecnologías basadas en persulfato • Tecnologías no térmicas
<p>POAs foto-químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis de H_2O_2 (UV/H_2O_2) • Fotólisis de O_3 (UV/O_3) • Foto – Fenton • Tecnologías foto – electro – Fenton. • Fotocatálisis heterogéneas (UV/TiO_2, UV/ZnO, UV/SnO_2, etc) 	<p>POAs no foto-químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ozonación • Proceso Fenton • Oxidación electroquímica • Proceso avanzado de electrooxidación • Cavitación hidrodinámica/ultrasónico • Proceso de agua sub/súper crítico • Tecnologías no térmicas 	<p>POAs heterogéneos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálisis heterogénea: implementando semiconductores fotocatalíticos (TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, ZnS, etc) irradiados con luz UV y/o Vis • Oxidación catalítica húmeda de H_2O_2 • Ozonación catalítica • Procesos heterogéneos tipo Fenton
<p>POAs sono-químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (US/H_2O_2) • Ozonación y ultrasonido (US/O_3) 		
<p>POAs electro-químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación electroquímica • Oxidación anódica • Electro - Fenton 		
<p>Tecnologías no térmicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Radiación gamma • Campo eléctrico pulsado • Agua electrolizada • Proceso alta presión • Ultrasonido • Plasma no térmica 		

Debido a la reciente importancia que han recibido los POAs en los procesos de tratamiento de aguas, en la [Tabla 9](#) se resumen algunos de los contaminantes que han sido tratados mediante POAs.

Tabla 9. Contaminantes tratados experimental y/o comercialmente con POAs. Adaptado de *Linden et al. (2014)* [56].

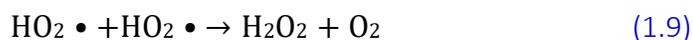
Antibióticos	Disruptores endocrinos	Efluentes con materia orgánica
Arsénico	Patógenos	Vertimientos del procesamiento de alimentos
Colorantes	Pesticidas	Compuestos que generan olor y sabor
Herbicidas	Residuos de hidrocarburos	Compuestos orgánicos volátiles
Lixiviados	Productos farmacéuticos	Lodos de aguas residuales
Insecticidas	Efluentes de curtiembres	Medios de contraste de rayos X

Ribeiro et al. (2015) realizaron un estudio que abordó el uso diferentes POAs para el tratamiento de sustancias prioritarias definidas en la Directiva 2013/39/UE, como pesticidas, policlorados bifenilos policlorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos y dioxinas, entre otros; considerando solo los estudios publicados en la última década (a partir de 2004) y excluyendo los trabajos realizados con algunos contaminantes particulares como cadmio, plomo, mercurio, níquel y sus derivados [57]. Los procesos basados en el sistema Fenton son los de mayor aplicación (31%) en el campo de los compuestos definidos en la Directiva 2013/39/UE, seguido de la fotocatalisis heterogénea (20%), mientras que una fracción importante está relacionada con la comparación de diferentes POAs (18%) [57]. Los procesos basados en el sistema Fenton junto con la fotocatalisis heterogénea representan más de la mitad de los informes discutidos en este documento [57].

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se ha usado como oxidante en los POAs para tratar aguas con diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos, sin embargo, para que el H_2O_2 se descomponga y genere los radicales se requiere de otras sustancias como sales de hierro, ozono o luz UV [58].

Para la activación del H_2O_2 se han empleado ozono y sales de hierro, siendo el último proceso conocido como reactivo Fenton [58]. Este proceso es amigable con el medio ambiente y de bajo costo, puede ser llevado a temperatura ambiente y presión atmosférica, con valores de pH ácido (2.5 - 3.0) y no requiere equipos especiales o energía para la activación del H_2O_2 [53]. A continuación, se presenta el mecanismo de la reacción Fenton:





Como se mencionaba anteriormente, los POAs pueden ser procesos homogéneos o heterogéneos según la fase en la que se desarrolle la reacción. La [Tabla 10](#) compara la diferencia entre el proceso Fenton, según la fase de la reacción.

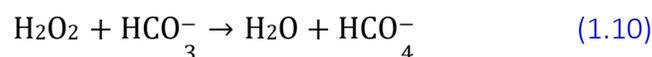
[Tabla 10](#). Comparación proceso Fenton homogéneo y heterogéneo. Adaptado de [Atalay et al. \(2016\) \[48\]](#).

	Homogéneo	Heterogéneo
Fase	Misma fase que los reactivos	Fase sólido-líquido
Mecanismo	Únicamente para procesos de degradación	Proceso dual de adsorción y desorción física
pH	Rango limitado de pH ácido (2-3)	Mayor rango de pH (3-6)
Tratamiento de lodos	Alta cantidad de lodos precipitados como hidróxido férrico	Formación mínima de hidróxido férrico
Perdida de catalizador	Alto	Limitado
Recuperación del catalizador	Alto consumo de tiempo y proceso	Se requiere separación

El uso de bicarbonato en procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas es una tecnología emergente conocida como BAP, por sus siglas en inglés “*Bicarbonate Activated Peroxide*” [3], la cual genera más especies reactivas (HCQ_4^- , $\bullet\text{CO}_3^-$ y $\text{HCO}_3\bullet$) que los POAs convencionales. Adicionalmente, el bicarbonato es muy soluble en agua a valores de pH entre 7 y 9, no es tóxico y se encuentra en la naturaleza (50 – 200 ppm en agua natural).

1.5.1 Sistema de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato

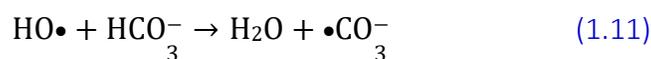
Actualmente los estudios en cuanto al papel del bicarbonato en los POAs son limitados y aún no se ha establecido con certeza un mecanismo de reacción [16]. En la tecnología BAP se destaca que el NaHCO_3 es una sustancia de bajo costo, alta solubilidad en agua, con capacidad buffer a pH 8-9, que tiene la particularidad de activar el H_2O_2 para formar el ion peroximonocarbonato (HCO_4^-) de acuerdo con la siguiente reacción [3]:



Al igual que en los POAs donde se forman especies reactivas como el $\text{HO}\bullet$, $\bullet\text{O}_2^-$ y O_2 que facilitan la degradación de contaminantes, con el sistema BAP ocurre la formación adicional de especies reactivas como el HCO_4^- , $\bullet\text{CO}_3^-$ y $\text{HCO}_3\bullet$. Aunque el radical $\bullet\text{CO}_3^-$ (potencial de oxidación +1.78 V a pH 7) es menos reactivo que el radical $\text{HO}\bullet$ (potencial de oxidación +2.3

V a pH 7), su presencia en altas concentraciones (10^{-13} - 10^{-15} mol/L) y mayor vida media en el medio de reacción, ofrece más oportunidad de reacción con los contaminantes. De manera similar, el peroximonocarbonato (HCO_4^-) es un oxidante más reactivo que el H_2O_2 (de 100 a 500 veces más) dependiendo del sustrato en diferentes reacciones [3, 59-61].

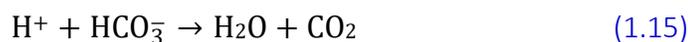
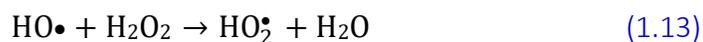
Una gran ventaja del sistema BAP radica en que el bicarbonato en el medio de reacción forma una solución buffer (con pH cercano a la neutralidad y ligeramente alcalino). El HCO_3^- puede reaccionar con el radical hidroxilo y formar el radical $\bullet\text{CO}_3^-$:



Varios estudios han descrito que la adición de iones metálicos redox en pequeñas cantidades al sistema BAP aumenta la tasa de degradación de contaminantes y que el Co^{2+} es más activo que otras sales metálicas, como el Mn^{2+} , el Fe^{2+} y el Cu^{2+} [62, 63].

Entre los colorantes que se han degradado con el sistema Co^{2+} -BAP están el rojo brillante reactivo X-3B [15], azul de metileno [4, 16], naranja de metilo [17, 18], rodamina B [63] y ponceau 4R [13]. Una desventaja del uso de iones de cobalto en el sistema BAP es la generación de contaminación adicional por este metal. Aunque el cobalto es un elemento esencial para el crecimiento de muchas especies de algas marinas, en altas concentraciones es tóxico para los seres humanos, las plantas y los organismos acuáticos [64]. Algunos autores reportan que la concentración adicionada de cobalto en el sistema BAP es muy baja (5 – 20 μM de Co) [4, 13, 18, 65], sin embargo, se requiere de un tratamiento posterior a la oxidación para remover este metal y que el proceso sea verdaderamente amigable con el medio ambiente. La concentración de cobalto en el agua potable es muy baja y oscila entre 0.1 y 5 $\mu\text{g/L}$ [66], y la concentración de cobalto utilizada en el sistema BAP oscila entre 294.7 y 1178.7 $\mu\text{g/L}$.

A partir de los estudios realizados por *Liang et al. (2008)* para el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$, se estableció un posible mecanismo de reacción basado en análisis de quimioluminiscencia, donde ocurre la recombinación del radical $\text{O}\bullet^-$ para formar el dímero de oxígeno, $(\text{O}_2)^*$, que libera la energía excitada con la emisión de luz cerca de 490 nm [67]. Los ensayos se realizaron 1.0 M de NaHCO_3 , 0.2 M de H_2O_2 y 0.01 M de CoSO_4 y las reacciones se muestran a continuación:





En la oxidación de los colorantes naranja II, reactivo rojo brillante, azul de metileno y naranja ácido II con el sistema Co^{2+} -BAP, se ha establecido que los complejos formados entre el Co^{2+} y el sustrato son muy estables [4, 15, 17, 18]. Para la degradación del colorante azul de metileno (AM) se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción [14]:

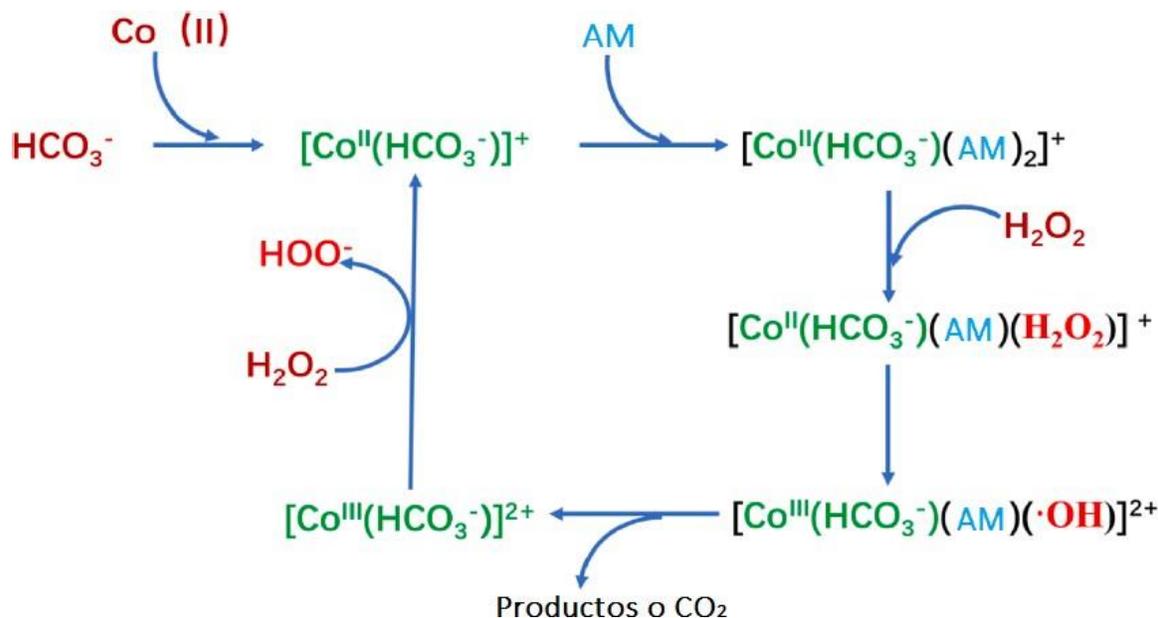


Figura 7. Mecanismo de la degradación de azul de metileno usando el sistema Co^{2+} -BAP.

Adaptado de *Pan et al. (2020)* [14].

Mediante análisis de fluorescencia, resonancia de espín electrónico (ESR) y ciclo voltametría, *Xu et al. (2011)* [4] y *Li et al. (2012)* [16] encontraron que el radical $HO\cdot$ y el complejo Co^{2+} eran las principales especies reactivas en el proceso de degradación del colorante azul de metileno (AM), cuando la $[HCO_3^-]$ se mantenía entre 5 y 10 mM. En la reacción del AM con el sistema Co^{2+} -BAP se alcanzó una completa decoloración y no se encontró degradación del colorante en los experimentos de control, en presencia de solo iones HCO_3^- o Co^{2+} .

La Tabla 11 se resumen los estudios realizados para degradar colorantes orgánicos usando el sistema Co^{2+} - BAP. [68]

Tabla 11. Parámetros para el sistema Co^{2+} -BAP empleados para la oxidación de colorantes orgánicos.

Colorante	Concentración colorante	H_2O_2 (DE)	$n\text{H}_2\text{O}_2/n\text{NaHCO}_3$	Co^{2+} , (μM)	Ref.
Azul de metileno	0.134 mM	3	0.8	20	[4]
Rojo brillante reactivo X-3B	67.5 μM	1	0.4	5	[15]
Azul de metileno, X-3B, metil naranja, rodamina B	17.7 μM	4	1.0	10	[16]
Naranja II	50 μM	2	0.4	5	[17]
Naranja II	0.25 mM	0.5	4.0	5	[18]
Rojo Ponceau	20 mg/L	4.73	1.69	11.16	[13]
Naranja Ácido 7	0.2 mM	1	0.08	10	[62]

DE: Dosis estequiométrica

1.6 Pruebas scavenger

Los radicales generados en los diferentes POAs tienen como característica general su alta reactividad y baja selectividad [69]. Por ejemplo, el radical hidroxilo reacciona y oxida la materia orgánica, pero también puede reaccionar con otras especies como carbonatos, bicarbonatos y cloruros, a las cuales se les denomina especies scavenger, disminuyendo la eficiencia en la oxidación del contaminante [69, 70].

Los scavenger se pueden usar en estudios de oxidación como indicadores de la presencia de ciertos radicales en el medio de reacción [71]. La Tabla 12 resume los compuestos scavenger usados en los POAs, específicamente en el sistema BAP en medio homogéneo.

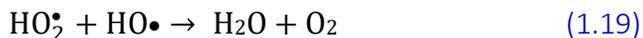
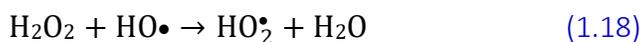
Tabla 12. Radicales scavenger.

Scavenger	Radical atrapado	[Scavenger] mM	Colorante	[Colorante] mg/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	Ref.
Ácido Ascórbico	$\text{HO}\bullet$	5				
Metanol	$\text{HO}\bullet$	1	Naranja	70	5	[62]
Ter-Butanol	$\text{HO}\bullet$	1	Ácido 7			
p-Benzoquinona	$\bullet\text{O}_2^-$	1 - 2				
Isopropanol	$\text{HO}\bullet$	1 - 3 - 5				
p-Benzoquinona	$\bullet\text{O}_2^-$	1 - 3 - 5	Naranja	5	4	[72]
Trietilendiamina	$\blacksquare\ ^1\text{O}_2$	1 - 3 - 5	Ácido 7			
Ácido Ascórbico	$\text{HO}\bullet$	10 - 20				
Ter-Butanol	$\text{HO}\bullet$	0.5 - 1 - 2	Metil Naranja	50	50	[73]
p-Benzoquinona	$\bullet\text{O}_2^-$	2.5				

1.7 Parámetros que afectan la degradación de colorantes en el sistema BAP

La concentración inicial del colorante tiene un efecto en la evolución de la oxidación y existe una relación inversa entre la remoción alcanzada y la concentración inicial del contaminante [74]. Es decir, concentraciones iniciales bajas de colorante favorecen la degradación completa del colorante [58, 75]. Por ejemplo, *Salem et al. (2014)* evidenciaron una reducción importante en la decoloración del contaminante, pasando del 92.8 al 78.2% al aumentar la concentración de azul ácido 29 de 1×10^{-5} a 2×10^{-4} [76].

La concentración del oxidante, en este caso el peróxido de hidrógeno juega un papel importante en la eficiencia de la degradación del colorante [77]. Un incremento en la dosis de H_2O_2 aumenta la velocidad de formación de radicales reactivos, y genera mayores eficiencias en la degradación de los contaminantes [78, 79]. Sin embargo, un exceso de H_2O_2 en el sistema de reacción, puede hacer que los radicales hidroxilo ($HO\bullet$) reaccionen con el H_2O_2 residual y generen el radical perhidroxilo ($HO_2\bullet$), el cual es un oxidante con menor potencial de oxidación que los radicales $HO\bullet$, mediante el siguiente esquema de reacciones [80]:



Esto podría explicar por qué un aumento de la concentración de H_2O_2 por encima de un determinado límite no siempre mejora la decoloración y degradación [80].

En los POAs, los catalizadores actúan como activadores para la descomposición del peróxido de hidrógeno, es decir, que existe un aumento en la tasa de formación de radicales reactivos al incrementar la concentración de catalizador [80, 81]. *Yang et al. (2010)* estudiaron la degradación fotocatalítica de sulfamidas y encontraron que al incrementar la carga de TiO_2 de 0.25 g/L a 3.0 g/L, la constante de velocidad de reacción (k) aumentó de forma lineal [82]. En el sistema BAP, el catalizador (Co^{2+}) no es capaz de degradar el contaminante con el peróxido de hidrógeno sin la presencia del ion HCO_3^- , así que el complejo formado entre HCO_3^- y Co^{2+} puede servir como catalizador para activar el H_2O_2 y de esta manera generar los radicales $HO\bullet$ en el sistema [4]. Sin embargo, altas concentraciones de bicarbonato pueden generar un incremento en los iones libres de HCO_3^- y ocasionar un efecto scavenger sobre los radicales $HO\bullet$ [15].

1.8 Modelos cinéticos de decoloración

Los modelos cinéticos de decoloración en POAs obtenidos a partir de pruebas experimentales a nivel de laboratorio son importantes para el diseño de reactores, escalado y predicciones del proceso [83]. Los procesos Fenton y tipo Fenton han sido estudiados ampliamente, especialmente su fenomenología, puesto que estos procesos de oxidación son

complejos y dependen del tipo de compuesto a degradar, de las sustancias intermediarias y de las condiciones de reacción [84].

Los modelos cinéticos usados para analizar la cinética de decoloración en procesos tipo Fenton son de orden cero [85], primer [86] y segundo orden [13]. Las Ecuaciones 1.20, 1.21 y 1.22 presentan las expresiones cinéticas respectivas:

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (1.20)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (1.21)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad (1.22)$$

donde C es la concentración del colorante; k_0 , k_1 y k_2 representan la constante cinética aparente de orden cero, primer y segundo orden respectivamente; t se refiere al tiempo de reacción [87].

La energía de activación, E_a , puede definirse como la mínima energía requerida para iniciar una reacción química [88]. La determinación de la E_a puede realizarse a través de la Ley de Arrhenius (Ecuación 1.23):

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1.23)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta en K y A es la frecuencia o factor pre-exponencial.

1.9 Adsorción de metales pesados en materiales arcillosos

Los iones cobalto (Co^{2+}) han sido adicionados como catalizador del sistema BAP, aprovechando sus propiedades redox ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) para la activación del peróxido de hidrógeno en la oxidación de contaminantes orgánicos [89]. La adición de Co^{2+} al medio acuoso puede generar efectos tóxicos sobre las fuentes hídricas, debido al potencial carcinogénico y mutagénico de este metal [90].

La normatividad colombiana en la Resolución 0631 de 2015, que regula los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales, establece para el sector de fabricación de productos textiles un valor máximo permisible de cobalto de 0.5 mg/L en descargas puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público [91]. Los metales pesados en los vertimientos industriales deben ser removidos antes de su descarga a las fuentes hídricas, y la adsorción es uno de los tratamientos de mayor aplicación. Diferentes materiales adsorbentes han sido empleados para la eliminación de metales

pesados, destacándose el uso de minerales arcillosos por su facilidad de modificación, abundancia, bajo costo y elevada capacidad de adsorción [92, 93].

Un aspecto no estudiado en el sistema BAP-Co²⁺ es la remoción de los iones cobalto posterior al proceso de oxidación, esto con el fin de evitar un problema de contaminación adicional al que se pretende resolver (degradación del contaminante). La adsorción es uno de los procesos más empleados para el tratamiento y remoción de metales pesados [92].

En el proceso de adsorción algunos componentes presentes en fase líquida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente, por esta razón, la mayoría de los adsorbentes son porosos, lo que brinda mayor área superficial y facilita la interacción entre el adsorbente y el adsorbato [94]. La adsorción depende de factores como el pH del medio, la temperatura, el tiempo de contacto y la cantidad de adsorbente, entre otras; además de las características fisicoquímicas del contaminante que se quiere remover [95, 96].

En la [Tabla 13](#) se muestran algunos de los resultados encontrados en literatura para la adsorción de cobalto usando diferentes adsorbentes.

Tabla 13. Adsorbentes con su respectiva capacidad de adsorción para remoción de cobalto. Tomado de [Uddin, M. \(2017\) \[92\]](#).

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Ref
Cobalto (II)	Atapulgita	138.17	[97]
	Bentonita tratada químicamente	138.10	[98]
	Caolinita-TBA	106.21	[99]
	Nanocomposito Fe ₃ O ₄ /bentonita	18.76	[100]
	Mezcla Bentonita/Zeolita	2.73	[101]
	Caolinita	11.00	[102]
	Kaolinita - ZrO	0.15	[103]
	Esmectita	6.68	[104]
	Bentonita	0.91	[105]
	Caolinita	9.00	[106]
	Bentonita Saudi activada	7.30	[107]
	Goetita	86.60	[108]
	Bentonita Al-Pil	38.61	[109]
Bentonita natural	25.80	[110]	

1.10 Bentonita como material adsorbente

La bentonita es un tipo de arcilla ampliamente usada como aditivo en productos para el cuidado de la piel, fabricación de arena aglomerante para gatos, clarificación de vinos y aceites, lodos de perforación y como material adsorbente/soporte catalítico para la eliminación de contaminantes en aguas. Por lo anterior, es conocida como “la arcilla de los 1000 usos”. Su nombre proviene de un yacimiento de Fort Benton ubicado en Wyoming (EEUU), donde se descubrió en 1888 [92].

La bentonita está compuesta principalmente por minerales arcillosos constituidos por aluminosilicatos como la montmorillonita, que pertenece al grupo de las esmectitas. La bentonita es una arcilla altamente plástica y coloidal, compuesta de partículas muy finas producidas por la vitrificación de cenizas volcánicas [92]. La estructura laminar de la montmorillonita es de tipo 2:1 y consiste en una capa octaédrica de borde compartido con hidróxido de aluminio o magnesio y dos capas de silicatos tetraédricos [111]. Las láminas que constituyen este tipo de arcillas están ligadas por fuerzas de Van der Waals (Figura 8). Debido a sustituciones isomórficas de silicio y aluminio en las capas tetraédrica y octaédrica por cationes de menor valencia, la lámina no es eléctricamente neutra y esta deficiencia de cargas se compensa con cationes en el espacio interlaminar, como Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , o Ca^{2+} [112]. Estos cationes permiten que la arcilla actúe como adsorbente, y que se pueden realizar modificaciones con sales de amonio cuaternario para mejorar la eficiencia y selectividad en la de remoción de contaminantes específicos [112].

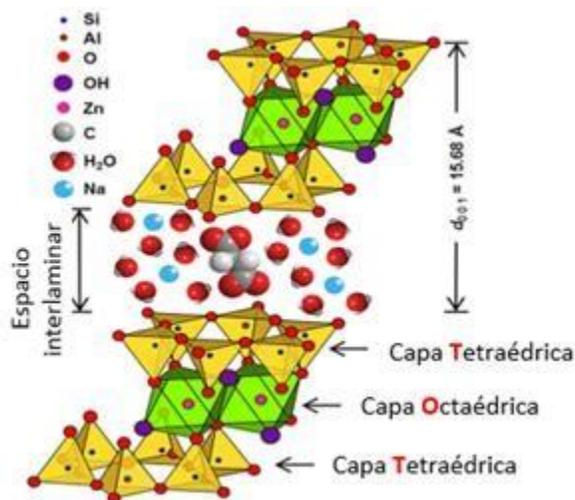


Figura 8. Estructura laminar de la arcilla bentonita. Adaptado de Zhu et al. (2016) [113].

La capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita puede ser usada en la remoción de metales pesados y en el tratamiento de aguas residuales, debido al intercambio de los

iones alcalinos o alcalinotérreos presentes en el espacio interlaminar por otros iones metálicos.

Entre los adsorbentes naturales, abundantes y de bajo costo se encuentra la bentonita, que es en promedio 20 veces más económica que el carbón activado [114], como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14. Precio de diferentes materiales adsorbentes.

Adaptado de *Kausar et al. (2018) [114]*.

Material adsorbente	Precio (USD/Kg)
Quitina	15 – 20
Quitosano	10 – 16.5
Quitosano reticulado	5 – 10
Carbón activado comercial	0.8 – 1.1
Arcilla	
• Bentonita	0.05 – 0.2
• Lodo rojo	0.025
• Clinoptilolita	0.14 – 0.29

1.11 Referencias

- Zaruma Arias, P.; Proal Nájera, B.; Chaires Hernández, I.; Salas Ayala, H. (2018). Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: Una breve revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, 19: p. 38-47.
- Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717: p. 137222-137241.
- Jawad, A.; Chen, Z.; Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6): p. 810-825.
- Xu, A.; Li, X.; Ye, S.; Yin, G.; Zeng, Q. (2011). Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt(II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2): p. 37-43.
- UNESCO. (2017). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado*, Organización de las Naciones Unidas para la Educación: Paris - Francia. p. 202.
- Kobylewski, S.; Jacobson, M. (2010). *Food Dyes: A Rainbow of Risks*. 1 ed, Center for Science in the Public Interest: Washington, D.C. p. 68.

7. Espinoza, F.; Maza, M. (2018). Remoción de colorantes azoicos rojo allura (R40) mediante el uso de perlas de quitosano magnetizadas en medio acuoso. *Sociedad Química del Perú*, 84(1): p. 18-26.
8. Belhouchat, N.; Zaghouane, H.; Viseras, C. (2017). Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135: p. 9-15.
9. Villada, Y.; Hormaza, A. (2015). Simultaneous analysis of the removal of brilliant blue and red 40 through spectrophotometric derivative. *Ingeniería y Desarrollo*, 33(1): p. 38-58.
10. Piccin, J.; Vieira, M.; Gonçalves, J.; Dotto, G.; Pinto, L. (2009). Adsorption of FD&C red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*, 95(1): p. 16-20.
11. Anjaneyulu, Y.; Sreedhara Chary, N.; Samuel Suman Raj, D. (2005). Decolourization of industrial effluents – Available methods and emerging technologies – A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(4): p. 245-273.
12. Domènech, X.; Jardim, W.; Litter, M. (2001). *Capítulo 1. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Blesa, M. A. (Ed.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED: La Plata - Argentina. p. 3-26.
13. Macías-Quiroga, I. F.; Rojas-Mendez, E. F.; Giraldo-Gomez, G. I.; Sanabria-Gonzalez, N. R. (2020). Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. *Data Brief*, 30: p. ID 105463.
14. Pan, H.; Gao, Y.; Li, N.; Zhou, Y.; Lin, Q.; Jiang, J. (2020). Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 408: p. ID 127332.
15. Yang, Z.; Wang, H.; Chen, M.; Luo, M.; Xia, D.; Xu, A.; Zeng, Q. (2012). Fast degradation and biodegradability improvement of reactive brilliant red x-3b by the cobalt(II)/bicarbonate/hydrogen peroxide system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(34): p. 11104-11111.
16. Li, X.; Xiong, Z.; Ruan, X.; Xia, D.; Zeng, Q.; Xu, A. (2012). Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates. *Applied Catalysis A: General*, 411-412: p. 24-30.
17. Long, X.; Yang, Z.; Wang, H.; Chen, M.; Peng, K.; Zeng, Q.; Xu, A. (2012). Selective degradation of orange II with the cobalt(II)–bicarbonate–hydrogen peroxide system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(37): p. 11998-12003.
18. Luo, M.; Lv, L.; Deng, G.; Yao, W.; Ruan, Y.; Li, X.; Xu, A. (2014). The mechanism of bound hydroxyl radical formation and degradation pathway of acid orange II in Fenton-like Co²⁺-HCO₃⁻ system. *Applied Catalysis A: General*, 469: p. 198-205.

19. Olusegun, E.; Olajire, A. (2015). Toxicity of food colours and additives: A review. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 9(36): p. 900-914.
20. Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. (2016). *Chapter 2. Dyes and pigments: their structure and properties*. In: *Dyes and Pigments*, Springer, Cham: Jaipur - India. p. 13-30.
21. Bauer, W.; Berneth, H.; Clausen, T.; Engel, A.; Filosa, M.; Gregory, P. (2004). *Dyes, general survey*. In: *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Klaus, H. (Ed.), Wiley-VCH: Fráncfort - Alemania. p. 1-12.
22. Clarke, E.; Steinle, D. (1995). Health and environmental safety aspects of organic colorants. *Reviews on Progress in Coloration and Related Topics*, 25(1): p. 1-5.
23. Amchova, P.; Kotolova, H.; Ruda-Kucerova, J. (2015). Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 73(3): p. 914-922.
24. Benkhaya, S.; Mrabet, S.; El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115: p. ID 107891.
25. Zaharia, C.; Suteu, D. (2012). *Chapter 3. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical overview*. In: *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update* Puzyn, D. T. (Ed.), IntechOpen: Rijeka - Croacia. p. 55-87.
26. Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*, Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales: Caracas - Venezuela. p. 254.
27. Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(1): p. 138-157.
28. Feketea, G.; Tsabouri, S. (2017). Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality?. *Food Chemistry*, 230: p. 578-588.
29. Clark, M. (2011). *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*, Elsevier (Ed.): Cambridge - United Kingdom. p. 1230.
30. Lehto, S.; Buchweitz, M.; Klimm, A.; Strassburger, R.; Bechtold, C.; Ulberth, F. (2017). Comparison of food colour regulations in the EU and the US: A review of current provisions. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(3): p. 335-355.
31. U.S. Food and Drug Administration - FDA. *Title 21 - Food and Drugs*. 2019 [cited 22/04/2020]; Available from: <https://www.accessdata.fda.gov>.
32. Boyles, C.; Sobeck, S. (2020). Photostability of organic red food dyes. *Food Chemistry*, 315: p. ID 126249.
33. Hao, O. J.; Kim, H.; Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4): p. 449-505.

34. Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO. *Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias*. 2001 [cited 05/04/2020]; Available from: <http://www.fao.org/3/y0474s/y0474s00.htm#Contents>.
35. U.S. Food and Drug Administration - FDA. *Report on the Certification of Color Additives: 2nd Quarter, Fiscal Year 2021, January 1-March 31*. 2021 [cited 25/04/2021]; Available from: <https://www.fda.gov/industry/color-certification-reports/report-certification-color-additives-2nd-quarter-fiscal-year-2021-january-1-march-31>.
36. Sandoval, L. (2013). *Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Ciudad Juárez - México. p. 305.
37. Donoso, M. (2016). *Eliminación de colorantes alimentarios en disolución acuosa mediante procesos químicos y electroquímicos de oxidación avanzada*. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Badajoz, p. 354.
38. Cole, J. *El teñido de tejidos: el mayor problema de contaminación de la industria de la moda*. 2019 [cited 25/02/2021]; Available from: <https://www.vogue.es/moda/articulos/tintes-toxicos-ropa-problemas-contaminacion-industria-moda>.
39. Matthews, R. *Ten lesser known effects of climate change and environmental abuse*. 2014 [cited 16/05/2020]; Available from: <https://earthmaven.io>.
40. Hernández, M. (2020). *Misterioso tono amarillo coloreó el río Medellín*. In: El Colombiano. Available from: <https://www.elcolombiano.com/antioquia/rio-medellin-presento-extrano-color-amarillo-EF12351984>.
41. Gonzáles, M. (2019). *¿Por qué está azul el río Yumbo?, esto dicen las autoridades ambientales*. In: El País. Available from: <https://www.elpais.com.co/valle/por-que-esta-azul-el-rio-yumbo-esto-dicen-las-autoridades-ambientales.html>.
42. Alzate, M. (2020). *El azul de la quebrada Manizales era tinta para dulces*. In: La Patria. Available from: <https://www.lapatria.com/denuncie/el-azul-de-la-quebrada-manizales-era-tinta-para-dulces-452338>.
43. Leguía, C.; Penagos, A.; Robles, G.; Niño, O. (2014). *Monitoreo de efluentes de sectores productivos, vertimientos directos a fuentes hídricas superficiales, afluentes del sistema hídrico de la ciudad y pozos de aprovechamiento hídrico subterráneo*. Bogotá D.C. - Colombia. p. 1-202.
44. Hofman-Caris, R.; Hofman, J. (2019). *Limitations of Conventional Drinking Water Technologies in Pollutant Removal*. In: Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment, Gil, A.; Galeano, L. A.; Vicente, M. Á. (Eds.), Springer International Publishing, Cham: Milán - Suiza. p. 21-51.

45. Ejder, M.; Gürses, A.; Sharma, S.; Dođar, C.; Açıkyıldız, M. (2015). *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, Sharma, S. K. (Ed.), Scrivener Publishing LLC: Jaipur - India. p. 1-21.
46. Eren, Z. (2012). Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104: p. 127-141.
47. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77: p. 247-255.
48. Atalay, S.; Ersöz, G. (2016). *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*, Sharma, S. K. (Ed.), Springer International Publishing: Jaipur - India. p. 1-60.
49. Nidheesh, P.; Zhou, M.; Oturan, M. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197: p. 210-227.
50. Chiva, S.; Berlanga, J.; Martínez, R.; Climent, J. (2017). *Procesos de Oxidacion Avanzada en el Ciclo Integral del Agua: Provincia de Castellón - España*. p. 170.
51. Oturan, M.; Aaron, J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23): p. 2577-2641.
52. Rahim, S.; Abdul , A.; Wan, W. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64: p. 24-35.
53. Vagi, M.; Petsas, A. (2020). Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007–2018). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1): p. ID 102940.
54. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93: p. 671-698.
55. Deng, Y.; Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3): p. 167-176.
56. Linden, K.; Mohseni, M. (2014). *Advanced oxidation processes: Applications in drinking water treatment*. In: *Comprehensive Water Quality and Purification*, Ahuja, Satinder. (Ed), Elsevier: EEUU. p. 148-172.
57. Ribeiro, A.; Nunes, O.; Pereira, M.; Silva, A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75: p. 33-51.
58. Neyens, E.; Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): p. 33-50.

59. Regino, C.; Richardson, D. (2007). Bicarbonate-catalyzed hydrogen peroxide oxidation of cysteine and related thiols. *Inorganica Chimica Acta*, 360(14): p. 3971-3977.
60. Wu, C.; Linden, K. G. (2010). Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Research*, 44(12): p. 3585-3594.
61. Mizrahi, A.; Meyerstein, D. (2019). *Chapter Eight - Plausible roles of carbonate in catalytic water oxidation*. In: *Advances in Inorganic Chemistry*, van Eldik, R.; Hubbard, C. D. (Eds.), Academic Press: Nueva York - EEUU. p. 343-360.
62. Li, Y.; Li, L.; Chen, Z. X.; Zhang, J.; Gong, L.; Wang, Y. X.; Zhao, H. Q.; Mu, Y. (2018). Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. *Chemosphere*, 192: p. 372-378.
63. Xu, A.; Li, X.; Xiong, H.; Yin, G. (2011). Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 82(8): p. 1190-1195.
64. Bruland, K. W.; Donat, J. R.; Hutchins, D. A. (1991). Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, 36(8): p. 1555-1577.
65. Guo, X.; Li, H.; Zhao, S. (2015). Fast degradation of Acid Orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55: p. 90-100.
66. Barceloux, D. G.; Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2): p. 201-216.
67. Liang, S.; Zhao, L.; Zhang, B.; Lin, J. (2008). Experimental studies on the chemiluminescence reaction mechanism of carbonate/ bicarbonate and hydrogen peroxide in the presence of cobalt(II). *Journal of Physical Chemistry*, 112(4): p. 618-623.
68. Al-Shahrani, S. S. (2014). Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. *Alexandria Engineering Journal*, 53(1): p. 205-211.
69. Gultekin, I.; Ince, N. H. (2004). Degradation of reactive azo dyes by UV/H₂O₂: impact of radical scavengers. *Journal of Environmental Science and Health*, 39(4): p. 1069-1081.
70. Lee, C.; Sedlak, D. L. (2009). A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 311(1-2): p. 1-6.
71. He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 39: p. 97-109.

72. Kan, H.; Soklun, H.; Yang, Z.; Wu, R.; Shen, J.; Qu, G.; Wang, T. (2020). Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 232: p. ID 115974.
73. Jawad, A.; Li, Y.; Lu, X.; Chen, Z.; Liu, W.; Yin, G. (2015). Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 289: p. 165-173.
74. Sayed, M.; Khan, J. A.; Shah, L. A.; Shah, N. S.; Khan, H. M.; Rehman, F.; Khan, A. R.; Khan, A. M. (2016). Degradation of quinolone antibiotic, norfloxacin, in aqueous solution using gamma-ray irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13): p. 13155-13168.
75. Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1): p. 557-572.
76. Salem, I. A.; El-Ghamry, H. A.; El-Ghobashy, M. A. (2014). Catalytic decolorization of Acid blue 29 dye by H₂O₂ and a heterogeneous catalyst. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(3): p. 186-192.
77. De la Cruz, N.; Esquius, L.; Grandjean, D.; Magnet, A.; Tungler, A.; de Alencastro, L. F.; Pulgarin, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(15): p. 5836-5845.
78. Shah, N. S.; He, X.; Khan, H. M.; Khan, J. A.; O'Shea, K. E.; Boccelli, D. L.; Dionysiou, D. D. (2013). Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 263 p. 584-592.
79. Javid, R.; Qazi, U. Y. (2019). Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(11): p. 1-27.
80. Dulman, V.; Cucu-Man, S. M.; Olariu, R. I.; Buhaceanu, R.; Dumitraş, M.; Bunia, I. (2012). A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating polymer. *Dyes and Pigments*, 95(1): p. 79-88.
81. Khan, J. A.; Sayed, M.; Khan, S.; Shah, N. S.; Dionysiou, D. D.; Boczkaj, G. (2020). *Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern*. In: Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater, Hernandez-Maldonado, A.; Blaney, Lee. (Eds.), Elsevier: Arizona - EEUU. p. 299-365.
82. Yang, H.; Li, G.; An, T.; Gao, Y.; Fu, J. (2010). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. *Catalysis Today*, 153(3-4): p. 200-207.

83. Santana, C. S.; Nicodemos Ramos, M. D.; Vieira Velloso, C. C.; Aguiar, A. (2019). Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(9): p. 1-16.
84. Ramírez, J. H.; Vicente, M. A.; Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98: p. 10-26.
85. El-Daly, H. A.; Habib, A.-F. M.; Borhan El-Din, M. A. (2005). Kinetic investigation of the oxidative decolorization of Direct Green 28 and Direct Blue 78 by hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 66(2): p. 161-170.
86. Gemeay, A. H.; Mansour, I. A.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2): p. 109-120.
87. Sun, S. P.; Li, C. J.; Sun, J. H.; Shi, S. H.; Fan, M. H.; Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): p. 1052-1057.
88. Yang, P.; Liu, C.; Guo, Q.; Liu, Y. (2021). Variation of activation energy determined by a modified Arrhenius approach: Roles of dynamic recrystallization on the hot deformation of Ni-based superalloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 72: p. 162-171.
89. Bokare, A.; Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275: p. 121-135.
90. Zhou, L.; Song, W.; Chen, Z.; Yin, G. (2013). Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science & Technology*, 47(8): p. 3833-3839.
91. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 0631 de 2015. Por el cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público*. Bogotá D.C.
92. Uddin, M. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308: p. 438-462.
93. Tiwari, J.; Mahesh, K.; Le, N.; Kemp, K.; Timilsina, R.; Tiwari, R.; Kim, K. (2013). Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. *Carbon*, 56: p. 173-182.
94. McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. (1998). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 4 ed, McGraw-Hill/Interamericana (Ed.): México D.F.

95. Xiang, W.; Zhang, X.; Chen, J.; Zou, W.; He, F.; Hu, X.; Tsang, D. C. W.; Ok, Y. S.; Gao, B. (2020). Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252: p. ID 126539.
96. Zhao, Z.; Xiong, Y.; Cheng, X.; Hou, X.; Yang, Y.; Tian, Y.; You, J.; Xu, L. (2020). Adsorptive removal of trace thallium(I) from wastewater: A review and new perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 393: p. ID 122378.
97. Chiu, H.; Wang, J. (2009). Adsorption thermodynamics of cobalt ions onto attapulgite. *Journal of Environmental Protection Science*, 3: p. 102 - 106.
98. Sandy; Maramis, V.; Kurniawan, A.; Ayucitra, A.; Sunarso, J.; Ismadji, S. (2012). Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite). *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 6(1): p. 58-66.
99. Bhattacharyya, K.; Sen, S. (2009). Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. *Applied Clay Science*, 46(2): p. 216-221.
100. Hashemian, S.; Saffari, H.; Ragabion, S. (2014). Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(1): p. 2212-2222.
101. Al-Dwairi, R. A.; Al-Rawajfeh, A. E. (2012). Removal of cobalt and nickel from wastewater by using Jordan low-cost zeolite and bentonite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47(1): p. 69-76.
102. Bhattacharyya, K. (2008). Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science*, 41(1-2): p. 1-9.
103. Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S. (2008). Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO-kaolinite and ZrO-montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3): p. 71-79.
104. Zacaroni, L. M.; Magriotis, Z. M.; Cardoso, M. d. G.; Santiago, W. D.; Mendonça, J. G.; Vieira, S. S.; Nelson, D. L. (2015). Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, 47: p. 536-544.
105. Kubilay, Ş.; Gürkan, R.; Savran, A.; Şahan, T. (2007). Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1): p. 41-51.
106. Yavuz, O.; Altunkaynak, Y.; Guzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37: p. 948-952.
107. Shavandi, M. A.; Haddadian, Z.; Ismail, M. H. S.; Abdullah, N.; Abidin, Z. Z. (2012). Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5): p. 750-759.

108. Mohapatra, M.; Mohapatra, L.; Singh, P.; Anand, S.; Mishra, B. K. (2011). A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8): p. 89-103.
109. Manohar, D. M.; Noeline, B. F.; Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3-4): p. 194-206.
110. Mekhemera, W.; Hefneb, J.; Alandisa, N.; Aldayel, O.; Al-Raddadi, S. (2008). Thermodynamics and kinetics of Co(II) adsorption onto natural and treated bentonite. *Jordan Journal of Chemistry*, 3: p. 409 - 423.
111. Yang, H.; Long, D.; Zhenyu, L.; Yuanjin, H.; Tao, Y.; Xin, H.; Jie, W.; Zhongyuan, L.; Shuzhen, L. (2019). Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 224: p. 276-283.
112. He, H.; Ma, L.; Zhu, J.; Frost, R.; Theng, B.; Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100: p. 22-28.
113. Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q.; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123: p. 239-258.
114. Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Nazli, Z.; Bhatti, H.; Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256: p. 395-407.

2. Capítulo II – Metodología

2.1 Actividad catalítica del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

2.1.1 Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura

La curva de calibración absorbancia vs concentración del colorante se elaboró con el fin de cuantificar la concentración del colorante durante los ensayos de oxidación. A partir de una solución madre de rojo allura de 25 mg/L se prepararon las diluciones indicadas en la [Tabla 15](#).

[Tabla 15](#). Concentración de rojo allura para la curva de calibración.

Concentración de rojo allura (mg/L)	0	2.5	5.0	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25
-------------------------------------	---	-----	-----	-----	----	------	----	------	----	------	----

La variable dependiente cuantificada fue la absorbancia y se midió en un espectrofotómetro de luz visible (VIS) marca Mapada V-1200, a la longitud de onda (λ_{max}) de máxima absorbancia, obtenida a partir del espectro de absorción de una solución acuosa de rojo allura de 20 mg/L.

2.1.2 Proceso de oxidación usando el sistema Co^{2+} -BAP

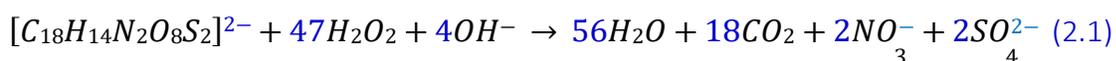
La reacción de oxidación del colorante rojo allura en solución acuosa se realizó a presión atmosférica, en un reactor de vidrio acoplado a un baño termostático que controla la temperatura. Para los ensayos se empleó un sistema de tres (3) reactores tipo batch de 400 mL cada uno, el cual está provisto de agitación magnética mediante una plancha con control de la agitación. Para todos los ensayos se empleó una velocidad de agitación de 300 rpm y la temperatura se ajustó a $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. En la [Figura 9](#) se ilustra el montaje de reacción para realizar las pruebas de degradación de rojo allura.

El reactor se alimentó con 200 mL de solución acuosa de rojo allura de una concentración definida, y cantidades específicas de soluciones de NaHCO_3 y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, se adicionó la dosis de H_2O_2 y se dio inicio a la reacción ($t = 0$). La concentración del colorante fue monitoreada cada minuto durante los 10 primeros minutos y después, cada 2 minutos hasta llegar a los 20 minutos de reacción. El pH de la solución fue medido y monitoreado durante la reacción, manteniéndose en un valor de ≈ 8.5 -8.7, debido a que NaHCO_3 que es una sal anfótera que en agua da lugar a soluciones amortiguadoras [\[1\]](#).



Figura 9. Montaje de reacción para la evaluación de la degradación del colorante rojo allura en solución acuosa con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en medio homogéneo.

La cantidad de H_2O_2 se puede expresar en función de la dosis estequiométrica (DE) necesaria para oxidar completamente un mol de rojo allura hasta CO_2 y H_2O , según la Ecuación 2.1:



Los rangos de concentración de NaHCO_3 , H_2O_2 y de catalizador (cobalto en solución) a utilizar en los ensayos de oxidación del rojo allura en solución se establecieron con base en los datos reportados en la literatura, específicamente para la oxidación de colorantes orgánicos con el sistema Co^{2+} -BAP (Ver Capítulo I - Marco Teórico, Tabla 11).

No existen criterios para establecer la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para la oxidación de un colorante azoico, pues esta depende de la estructura del compuesto y normalmente se emplea un exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. Para el caso del colorante rojo allura, un mol del colorante requiere 47 moles de H_2O_2 y esta corresponde a la dosis estequiométrica.

2.1.3 Diseño experimental

Para la degradación del colorante rojo allura con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se consideraron 4 factores o variables independientes, cuyos rangos de estudio se muestran en la Tabla 16.

El efecto de los factores sobre la decoloración y la remoción de nitrógeno total (variables de respuesta), se analizó mediante un diseño central compuesto (DCC), el cual fue elaborado en el software Design-Expert 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, EEUU). Aunque en los objetivos iniciales de este trabajo final no se contempló evaluar la remoción de nitrógeno total (NT), se realizó este análisis debido a que es una medida indirecta en el grado de degradación del

colorante, específicamente de la transformación del grupo azoico (N=N) que se encuentra en la estructura del rojo allura.

Tabla 16. Niveles mínimos y máximos de los factores para la oxidación del colorante rojo allura con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Factores	Mínimo	Máximo
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mM	2.5	6.0
$[\text{NaHCO}_3]$, mM	2.0	5.5
$[\text{Co}]$, μM	3.5	9.0
[Rojo allura], mg/L	30	50

El diseño central compuesto (DCC) es uno de los métodos más usados para generar superficies de respuesta de segundo orden en procesos de oxidación tipo Fenton. Este diseño experimental suele usarse cuando no se ha estudiado a profundidad el sistema que se pretende optimizar. El número total de experimentos en un DCC está dado por [Ecuación 2.2](#) [2]:

$$\text{Número total de experimentos} = 2^k + 2k + C_0 \quad (2.2)$$

donde k representa el número de factores seleccionados (en este trabajo $k=4$, concentración de NaHCO_3 , concentración de H_2O_2 , concentración de catalizador y concentración de colorante), 5 son los niveles estudiados (mínimo, máximo, punto central y puntos extremos) y C_0 corresponde a los puntos centrales (4 para el diseño propuesto).

La [Tabla 17](#) muestra los niveles analizados en el diseño experimental, los niveles mínimo y máximo se representan con -1 y +1, respectivamente, el valor 0 representa los puntos centrales. La cantidad de puntos axiales están dados por el término $2k$ de la [Ecuación 2.2](#), y para este diseño específico cada punto axial tuvo dos replicas.

Tabla 17. Niveles de los factores estudiados en el diseño experimental central compuesto (DCC).

Factores independientes	Código del factor	Nivel				
		-1.682	-1	0	1	+1.682
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mM	X_1	1.3069	2.5	4.25	6	7.1931
$[\text{NaHCO}_3]$, mM	X_2	0.8069	2	3.75	5.5	6.6931
$[\text{Co}]$, μM	X_3	1.6251	3.5	6.25	9	10.8749
[Rojo allura], mg/L	X_4	23.1821	30	40	50	56.8179

En la [Tabla 18](#) se listan los ensayos de forma aleatoria y los valores codificados y experimentales de los 36 ensayos establecidos en el DCC.

Tabla 18. Valores codificados y experimentales de las corridas realizadas en el diseño experimental.

Test	Valor codificado				Valor experimental			
	X_1	X_2	X_3	X_4	H_2O_2 , (mM)	$NaHCO_3$, (mM)	Co^{2+} , (μM)	Rojo allura, (mg/L)
11	-1	1	-1	1	2.5	5.5	3.5	50
34	0	0	0	0	4.25	3.75	6.25	40
19	1.682	0	0	0	7.19	3.75	6.25	40
3	-1	1	-1	-1	2.5	5.5	3.5	30
29	0	0	0	-1.682	4.25	3.75	6.25	23.18
1	-1	-1	-1	-1	2.5	2	3.5	30
12	1	1	-1	1	6	5.5	3.5	50
35	0	0	0	0	4.25	3.75	6.25	40
30	0	0	0	-1.682	4.25	3.75	6.25	23.18
31	0	0	0	1.682	4.25	3.75	6.25	56.82
4	1	1	-1	-1	6	5.5	3.5	30
13	-1	-1	1	1	2.5	2	9	50
22	0	-1.682	0	0	4.25	0.81	6.25	40
6	1	-1	1	-1	6	2	9	30
21	0	-1.682	0	0	4.25	0.81	6.25	40
8	1	1	1	-1	6	5.5	9	30
10	1	-1	-1	1	6	2	3.5	50
20	1.682	0	0	0	7.19	3.75	6.25	40
7	-1	1	1	-1	2.5	5.5	9	30
9	-1	-1	-1	1	2.5	2	3.5	50
33	0	0	0	0	4.25	3.75	6.25	40
24	0	1.682	0	0	4.25	6.69	6.25	40
17	-1.682	0	0	0	1.31	3.75	6.25	40
36	0	0	0	0	4.25	3.75	6.25	40
23	0	1.682	0	0	4.25	6.69	6.25	40
25	0	0	-1.682	0	4.25	3.75	1.63	40
26	0	0	-1.682	0	4.25	3.75	1.63	40
16	1	1	1	1	6	5.5	9	50
2	1	-1	-1	-1	6	2	3.5	30
14	1	-1	1	1	6	2	9	50
32	0	0	0	1.682	4.25	3.75	6.25	56.82
15	-1	1	1	1	2.5	5.5	9	50
18	-1.682	0	0	0	1.31	3.75	6.25	40
27	0	0	1.682	0	4.25	3.75	10.87	40
5	-1	-1	1	-1	2.5	2	9	30
28	0	0	1.682	0	4.25	3.75	10.87	40

La decoloración y remoción de nitrógeno total se evaluaron para todos los ensayos, y la conversión de carbono orgánico total solo para las condiciones óptimas. La cuantificación de carbono orgánico total [3] y nitrógeno total (NT) se realizó en el Multi N/C 3100 (Analytik

Jena, Alemania) equipado con un detector de quimioluminiscencia (CLD) para el NT. La curva de calibración para NT se realizó con soluciones estándar de sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄, ≥99,5%, Merck, Alemania) y nitrato de potasio (KNO₃, ≥99,0%, Merck, Alemania), con un límite de detección de 20 µg/L. Las ecuaciones para el cálculo de las variables de respuesta están dadas a continuación:

$$\text{Decoloración (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (2.3)$$

$$\text{NT (\%)} = \frac{NT_0 - NT_f}{NT_0} * 100 \quad (2.4)$$

donde C_0 y C_f corresponden a las concentraciones inicial y final de colorante en la solución (mg/L), y NT_0 y NT_f a las concentraciones de nitrógeno total al inicio y final de la reacción de oxidación.

Los datos obtenidos fueron analizados mediante la metodología de superficie de respuesta con el software Design-Expert versión 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, EEUU).

2.1.4 Blancos de reacción

Una vez establecidas las condiciones óptimas para la oxidación del rojo allura en solución, se plantearon cinco ensayos correspondientes a los blancos de reacción, con el fin de analizar el efecto de cada variable sobre la decoloración del rojo allura. En la [Tabla 19](#) se resumen los ensayos de blancos de reacción efectuados.

[Tabla 19](#). Blancos de reacción realizados bajo las condiciones óptimas.

Ensayo	Condiciones de reacción
Co ²⁺ + NaOH + H ₂ O ₂	Esta prueba se llevó a cabo en ausencia de NaHCO ₃ . El pH (8.5) del medio de reacción fue ajustado con NaOH 0.1 M.
Co ²⁺ + H ₂ O ₂	Esta prueba se llevó a cabo en ausencia de NaHCO ₃ . El pH del medio de reacción no fue controlado.
H ₂ O ₂	Esta prueba se llevó a cabo en ausencia de NaHCO ₃ y Co ²⁺ .
NaHCO ₃ + Co ²⁺	Esta prueba se llevó a cabo en ausencia de H ₂ O ₂ .
NaHCO ₃ + H ₂ O ₂	Esta prueba se llevó a cabo en ausencia de Co ²⁺ .

2.1.5 Pruebas scavenger

Con el fin de evaluar el papel de las especies reactivas de oxígeno involucradas en la degradación del rojo allura, se realizaron dos pruebas scavenger, con ácido ascórbico y benzoquinona, a las condiciones óptimas de reacción. La función del ácido ascórbico y la benzoquinona es capturar los radicales HO• y •O₂⁻ generados en el sistema Co²⁺-BAP [4, 5]. El ácido ascórbico y la benzoquinona fueron agregados al sistema 30 minutos antes de adicionar el H₂O₂, y se utilizó una cantidad tal que la relación molar entre el H₂O₂/reactivo scavenger (ácido ascórbico o benzoquinona) fuera igual 1 [4].

2.1.6 Estudio cinético de la decoloración

A las condiciones óptimas de oxidación del colorante rojo allura con el sistema Co^{2+} -BAP se realizó un estudio cinético de la decoloración en el rango de temperatura de 25 a 45°C.

Para realizar el ajuste de los datos a los modelos cinéticos propuestos en procesos de oxidación avanzada tipo Fenton (Tabla 20), la concentración del colorante en el tiempo t se normalizó con respecto a la concentración inicial, C_t/C_0 , y los parámetros cinéticos se obtuvieron mediante la función “Curve fitting” en el software MatLab, bajo el algoritmo de regresión no lineal de Levenberg-Marquardt.

Tabla 20. Modelos cinéticos para evaluar la decoloración de rojo allura [6, 7].

Modelo	Ecuación
Primer orden	$\ln C_t/C_0 = -k * t$
Segundo orden	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k * t$

A partir de los datos de las constantes cinéticas aparentes de velocidad en función de la temperatura se calcularon los parámetros termodinámicos, teniendo en cuenta las ecuaciones dispuestas en el apartado 1.8 Modelos cinéticos de decoloración.

2.2 Adsorción de iones cobalto

2.2.1 Acondicionamiento del material adsorbente

Para realizar el proceso de adsorción de los iones cobalto después del proceso de oxidación se utilizó una arcilla tipo bentonita, proveniente del municipio de Armero-Guayabal (Tolima). El principal mineral arcilloso es esta arcilla es la montmorillonita, con un 48% en masa [8]. La fracción de arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) fue obtenida mediante sedimentación gravimétrica de la muestra de arcilla bruta, siguiendo la ley de Stokes [9]. Para ello, se mezclaron 50 g de arcilla en 5 L de agua destilada (1% p/v), y la suspensión resultante se llevó a un cono Imhoff y se dejó en reposo durante 2 min. El montaje de este proceso se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Montaje para purificación de arcilla.

El sobrenadante (20 cm de altura desde la superficie del cono) se centrifugó para recuperar la fracción arcillosa (partículas con tamaño menor a 2 μm).

La homoinización con sodio de la bentonita purificada se realizó mezclando la fracción arcillosa con una solución de NaCl 0.5 M, la cual se agitó durante 2 horas y luego se dejó en reposo durante 24 horas, para finamente remover el sobrenadante. La bentonita recuperada fue lavada con agua destilada y desionizada y centrifugada a 5000 rpm durante 15 min, con el fin de retirar el exceso de iones cloruro. Este procedimiento de lavado-centrifugación se repitió hasta que la conductividad del sobrenadante fue menor a 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Posteriormente, la bentonita sódica se dispuso en bandejas para ser secada a 60 °C, macerada y tamizada en malla No 100. La bentonita purificada y homoionizada con sodio se denominó Bent-Na. Este proceso de purificación fue realizado en el Laboratorio de Procesos Productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

2.2.2 Evaluación de parámetros de adsorción

Para plantear los experimentos de adsorción de los iones cobalto posterior a la oxidación del rojo allura se utilizó la metodología experimental de enfoque único [10]. Cada parámetro se analizó de forma independiente (pH y tiempo de contacto), manteniendo los otros factores constantes [11]. La experimentación se realizó en reactores tipo batch, con 50 mL de muestra, 15 mg de material adsorbente, a temperatura ambiente, presión atmosférica y agitación magnética constante de 300 rpm, usando una plancha IKA RT 5 con control de la velocidad de agitación (Figura 11). La concentración de cobalto fue determinada por

espectrofotometría de adsorción atómica con la técnica de llama (Thermo Scientific iCE 3000 Series), y la remoción de cobalto se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (2.5)$$

donde:

C_0 = concentración inicial de cobalto en mg/L

C_f = concentración final de cobalto en mg/L

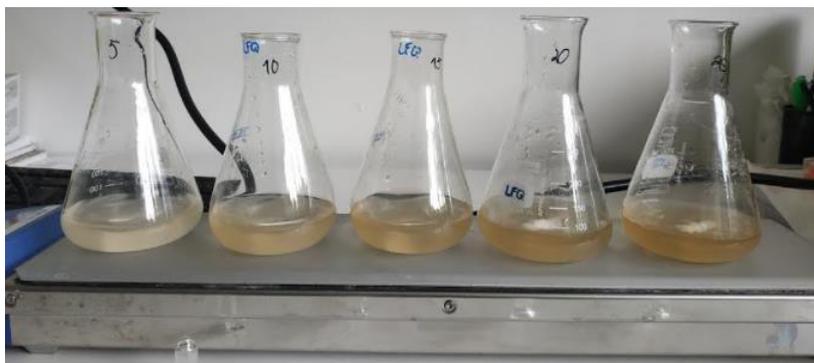


Figura 11. Montaje de adsorción de los iones de Co^{2+} posterior a la oxidación de rojo allura.

Los rangos para cada parámetro fueron establecidos a partir de los estudios presentados en la Tabla 13 para la remoción de cobalto usando materiales arcillosos. Las condiciones para el diseño de las pruebas de adsorción se resumen en la Tabla 12. Para realizar la medición del pH en las soluciones se usó un pH-metro SI Analytics Lab 845.

Figura 12. Diseño de enfoque único para los ensayos de adsorción de cobalto.

Ensayo	Tipo de adsorbente	pH	Tiempo de contacto (min)
1-3	Bent-Na	6, 7, 8.5	60
4-7	Bent-Na	pH elegido	15, 30, 60, 120

El pH en los ensayos de adsorción fue ajustado con HCl 0.5 M.

2.3 Ensayos de oxidación de rojo allura en una muestra real

La muestra de agua real utilizada en los ensayos de oxidación correspondió a una muestra puntual de agua del proceso de lavado de equipos de una empresa perteneciente al sector de alimentos de la ciudad de Manizales, la cual no puede ser identificada por un acuerdo de confidencialidad. Esta compañía maneja un caudal de vertimiento de 2600 L/día.

La muestra real fue filtrada al vacío y centrifugada (Centrífuga 004 Special, Indulab, Colombia), con el fin de separar el material sólido de la misma y evitar que estas sustancias interfirieran en el proceso de oxidación con el sistema Co^{2+} -BAP, debido a que esta tecnología

no es selectiva en la degradación de los contaminantes orgánicos que hacen parte de la matriz que conforma la muestra.

Después de retirar los sólidos de la muestra de agua, se realizó un espectro UV-Vis para identificar las longitudes de onda de máxima absorción asociada a los grupos cromóforos. En la muestra, la empresa garantizó la presencia del colorante rojo allura, además de otros componentes como pectina, sacarosa y otros colorantes como azul brillante. A esta muestra se le cuantificó la concentración de carbono orgánico total y nitrógeno total en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania) equipado con un detector infrarrojo no disperso (NDIR) para el COT y con detector de quimioluminiscencia (CLD) para el NT; con el fin de determinar las concentraciones de los reactivos usados para remover el rojo allura presente en la muestra.

El ensayo de oxidación catalítica de la muestra de agua real fue llevado a cabo a presión atmosférica, en un reactor de vidrio de 400 mL acoplado a un baño termostático que controló la temperatura en 25 °C. El reactor se cargó con 200 mL de solución de agua real acondicionada y cantidades específicas de NaHCO_3 y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, se adicionó la dosis de H_2O_2 y se inició la reacción ($t = 0$). Este ensayo se realizó por triplicado. El seguimiento a la concentración de rojo allura se realizó por espectrofotometría, cada minuto durante los primeros 10 minutos y después de este tiempo fue monitoreada cada 2 minutos hasta alcanzar los 20 minutos de reacción. A la muestra tratada se le realizó análisis de COT y NT para determinar la remoción de carbono orgánico total y nitrógeno total.

2.4 Referencias

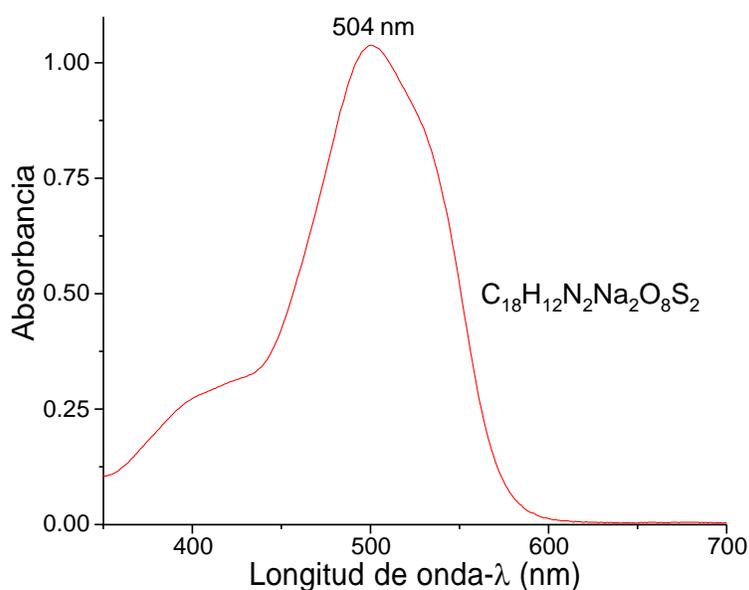
1. Macías-Quiroga, I. F.; Rojas-Mendez, E. F.; Giraldo-Gomez, G. I.; Sanabria-Gonzalez, N. R. (2020). Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/ $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system in aqueous solution. *Data Brief*, 30: p. ID 105463.
2. Karimifard, S.; Alavi Moghaddam, M. R. (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, 640-641: p. 772-797.
3. Fogler, H. S. (2001). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall: Nueva Jersey - EEUU. p. 1004.
4. Li, Y.; Li, L.; Chen, Z. X.; Zhang, J.; Gong, L.; Wang, Y. X.; Zhao, H. Q.; Mu, Y. (2018). Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. *Chemosphere*, 192: p. 372-378.
5. Luo, M.; Lv, L.; Deng, G.; Yao, W.; Ruan, Y.; Li, X.; Xu, A. (2014). The mechanism of bound hydroxyl radical formation and degradation pathway of acid orange II in Fenton-like $\text{Co}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ system. *Applied Catalysis A: General*, 469: p. 198-205.

6. Gultekin, I.; Ince, N. H. (2004). Degradation of reactive azo dyes by UV/H₂O₂: impact of radical scavengers. *Journal of Environmental Science and Health*, 39(4): p. 1069-1081.
7. El-Daly, H. A.; Habib, A.-F. M.; Borhan El-Din, M. A. (2005). Kinetic investigation of the oxidative decolorization of Direct Green 28 and Direct Blue 78 by hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 66(2): p. 161-170.
8. Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gomez, G. I.; Sanabria-Gonzalez, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *The Scientific World Journal*, 2018: p. ID 5969178.
9. Day, P. (1965). *Particle fractionation and particle-size analysis*. In: *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*, American Society of Agronomy, Agronomy Monographs: Madison - Wisconsin. p. 1188.
10. Czitrom, V. (1999). One factor at a time versus designed experiments. *The American Statistician*, 53: p. 126-131.
11. Castro Castro, J. D. *Study of the removal of chromium on a bentonite clay*. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, 2019. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Manizales, p. 121.

3. Capítulo III – Resultados y Análisis de Resultados

3.1 Curva de calibración para la cuantificación del colorante rojo allura

En la [Figura 13](#) se muestra el espectro de absorción UV-VIS del colorante rojo allura en solución acuosa (20 mg/L), el cual fue realizado en un espectrofotómetro Thermo Scientific UV-VIS Genesys 10S, mostrado en la [Figura 14](#). En el espectro se obtuvo una longitud de máxima absorbancia (λ_{max}) para el colorante de 504 nm en la región visible. La banda observada a 504 nm corresponde a la tonalidad rojiza de la solución y se ha atribuido a las transiciones $n-\pi^*$ del grupo cromóforo (-N=N-) [1].



[Figura 13](#). Espectro de absorción de la solución acuosa de rojo allura.



[Figura 14](#). Equipo de espectrofotometría Thermo Scientific UV-VIS Genesys 10S.

La concentración del colorante rojo allura se determinó a partir de una curva espectrofotométrica de calibración ([Figura 15](#)). La solución madre de 25 mg/L se preparó

disolviendo la cantidad determinada del colorante en agua destilada desionizada y a partir de esta se preparan las diluciones respectivas (2.5 – 25 mg/L), las cuales fueron medidas en un espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 504 nm (λ_{max}). El coeficiente de determinación (R^2), calculado a partir de ajuste lineal de datos fue de 0.994. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) determinados a partir de la metodología propuesta por *Miller and Miller (2002)* [2] fueron 0.06 y 0.13 mg/L, respectivamente.

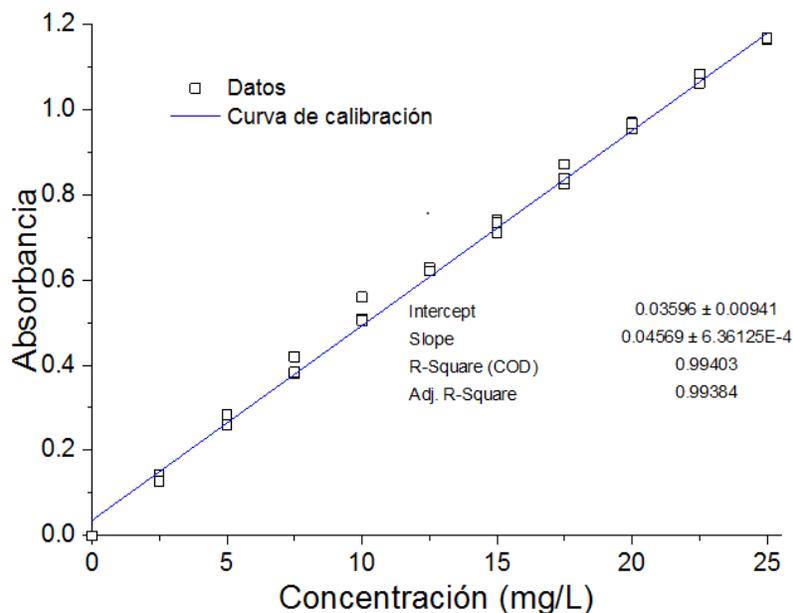


Figura 15. Curva de calibración por espectro UV-VIS para rojo allura.

3.2 Evaluación de la actividad catalítica

La degradación del colorante rojo allura con el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se estudió mediante un diseño central compuesto que consideró 4 factores o variables independientes (concentraciones de H_2O_2 , NaHCO_3 , Co^{2+} en solución y colorante) y dos variables de respuesta (decoloración y remoción de nitrógeno total), como se describió en la metodología (Tabla 18).

Los valores reales de los factores evaluados, la aleatoriedad en la ejecución de los ensayos y los resultados de las tres variables de respuesta se muestran en la Tabla 21. La metodología de superficie de respuesta fue usada para el análisis de resultados, ya que esta técnica matemática permite establecer relaciones entre las variables independientes y las variables de respuesta [3, 4].

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

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.1)$$

donde Y es la respuesta predicha, X_i y X_j son los factores o variables independientes, β_0 es un valor constante, β_i , β_{ii} y β_{ij} determinan la influencia e interacción que tienen los factores en el modelo y $k = 4$ corresponde al número de variables independientes [3]. La calidad del ajuste de los datos experimentales al modelo se evaluó mediante los coeficientes de determinación (R^2 y R^2 ajustado).

Tabla 21. Resultados obtenidos en el diseño experimental.

Experimento	Variables - Valores reales				Respuesta	
	X_1	X_2	X_3	X_4	Decoloración (%)	NT (%)
11	2.5	5.5	3.5	50	47.5	43.48
34	4.25	3.75	6.25	40	92.4	43.62
19	7.19	3.75	6.25	40	83.2	45.82
3	2.5	5.5	3.5	30	69.3	30.12
29	4.25	3.75	6.25	23.18	100	31.93
1	2.5	2	3.5	30	70.6	34.56
12	6	5.5	3.5	50	36.3	48.03
35	4.25	3.75	6.25	40	85.3	48.48
30	4.25	3.75	6.25	23.18	100	31.20
31	4.25	3.75	6.25	56.82	74.3	52.63
4	6	5.5	3.5	30	58.3	37.77
13	2.5	2	9	50	99	50.48
22	4.25	0.81	6.25	40	80.6	56.78
6	6	2	9	30	100	40.34
21	4.25	0.81	6.25	40	92.5	46.91
8	6	5.5	9	30	100	40.09
10	6	2	3.5	50	43.3	53.13
20	7.19	3.75	6.25	40	80.9	52.92
7	2.5	5.5	9	30	100	40.32
9	2.5	2	3.5	50	47.7	54.82
33	4.25	3.75	6.25	40	91.8	49.02
24	4.25	6.69	6.25	40	93.7	47.27
17	1.31	3.75	6.25	40	96.5	43.15
36	4.25	3.75	6.25	40	93.9	48.96
23	4.25	6.69	6.25	40	82.4	42.82
25	4.25	3.75	1.63	40	36.7	44.50
26	4.25	3.75	1.63	40	34.6	42.70
16	6	5.5	9	50	95.5	51.00
2	6	2	3.5	30	63.8	39.23
14	6	2	9	50	94.9	53.39

Experimento	Variables - Valores reales				Respuesta	
	X_1	X_2	X_3	X_4	Decoloración (%)	NT (%)
32	4.25	3.75	6.25	56.82	76.8	50.28
15	2.5	5.5	9	50	99.9	44.07
18	1.31	3.75	6.25	40	99.6	40.99
27	4.25	3.75	10.87	40	100	42.52
5	2.5	2	9	30	100	36.65
28	4.25	3.75	10.87	40	100	44.77

La significancia del modelo y los factores se determinaron mediante el análisis de varianza ANOVA, por sus siglas en inglés - ANalysis Of VAriance - al 95% de confianza, empleando el software Desing Expert 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, EEUU). En las [Tablas 22, 23, 24](#) y [25](#) se muestran los análisis de varianza y los coeficientes de regresión para las dos variables de respuesta: decoloración y remoción de nitrógeno total, respectivamente.

Tabla 22. Análisis ANOVA para la decoloración catalítica de rojo allura.

Factor	Suma de cuadrados	GL	Promedio de cuadrados	Valor F	Valor P	
X_1	335.43	1	335.43	19.42	0.0002	Significativo
X_2	2.03	1	2.03	0.12	0.7349	No significativo
X_3	11851.21	1	11851.21	686.05	< 0.0001	Significativo
X_4	1188.06	1	1188.06	68.78	< 0.0001	Significativo
X_1X_2	7.98	1	7.98	0.46	0.5041	No significativo
X_1X_3	38.75	1	38.75	2.24	0.1491	No significativo
X_1X_4	2.48	1	2.48	0.14	0.7085	No significativo
X_2X_3	15.02	1	15.02	0.87	0.3618	No significativo
X_2X_4	0.076	1	0.076	4.378E-003	0.9479	No significativo
X_3X_4	365.77	1	365.77	21.17	0.0002	Significativo
X_1^2	39.75	1	39.75	2.30	0.1442	No significativo
X_2^2	121.45	1	121.45	7.03	0.0149	Significativo
X_3^2	1972.70	1	1972.70	114.20	< 0.0001	Significativo
X_4^2	104.16	1	104.16	6.03	0.0229	Significativo
Modelo	15812.03	14	1129.43	65.38	<0.0001	Significativo
Residual	362.76	21	17.27			
Falta de ajuste	171.92	10	17.19	0.99	0.5018	No significativo
Error puro	190.84	11	17.35			

Tabla 23. Coeficientes de regresión para el modelo de la decoloración catalítica de rojo allura.

Coeficientes de regresión	
R ²	0.9776
R ² ajustado	0.9626

Tabla 24. Análisis ANOVA para la remoción de nitrógeno total (NT).

Factor	Suma de cuadrados	GL	Promedio de cuadrados	Valor F	Valor P	
X ₁	103.04	1	103.04	14.21	0.0011	Significativo
X ₂	93.76	1	93.76	12.93	0.0017	Significativo
X ₃	8.61	1	8.61	1.19	0.2874	No significativo
X ₄	1011.51	1	1011.51	139.54	< 0.0001	Significativo
X ₁ X ₂	5.42	1	5.42	0.75	0.3963	No significativo
X ₁ X ₃	0.22	1	0.22	0.030	0.8630	No significativo
X ₁ X ₄	0.59	1	0.59	0.081	0.7776	No significativo
X ₂ X ₃	17.99	1	17.99	2.48	0.1300	No significativo
X ₂ X ₄	32.37	1	32.37	4.47	0.0466	Significativo
X ₃ X ₄	16.52	1	16.52	2.28	0.1462	No significativo
X ₁ ²	10.58	1	10.58	1.46	0.2404	No significativo
X ₂ ²	2.02	1	2.02	0.28	0.6029	No significativo
X ₃ ²	46.87	1	46.87	6.47	0.0189	Significativo
X ₄ ²	109.57	1	109.57	15.12	0.0008	Significativo
Modelo	1446.37	14	103.31	14.25	< 0.0001	Significativo
Residual	152.23	21	7.25			
Falta de ajuste	38.27	10	3.83	0.37	0.9357	No significativo
Error puro	113.95	11	10.36			

Tabla 25. Coeficientes de regresión para el modelo de la remoción de nitrógeno total (NT)

Coeficientes de regresión	
R ²	0.9049
R ² ajustado	0.8415

Las ecuaciones de segundo orden que representan la relación empírica entre la concentración de H₂O₂ (X₁) concentración de NaHCO₃ (X₂), concentración de catalizador (X₃) y concentración de colorante (X₄) con las variables de respuesta son las siguientes:

$$\text{Decoloración (\%)} = 31.3291 + 1.3492X_1 + 4.9735X_2 + 13.6274X_3 + 0.0181X_4 - 0.2306X_1X_2 + 0.3234X_1X_3 - 0.0225X_1X_4 + 0.2013X_2X_3 + 3.9286 \cdot 10^{-3}X_2X_4$$

$$+ 0.1739X_3X_4 - 0.4245X_1^2 - 0.7419X_2^2 - 1.2109X_3^2 - 0.02104X_4^2 \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoción NT (\%)} = & -38.98164 + 2.84945X_1 - 0.70973X_2 + 3.29232X_3 + 2.91787X_4 \\ & + 0.19020X_1X_2 - 0.024416X_1X_3 - 0.01100X_1X_4 + 0.22026X_2X_3 - 0.081286X_2X_4 \\ & - 0.036909X_3X_4 - 0.21889X_1^2 + 0.095697X_2^2 - 0.18670X_3^2 - 0.021588X_4^2 \quad (3.3) \end{aligned}$$

Los coeficientes de las ecuaciones 3.2 y 3.3 indican que la concentración de Co^{2+} (X_3) fue el factor de mayor importancia en la decoloración y remoción de nitrógeno total, además de tener un efecto positivo sobre las mismas. Los términos de primer orden tienen efectos positivos para la decoloración (X_1 , X_3 , X_4), mientras que, en la remoción de nitrógeno total, solo la concentración de NaHCO_3 (X_2) tiene un efecto negativo sobre esta. La interacción entre la concentración de H_2O_2 y Co^{2+} (X_1X_3) fue la de mayor efecto positivo para la decoloración de rojo allura; mientras que, para la remoción de nitrógeno total, la interacción de mayor efecto positivo fue entre NaHCO_3 y Co^{2+} (X_2X_3). Las interacciones de mayor efecto negativo en la decoloración de rojo allura y la remoción de nitrógeno total fueron entre H_2O_2 - NaHCO_3 (X_1X_2) y NaHCO_3 - Colorante (X_2X_4), respectivamente.

El coeficiente de determinación (R^2) cuantifica el grado de correlación existente entre las variables dependientes e independientes que es explicado por el modelo y tiene un valor entre 0.0 y 1.0 [5]. Los valores obtenidos para R^2 para la decoloración catalítica del rojo allura y la remoción de nitrógeno total fueron de 0.9776 y 0.9048, respectivamente. La decoloración y remoción tuvieron un R^2 catalogado como excelente ($0.9 < R^2 < 1.0$) [6].

El coeficiente R^2 presenta algunas limitaciones, debido a que no determina si las estimaciones y predicciones están sesgadas, por lo que se requieren otros análisis como el R^2 ajustado y los residuales [3]. El R^2 ajustado es el porcentaje de la variación en la respuesta que es explicada por el modelo, ajustado para el número de predictores en el modelo relativo al número de observaciones. Los valores de R^2 ajustado obtenidos para la decoloración de rojo allura y remoción de nitrógeno fueron 0.9626 y 0.8415, respectivamente. Es decir que para el caso de la decoloración el modelo tiene una excelente predicción ($0.9 < R^2 \text{ ajustado} < 1.0$), mientras que, para la remoción de nitrógeno total la predicción es buena ($0.8 < R^2 \text{ ajustado} < 0.9$) [6].

El concepto de falta de ajuste es importante en el análisis de regresión, puesto que indica si la relación entre los factores experimentales y las variables de respuesta es la adecuada. La falta de ajuste puede ocurrir cuando el modelo no incluye términos de interacción o cuadráticos [7]. A partir de la Tabla 22 y Tabla 24 se puede observar que hay una variación significativa en los modelos cuadráticos, mientras que hubo una cantidad insignificante de variación debida a la falta de ajuste. Por lo anterior, los datos experimentales no sugieren la necesidad de considerar en el modelo términos distintos a los de segundo orden.

Las Figuras 16 y 17 ilustran las superficies de respuesta en 3D para la decoloración catalítica de rojo allura y la remoción de NT, donde se evidencia que la decoloración es afectada considerablemente por los cambios en la concentración del catalizador, H_2O_2 y colorante; mientras que la remoción de NT es sensible a los cambios en la concentración de colorante, H_2O_2 y $NaHCO_3$. La máxima decoloración se alcanza a concentraciones altas de cobalto y de colorante (concentraciones entre 6.4 - 10 μM de Co^{2+} y entre 30 - 50 mg/L de rojo allura), mientras que las concentraciones de $NaHCO_3$ y de H_2O_2 son bajas (1.6 - 6.4 mM de $NaHCO_3$ y 1.3 - 4.8 mM de H_2O_2). La remoción máxima de nitrógeno total se alcanza a concentraciones altas de H_2O_2 y de colorante (concentraciones entre 5.3 - 6 mM de H_2O_2 y entre 47 - 50 mg/L de rojo allura) y a concentraciones bajas de $NaHCO_3$ (concentraciones entre 2 - 3.4 mM de $NaHCO_3$).

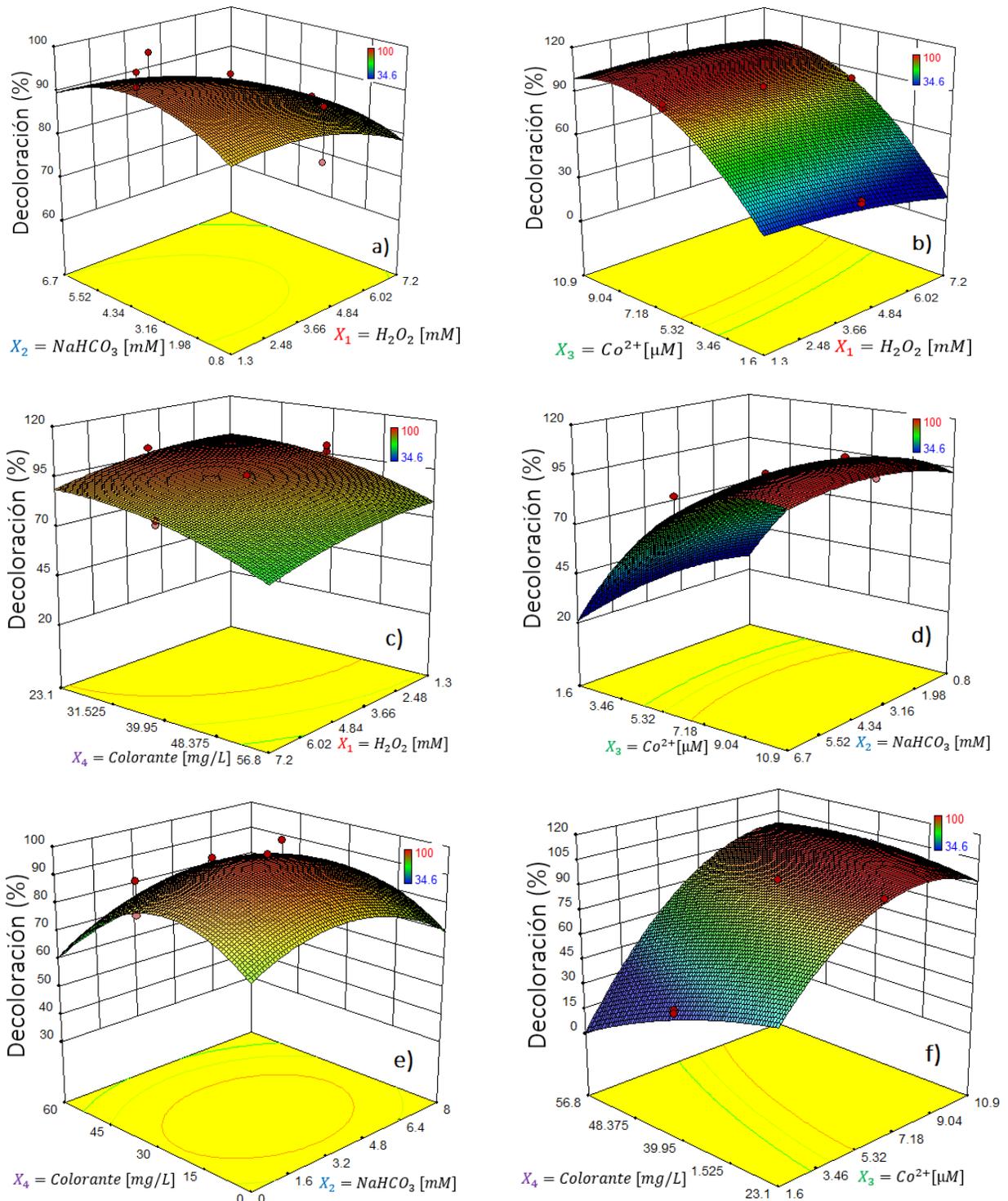


Figura 16. Efecto de la interacción de las variables en la decoloración catalítica. (a) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de $NaHCO_3$ (b) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de Co^{2+} (c) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de rojo allura (d) Concentración de Co^{2+} vs. concentración $NaHCO_3$ (e) Concentración de rojo allura vs. concentración de $NaHCO_3$ (f) Concentración de rojo allura vs. concentración de Co^{2+} .

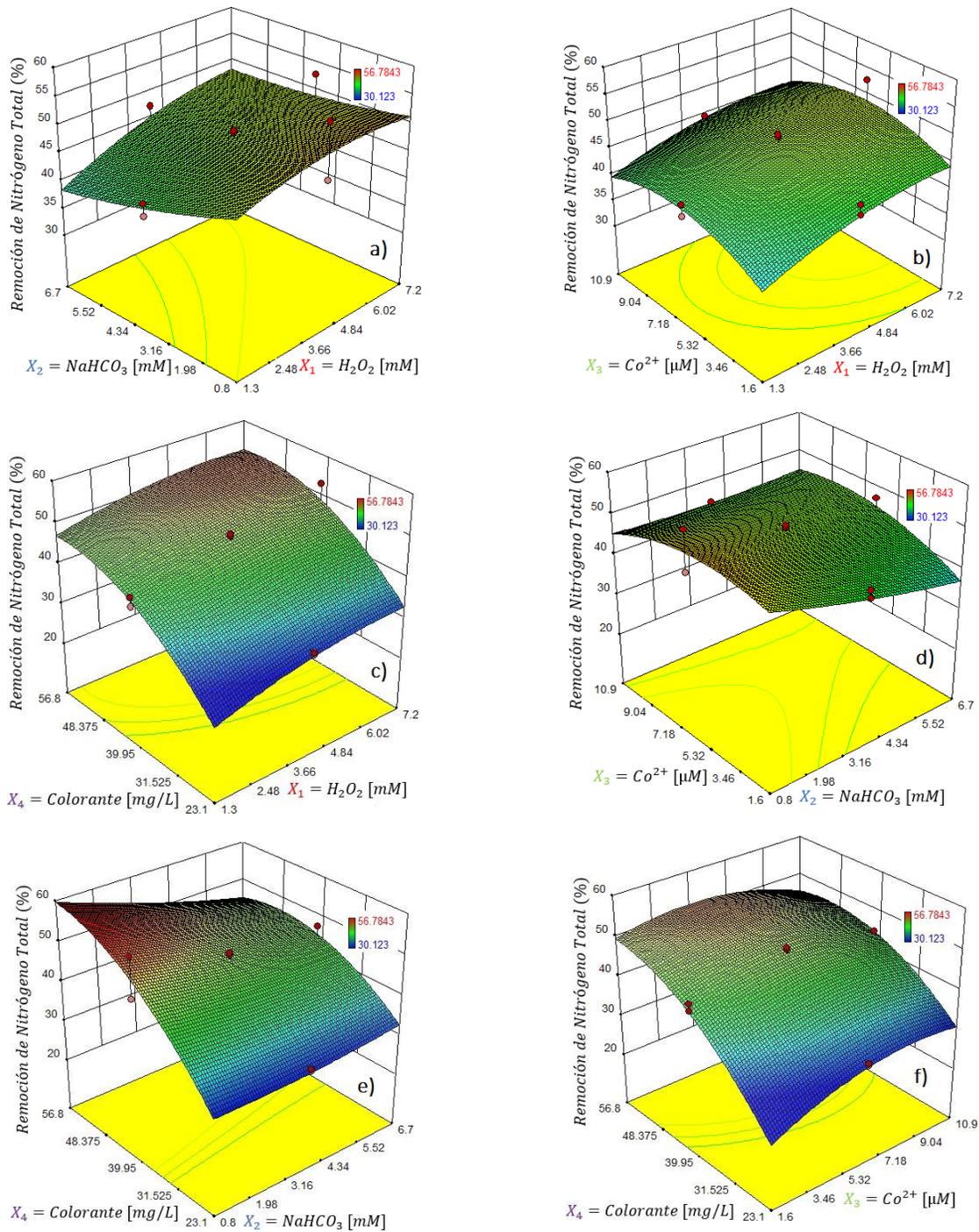


Figura 17. Efecto de la interacción de las variables en la remoción de nitrógeno total (NT). (a) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de $NaHCO_3$ (b) Concentración de $NaHCO_3$ vs. concentración de Co^{2+} (c) Concentración de H_2O_2 vs. concentración de Co^{2+} (d) Concentración de rojo allura vs. concentración de H_2O_2 (e) Concentración de $NaHCO_3$ vs. Concentración de rojo allura (f) Concentración de rojo allura vs. concentración de Co^{2+} .

A partir de los gráficos de residuos se evalúa si el modelo usado para la representación de los datos es adecuado, debido a que tendencias en los residuos implican que el modelo seleccionado no es conveniente [8]. En la Figura 18 se puede evidenciar que no existe un patrón específico en la distribución de los datos, es decir, los datos presentan buena dispersión y están ubicados aleatoriamente alrededor del cero [8, 9], lo que indica que hay una varianza homogénea en estos. Además, este gráfico se acerca a la gráfica ideal de los residuos de *Walpole et. al. (2007)* (Ver Figura 19)

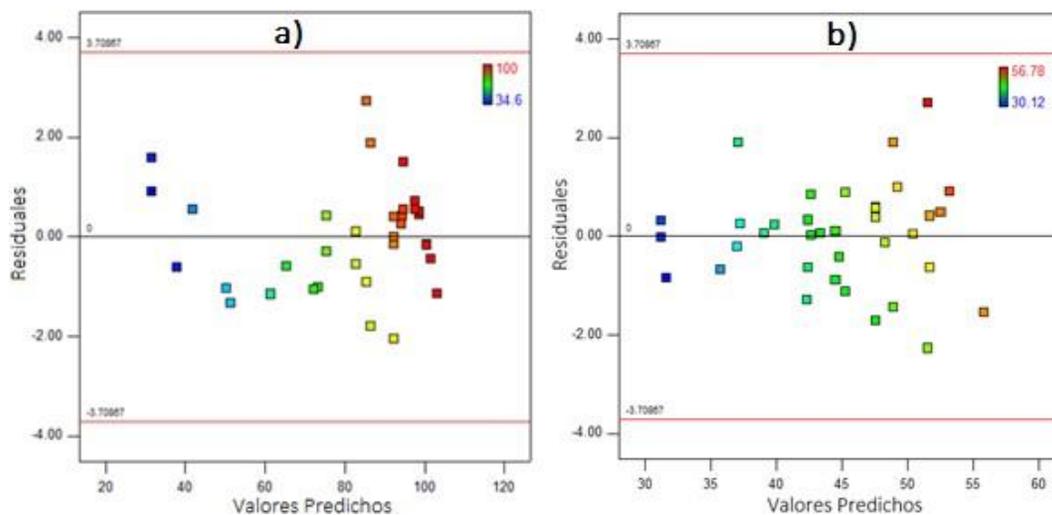


Figura 18. Gráficos de Residuales vs. Valores Predichos a) para la decoloración de rojo allura y b) para la remoción de nitrógeno total.

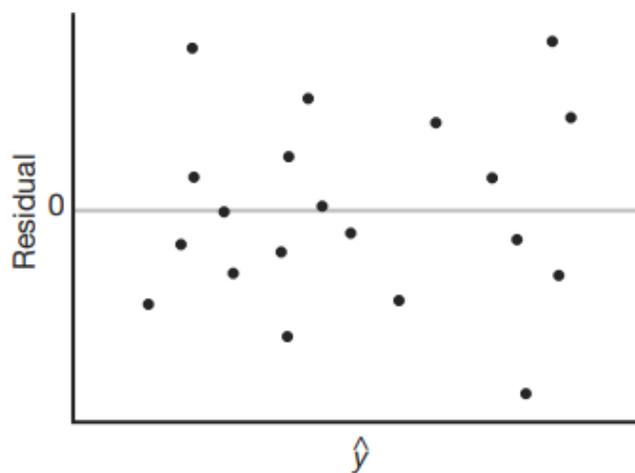


Figura 19. Gráfica ideal de los residuos [7]

3.2.1 Validación del diseño experimental

Con el fin de verificar la capacidad de las Ecuaciones 3.2 y 3.3 para predecir la decoloración y remoción de NT en la degradación de rojo allura con del sistema Co^{2+} -BAP, se realizaron ensayos diferentes a los planteados en el diseño y se compararon los valores experimentales con los valores predichos. Los ensayos se realizaron por triplicado a las mismas condiciones

en las que se obtuvo el modelo (temperatura ambiente, presión atmosférica y velocidad de agitación de 300 rpm). La [Tabla 26](#) muestra los resultados obtenidos.

[Tabla 26](#). Pruebas realizadas para validar el diseño experimental.

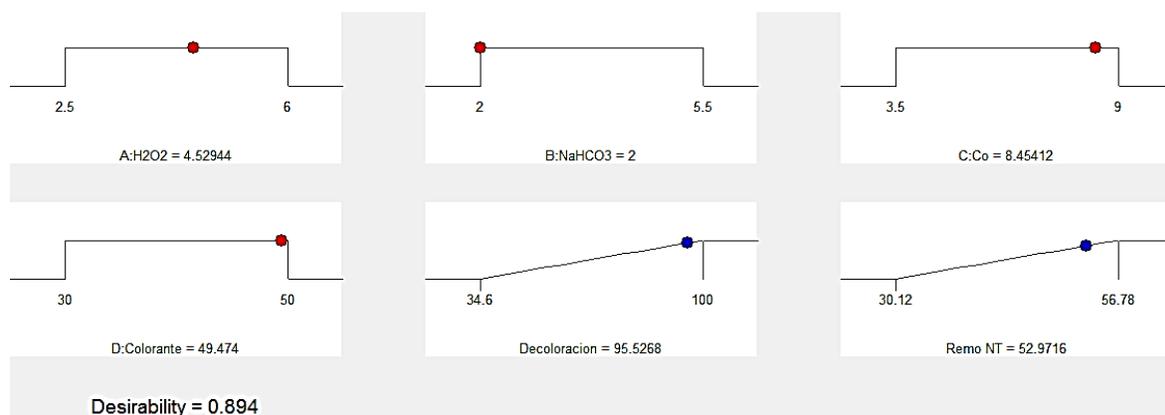
Valores experimentales				Decoloración			Remoción de NT		
H ₂ O ₂ , (mM)	NaHCO ₃ , (mM)	Co ²⁺ , (μM)	Rojo allura, (mg/L)	Calculada (%)	Experimental (%)	Error, (%)	Calculada (%)	Experimental (%)	Error, (%)
1.5	2	1.2	20	49.96	51.3±0.12	2.6	13.75	12.8±0.15	7.42
4.25	3.75	6.25	40	92.42	87.3±0.25	5.86	47.57	48.48±0.85	1.88
2.89	4.21	8.97	36.34	98.75	99.7±0.63	0.95	42.55	39.96±0.41	6.48

Los resultados obtenidos en la validación indican que los modelos obtenidos pueden ser usados para predecir las respuestas del sistema con mínimas variaciones. Los errores máximos entre la decoloración experimental-predicha y la remoción de nitrógeno total experimental-predicha fueron del 5.86% y 7.42%, respectivamente.

3.2.2 Optimización del diseño experimental

Las concentraciones óptimas de los factores evaluados (concentraciones de rojo allura, H₂O₂, NaHCO₃ y catalizador) en el diseño central compuesto fueron determinadas mediante optimización multi-objetivo de las variables de respuesta (decoloración y remoción de nitrógeno total). Esta optimización fue realizada en el software Design-Expert 8.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) que usa la función de deseabilidad.

Las condiciones de oxidación del rojo allura con el sistema Co²⁺-BAP que garantizan máxima decoloración (95.53±0.81%) y máxima remoción de nitrógeno total (52.97±0.29%) son las siguientes: 4.53 mM de H₂O₂, 2.00 mM de NaHCO₃, 8.45 μM de Co²⁺ y 49.47 mg/L de rojo allura. La [Figura 20](#) muestra el resultado la optimización del sistema, donde la deseabilidad arrojada por el software fue de 0.894.



[Figura 20](#). Optimización del diseño experimental central compuesto para la decoloración y remoción de nitrógeno total de rojo allura en solución acuosa.

Para verificar los datos obtenidos en la optimización, se realizaron pruebas por triplicado con las concentraciones obtenidas, bajo las mismas condiciones en las que se obtuvo el modelo. La [Figura 21](#) muestra los resultados obtenidos para decoloración y remoción de NT.

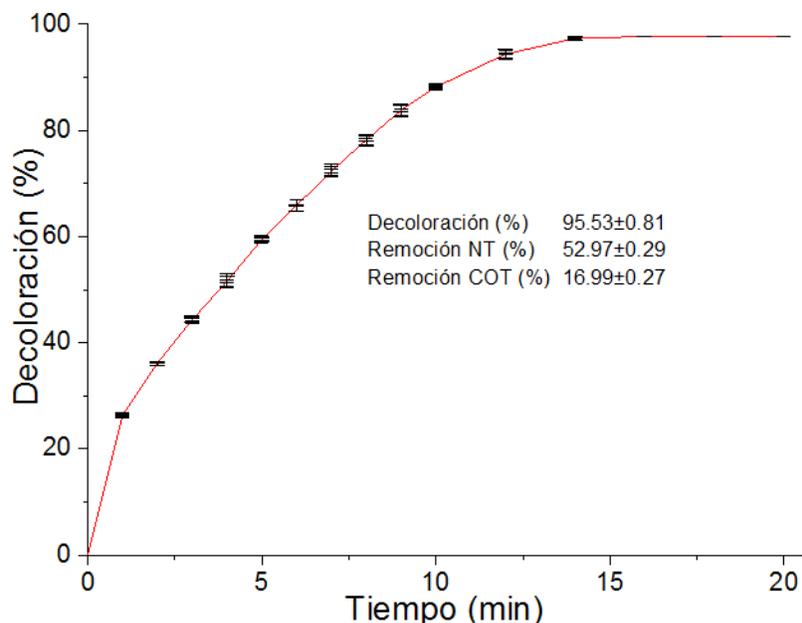


Figura 21. Decoloración y remoción de NT obtenidas bajo condiciones óptimas. Condiciones: $[H_2O_2] = 4.53$ mM, $[NaHCO_3] = 2.00$ mM, $[Co^{2+}] = 8.45$ μ M, [Rojo allura] = 49.47 mg/L, T = 25 °C, agitación = 300 rpm, pH \approx 8.5-8.7

Adicionalmente, a los ensayos experimentales realizados bajo las condiciones óptimas se les cuantificó la concentración de COT al inicio y final de la reacción, encontrándose una remoción de COT del 16.99±0.27% en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena, Alemania) equipado con un detector infrarrojo no disperso (NDIR) para el COT. La curva de calibración para el COT se obtuvo utilizando soluciones estándar de hidrogenoftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$, $\geq 99,5\%$, Merck, Alemania).

El seguimiento de espectro de absorción UV-VIS del medio de reacción a las condiciones óptimas se muestra en la [Figura 22](#). En el espectro se verifica la longitud de máxima absorbancia (λ_{max}) del colorante (504 nm) en la región visible. Esta banda corresponde a la tonalidad rojiza de la solución y se asocia a las transiciones $n-\pi^*$ del grupo cromóforo (N=N) [1].

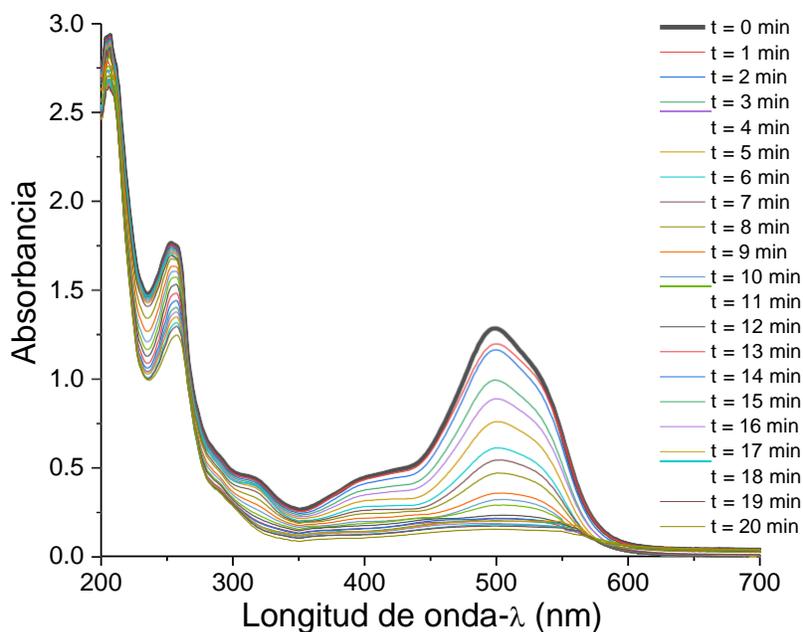


Figura 22. Seguimiento del espectro de absorción UV-VIS de la solución de rojo allura durante el tiempo de reacción bajo las condiciones óptimas: ($[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 2.00 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$, $[Rojo \text{ allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 8.5$, agitación = 300 rpm).

3.2.3 Blancos de reacción

Con el fin de evaluar el efecto de cada uno de los factores analizados en el sistema BAP, se realizaron cinco blancos (ver Tabla 19). Los ensayos fueron realizados bajo las condiciones óptimas establecidas a partir del diseño experimental para la oxidación del colorante: $[rojo \text{ allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 2.00 \text{ mM}$ y $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$.

La Figura 23 ilustra los datos de decoloración bajo las condiciones óptimas de reacción y de los blancos realizados.

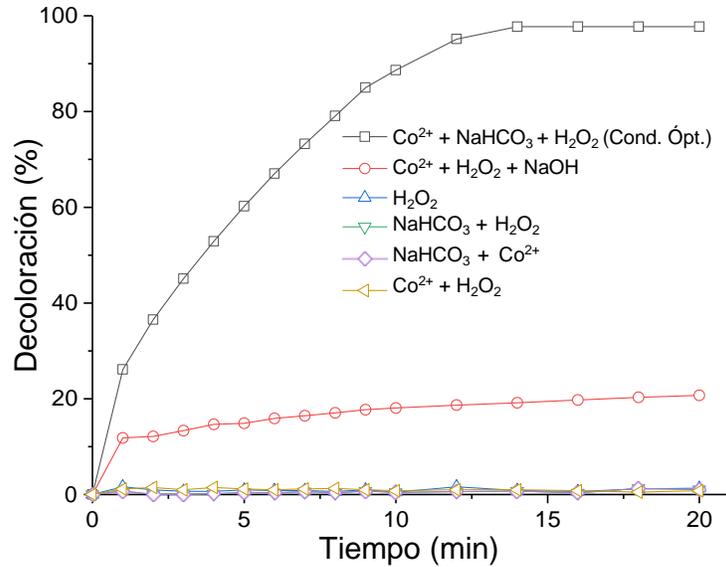


Figura 23. Datos de decoloración a las condiciones óptimas y blancos para la decoloración de rojo allura. Condiciones óptimas: $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 2.00 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación = 300 rpm, $\text{pH} \approx 8.5\text{-}8.7$.

La remoción de nitrógeno total (NT) en la decoloración de rojo allura bajo las condiciones óptimas y los blancos son resumidos en la Tabla 27.

Tabla 27. Blancos de reacción realizados bajo las condiciones óptimas.

Ensayo	Decoloración (%)	Remoción NT (%)
$[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 2 \text{ mM}$ $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$ $[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ Condiciones óptimas	95.53 ± 0.81	52.97 ± 0.29
$[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$	1.31 ± 0.24	0.10 ± 0.03
$[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$ $[NaOH] = \text{hasta alcanzar pH a } 8.5$	20.72 ± 0.14	2.62 ± 0.24
$[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$	0.83 ± 0.35	0.31 ± 0.21
$[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 2 \text{ mM}$	1.03 ± 0.25	1.04 ± 0.34
$[\text{Rojo allura}] = 49.47 \text{ mg/L}$ $[NaHCO_3] = 2 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 8.45 \text{ }\mu\text{M}$	1.04 ± 0.11	0.22 ± 0.15

En las reacciones de oxidación del rojo allura con H_2O_2 , $H_2O_2+Co^{2+}$ sin ajuste de pH, $H_2O_2+NaHCO_3$ o $NaHCO_3+Co^{2+}$, las decoloraciones obtenidas fueron mínimas ($< 1.3 \pm 0.24\%$), al igual que la remoción de NT ($< 1.0 \pm 0.34$). El blanco de reacción con $H_2O_2+Co^{2+}$ y NaOH

para ajustar el pH entre 8.5-8.7, presentó una decoloración y remoción de NT del $20.7 \pm 0.14\%$ y $2.6 \pm 0.24\%$, respectivamente. Este último resultado sugiere una activación del H_2O_2 por los iones Co^{2+} y la posible generación de radicales $\text{HO}\bullet$. Aunque los iones de bicarbonato pueden ser usados para activar el H_2O_2 y generar especies activas de oxígeno [10], en los ensayos realizados se encontró que estos dos reactivos no logran la decoloración de la muestra y se requiere del catalizador (Co^{2+}).

De los resultados ilustrados en la Figura 23, es concluyente que el sistema Co^{2+} -BAP es altamente efectivo en la degradación del rojo allura, y que se requiere de los tres reactivos ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Co}^{2+}$) en las concentraciones adecuadas para que el proceso de oxidación ocurra [11].

3.2.4 Pruebas scavenger

Los resultados de los ensayos de oxidación del rojo allura a las condiciones óptimas de reacción con los dos compuestos scavenger, ácido ascórbico y benzoquinona, se ilustran en la Figura 24.

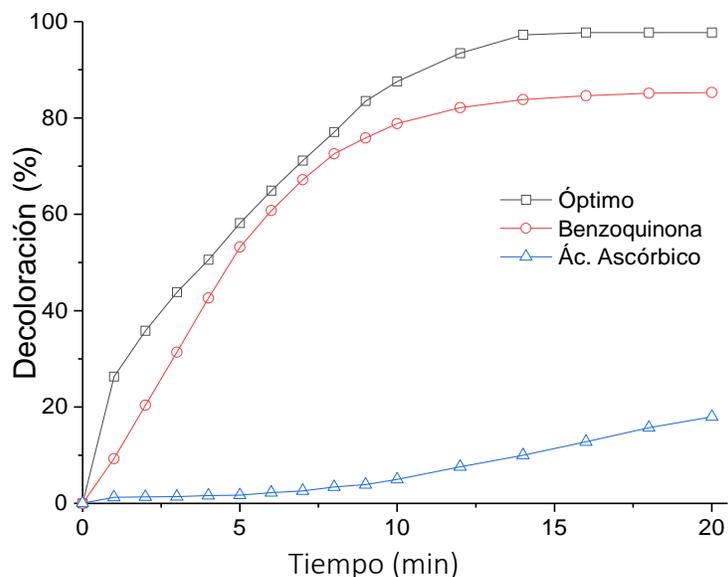


Figura 24. Efectos de los compuestos scavenger en la decoloración de rojo allura.

Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00 \text{ mM}$, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45 \mu\text{M}$, [Rojo allura] = 49.47 mg/L , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación = 300 rpm, $\text{pH} \approx 8.5-8.7$.

El radical hidroxilo fue la principal especie reactiva de oxígeno en la decoloración de rojo allura, puesto que el ácido ascórbico al atrapar estos radicales hace que la decoloración disminuya notablemente ($17.94 \pm 0.21\%$) y no ocurra una transformación completa del grupo azo presente en la estructura química del colorante [12-14]. Resultados similares fueron encontrados por *Jawad et al. (2015)* en la decoloración de azul de metileno usando el sistema

BAP, donde la presencia de ácido ascórbico disminuyó considerablemente la velocidad de decoloración [15].

Por otra parte, se pudo verificar que al agregar benzoquinona al medio de reacción, la decoloración de rojo allura disminuyó ligeramente, indicando que los radicales superóxidos (O_2^-) no son la especie reactiva principal responsable de la decoloración. Para este scavenger, la decoloración solo disminuyó un 15% con respecto a la reacción efectuada a las condiciones óptimas. *Zhou et al. (2013)* obtuvieron resultados similares en la degradación de azul de metileno usando el sistema Co^{2+} -BAP, donde la adición de benzoquinona afectó levemente la decoloración [11].

3.2.5 Cinética de decoloración

Bajo las condiciones óptimas de decoloración de rojo allura, se evaluó la influencia de la temperatura en el sistema (25, 35 y 45°C). La [Figura 25](#) representa los resultados obtenidos.

La variación de la temperatura de 25 a 45°C aceleró la decoloración de rojo allura en solución acuosa, siendo 45°C la mejor temperatura evaluada. Este comportamiento es similar a lo reportado por *Abou-Gamra (2014)* [16] en la oxidación tipo Fenton de rojo amaranto, donde un aumento en la temperatura de reacción de 298-308 K aumentó la degradación del colorante. *Catrinescu et al. (2003)* estudiaron la oxidación catalítica vía húmeda de fenol en función de la temperatura y encontraron que la eliminación de este compuesto aumenta entre 30 y 50 °C, sin embargo, entre 50 y 70 °C solo apreciaron un ligero aumento en la eficacia de eliminación del fenol. Esto podría deberse a la descomposición acelerada del H_2O_2 en oxígeno y agua a altas temperaturas [17].

Los datos de la concentración normalizada de colorante C_t/C_0 en función del tiempo (t) y a las tres temperaturas de estudio fueron ajustados a una cinética de pseudo primer orden [18], según la [Ecuación 3.4](#).

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (3.4)$$

donde k es la constante de reacción aparente de pseudo primer orden. En la [Tabla 28](#) se resumen los resultados obtenidos para el ajuste de los datos de decoloración al modelo de pseudo primer orden. Los valores de la constante k fueron obtenidos a partir del algoritmo Levenberg Marquardt. Para ello se usó la herramienta Curve Fitting del software MatLab, que minimiza la suma de la diferencia de cuadrados entre los valores experimentales y los predichos de la función cinética no lineal para cada una de las temperaturas evaluadas.

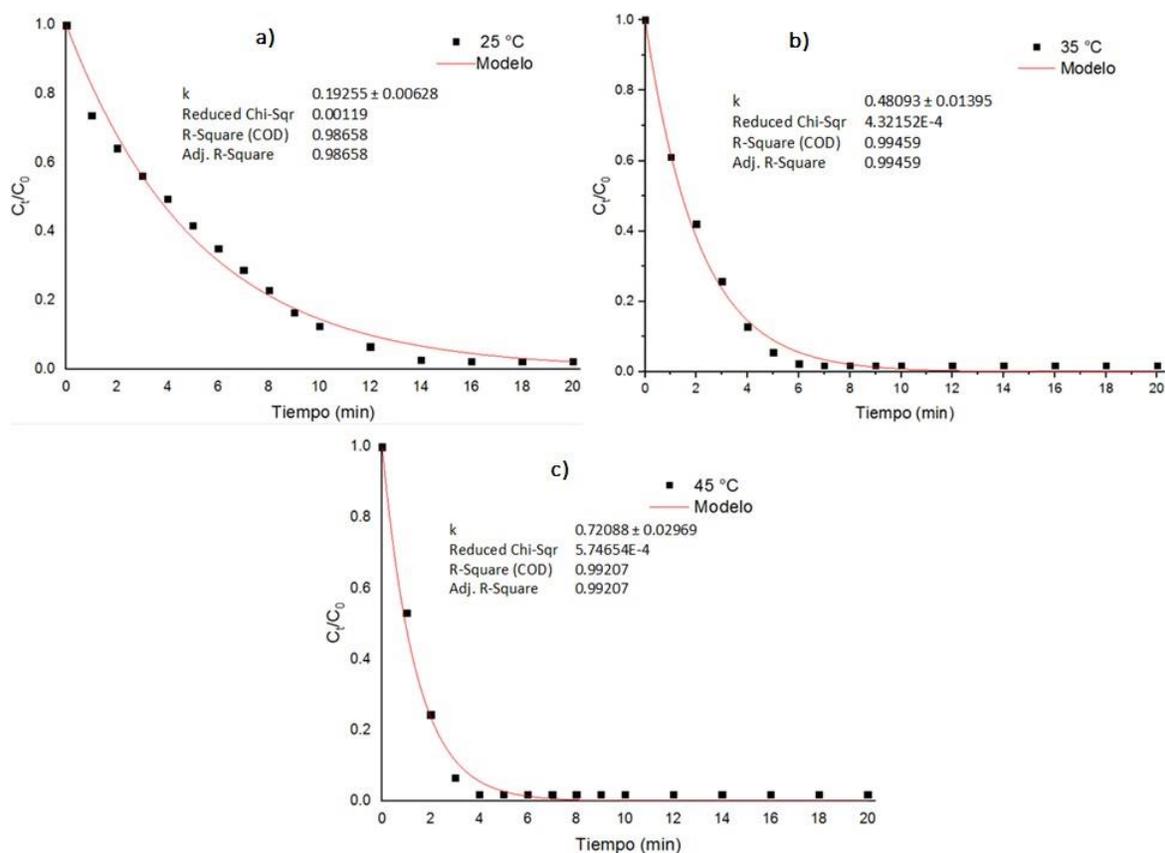


Figura 25. Concentración normalizada de rojo allura en función del tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C. Condiciones óptimas: $[H_2O_2] = 4.53$ mM, $[NaHCO_3] = 2.00$ mM, $[Co^{2+}] = 8.45$ μ M, [Rojo allura] = 49.47 mg/L, agitación = 300 rpm, pH \approx 8.5-8.7.

Tabla 28. Parámetros cinéticos obtenidos para un modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden		
T (°C)	k (min ⁻¹)	R ²	T (°C)	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
25	0.1926 ± 0.0063	0.9866	25	0.0691 ± 0.0082	0.8801
35	0.4809 ± 0.0139	0.9946	35	0.0982 ± 0.0188	0.6613
45	0.7209 ± 0.0296	0.9921	45	0.0809 ± 0.0234	0.4782

El valor de la constante de velocidad de la reacción aumentó 2.5 y 3.8 veces cuando la temperatura del sistema pasó de 25 a 35 y 45 °C, respectivamente. Lo anterior se asocia a la dependencia exponencial de las constantes cinéticas aparentes con la temperatura de reacción, como lo establece la ley de Arrhenius [19]. El incremento en la temperatura de reacción de 25 a 45 °C condujo a un aumento en la decoloración, pasando del 87.6 al 98.2% a los 10 minutos de reacción. Además, el tiempo requerido para la decoloración de rojo allura

fue notoriamente más corto a temperaturas altas, puesto que un aumento de la temperatura mejora la tasa de generación de radicales $\bullet\text{OH}$, favoreciendo la decoloración del contaminante [20].

A partir de los valores de la constante de reacción aparente de primer orden (k) en función de la temperatura, se realizó la gráfica de Arrhenius (Figura 26).

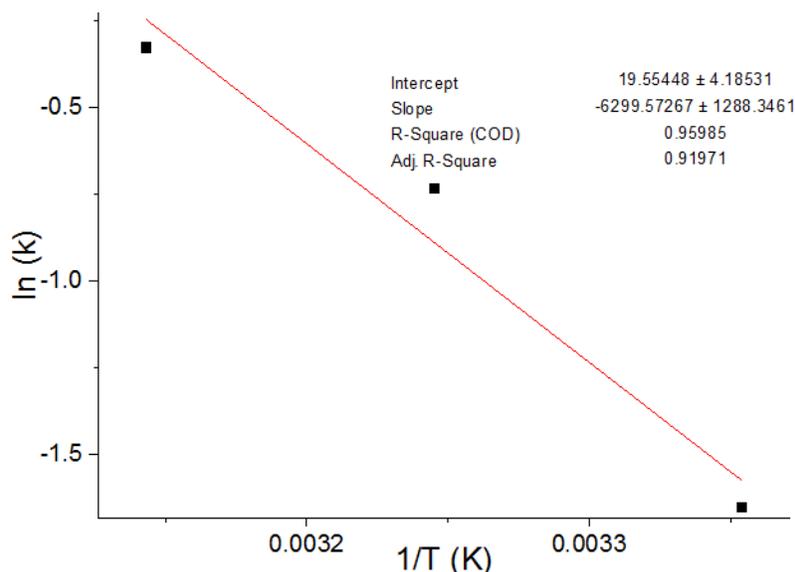


Figura 26. Ley de Arrhenius para la constante de reacción aparente de primer orden. Condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00 \text{ mM}$, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45 \mu\text{M}$, [Rojo allura] = 49.47 mg/L, agitación = 300 rpm, $\text{pH} \approx 8.5\text{-}8.7$.

Los parámetros de activación calculados para la decoloración de rojo allura se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29. Parámetros de activación de la decoloración de rojo allura.

T (K)	k (min ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
298.15	0.1926 ± 0.0063	
308.15	0.4809 ± 0.0139	52.375
318.15	0.7209 ± 0.0296	

Condiciones: [Colorante] = 49.47 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.53 \text{ mM}$, $[\text{NaHCO}_3] = 2.00 \text{ mM}$, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45 \mu\text{M}$, [Rojo allura] = 49.47 mg/L, agitación = 300 rpm, $\text{pH} \approx 8.5\text{-}8.7$.

El valor de la energía de activación aparente calculado a partir de la regresión de la Ley de Arrhenius ilustrado en la Figura 26 fue de 52.375 kJ/mol y se encuentra en el rango de los valores para la energía de activación para la degradación de colorantes con el sistema Fenton, que es entre 50 kJ/mol y 250 kJ/mol [21].

3.3 Adsorción de cobalto

Los iones cobalto (Co^{2+}) utilizados como catalizador del sistema BAP deben ser removidos después de la oxidación del colorante, puesto que estos iones metálicos son tóxicos para los ecosistemas acuáticos [11].

Es importante mencionar que el cobalto no debería estar presente en el agua [22-25] y aunque la dosis óptima requerida en el sistema Co^{2+} -BAP para decolorar el rojo allura en solución acuosa es muy baja ($8.45 \mu\text{M} \approx 0.5 \text{ mg/L}$), se hace necesario implementar un sistema de tratamiento para su remoción. La Resolución 0631 de 2015 establece que en la fabricación de productos textiles, sustancias químicas, pinturas, barnices y revestimientos, el valor máximo permisible de cobalto es de 0.5 mg/L [26]. Con el fin de remover el cobalto después del proceso de oxidación del colorante, se realizaron ensayos preliminares de adsorción (ver Tabla 21) para establecer las variables del proceso que favorecen la remoción de estos iones.

Considerando que los iones cobalto (Co^{2+}) pueden interactuar con los iones bicarbonato (HCO_3^-), en la Figura 27 se muestra la distribución de las especies en función del pH de la solución. Cuando la solución acuosa contiene $8.45 \mu\text{M}$ de Co^{2+} y 2.00 mM de NaHCO_3 , la especie predominante en el rango de pH de 1 a 6 es el Co^{2+} , mientras que a valores de pH mayores a 6, las especies que predominan son CoHCO_3^+ , $\text{CoCO}_3(\text{s})$ y $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$. A las condiciones de reacción del sistema Co^{2+} -BAP donde el pH varía entre 8.5 -8.7, el $\text{CoCO}_3(\text{s})$ no precipita, puesto que la constante de producto de solubilidad (K_{ps}) es muy baja, así como la concentración de Co^{2+} . A pH entre 5 y 7, se puede formar el complejo CoHCO_3^+ [27].

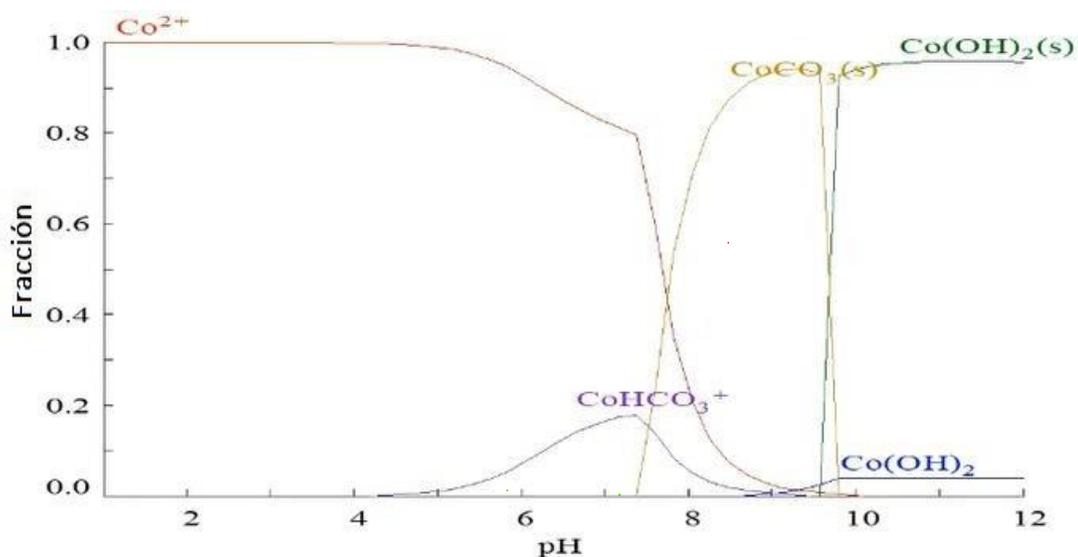


Figura 27. Diagrama de especies de cobalto a concentración de $8.45 \mu\text{M}$ de Co^{2+} y 2.00 mM de NaHCO_3 .

El pH de la solución es una variable a considerar en los ensayos de adsorción de metales pesados, debido a la influencia que este tiene en la disociación de los metales, la formación de complejos y en la carga superficial del adsorbente [28]. El efecto del pH sobre la remoción de Co^{2+} se muestra en la Figura 28, donde se aprecia que al incrementar el pH de 6 a 7, la remoción del cobalto aumenta del 22.34 ± 0.45 al $56.74 \pm 0.68\%$, en tanto que a pH entre 7.0 y 8.5, la remoción se mantiene constante en $\approx 56.54 \pm 0.59\%$.

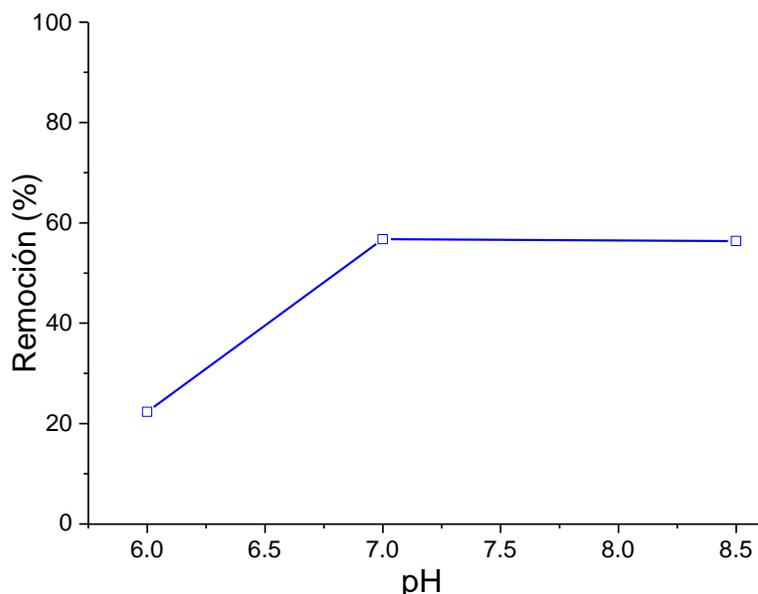


Figura 28. Efecto del pH en la remoción de Co^{2+} en solución acuosa a 25 °C.

Condiciones de adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45 \mu\text{M}$, $[\text{NaHCO}_3] = 2 \text{ mM}$, masa de adsorbente = 50 mg de Bent-Na, agitación = 300 rpm, tiempo de contacto = 1 h, ajuste de pH con HCl 0.5 M.

A pH de 7.0, las especies que se intercambiaron con los cationes de Na^+ presentes en el espacio interlaminar de arcilla Bent-Na fueron Co^{2+} y CoHCO_3^+ , donde el Co^{2+} es la especie que se encuentra en mayor proporción. Es importante aclarar que 2 iones de Na^+ se intercambian por un catión de Co^{2+} , mientras que la especie CoHCO_3^+ es intercambiada por un ion de Na^+ , esto con el fin de mantener la electroneutralidad en la arcilla [29].

El efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Co^{2+} usando Bent-Na se muestra en la Figura 29.

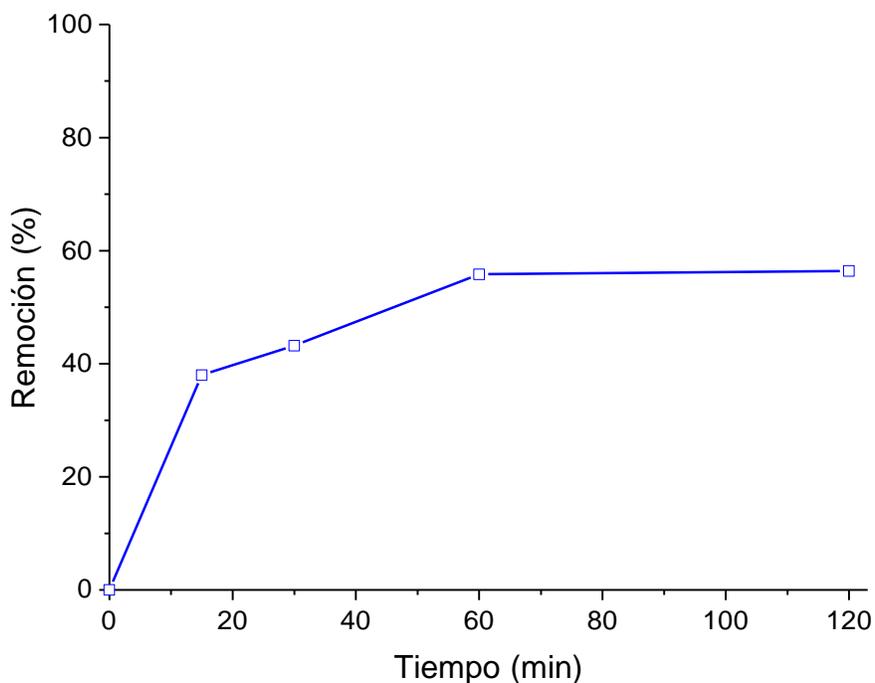


Figura 29. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Co^{2+} en solución acuosa a 25°C . Condiciones de adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, $[\text{Co}^{2+}] = 8.45 \mu\text{M}$, $[\text{NaHCO}_3] = 2 \text{ mM}$, masa de adsorbente = 50 mg de Bent-Na, agitación = 300 rpm, $\text{pH} = 8.5$.

La remoción de cobalto a los 15 min de tiempo de contacto es alta ($42.01 \pm 0.9\%$), entre los 30 y 60 min aumenta ligeramente, del 43.02 ± 0.12 al $55.81 \pm 0.08\%$, y entre 60 y 120 min se estabiliza en remociones del 55.81 ± 0.02 y $56.54 \pm 0.59\%$, respectivamente. Por tanto, un tiempo de contacto de 120 min garantiza condiciones de equilibrio para la adsorción de Co^{2+} usando Bent-Na como material adsorbente.

En la **Figura 29** se aprecian tres zonas de adsorción, como lo estableció *Mnasri-Ghnimi et al. (2019) [27]*. En la zona rápida (0-15 min), los sitios de la Bent-Na están libres y el intercambio de los cationes se ve favorecido; en la zona lenta (15-60 min) la adsorción de los iones se hace de forma pausada y puede ocurrir repulsión entre los iones adsorbidos y los iones en solución; y finalmente en la zona de equilibrio (60-120), la adsorción de iones cobalto se estabiliza.

Para evaluar la potencialidad de la Bent-Na en la remoción de Co^{2+} se realizó un ensayo de oxidación de rojo allura con el sistema Co^{2+} -BAP, y la concentración inicial de cobalto se fijó en 10 mg/L (**Tabla 29**). Después de la oxidación de colorante se realizaron ensayos sucesivos de adsorción, tal como se muestra en la **Fig. 30**.

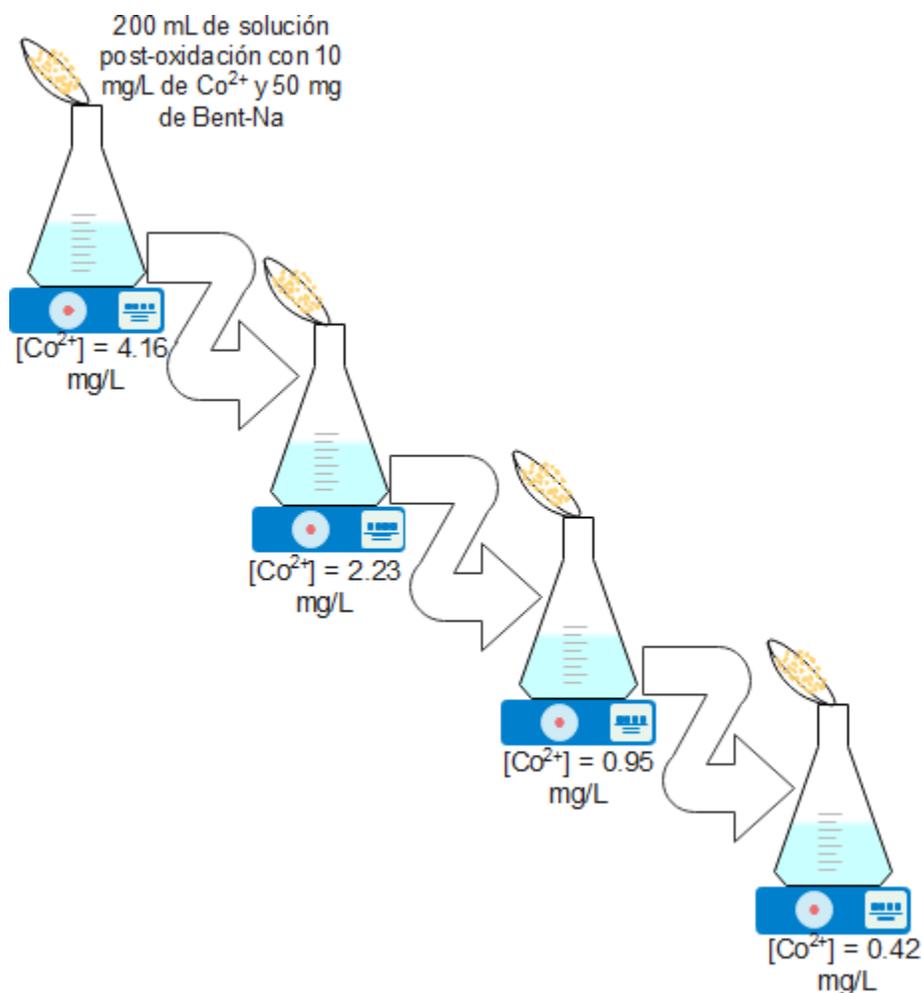


Figura 30. Esquema para adsorciones consecutivas para la remoción de iones Co^{2+} . Condiciones de adsorción: Volumen de solución post oxidación = 200 mL, [Co^{2+}] = 10 mg/L, [NaHCO_3] = 2.00 mM, masa de adsorbente = 50 mg de Bent-Na, agitación = 300 rpm, pH = 8.5, tiempo de contacto = 120 min.

En resumen, se pueden realizar 4 adsorciones consecutivas para reducir la concentración de Co^{2+} y cumplir con el valor máximo permisible por la Resolución 0631 de 2015, que es de 0.5 mg/L de Co^{2+} [26].

No se realizaron ensayos de adsorción con concentraciones mayores de cobalto, debido a la formación del ion hexaacuocobalto II, ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), el cual tiene una coloración rosada que afecta la cuantificación del colorante. Además, el ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ puede reaccionar con el H_2O_2 , generando oxígeno (burbujeo) y un precipitado oscuro de color chocolate – descrito como óxido de cobalto (III) [30].

3.4 Ensayos de oxidación en una muestra real

Las pruebas de oxidación fueron realizadas con una muestra puntual, proveniente del lavado de equipos en una industria de alimentos de la ciudad de Manizales, la cual se mantiene en confidencialidad (Ver Fig. 31.a). La empresa garantizó la presencia del colorante rojo allura en la muestra suministrada, y otros componentes como pectina y azúcar. El pH inicial de la muestra fue de 8.21.

Como la muestra de agua real presentaba turbidez, no fue posible cuantificar la concentración inicial del colorante con la curva de calibración absorbancia-concentración. Inicialmente, la muestra fue filtrada en un equipo de filtración al vacío (Ver Fig. 31.b) y se logró la eliminación de los sólidos suspendidos y colorante asociado a este material. Posteriormente, la muestra filtrada fue centrifugada a 5500 rpm durante 15 min en una centrifuga 004 Special (Indulab, Colombia), para garantizar la remoción de sólidos coloidales (Ver Fig. 31.c).

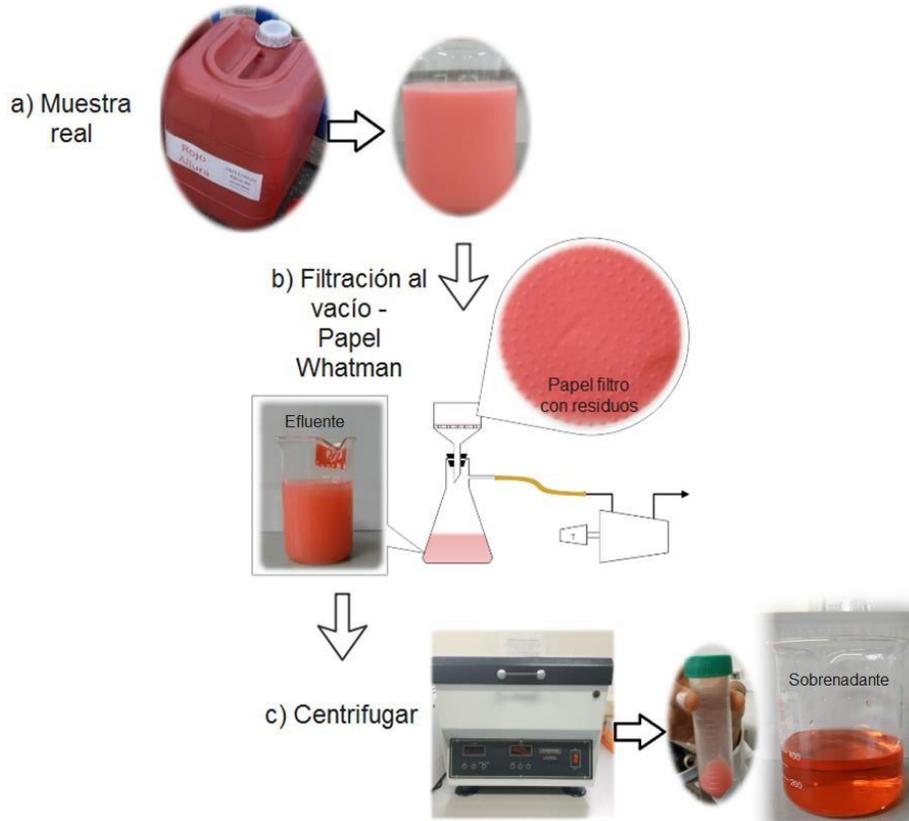


Figura 31. Acondicionamiento de la muestra real proveniente de la industria de alimentos de la ciudad de Manizales, Colombia.

El espectro de adsorción de la muestra de agua real después de la filtración y centrifugación se presenta en la Figura 32. La concentración de rojo allura en esta muestra fue determinada a partir de la curva de calibración absorbancia vs concentración y se obtuvo un valor de 16.73 mg/L; en tanto que la concentración de carbono orgánico total [31] fue de

6156±0.17 mg/L de COT, indicando que elevado contenido de materia orgánica. De acuerdo con la fórmula molecular del colorante y la concentración establecida en la muestra, la contribución del COT asociada al colorante equivale a 7.33 mg/L de COT, y los restantes 6148.66 mg/L de COT corresponden a carbono aportado por otros componentes en la muestra como pectina, suero láctico y azúcar, entre otros.

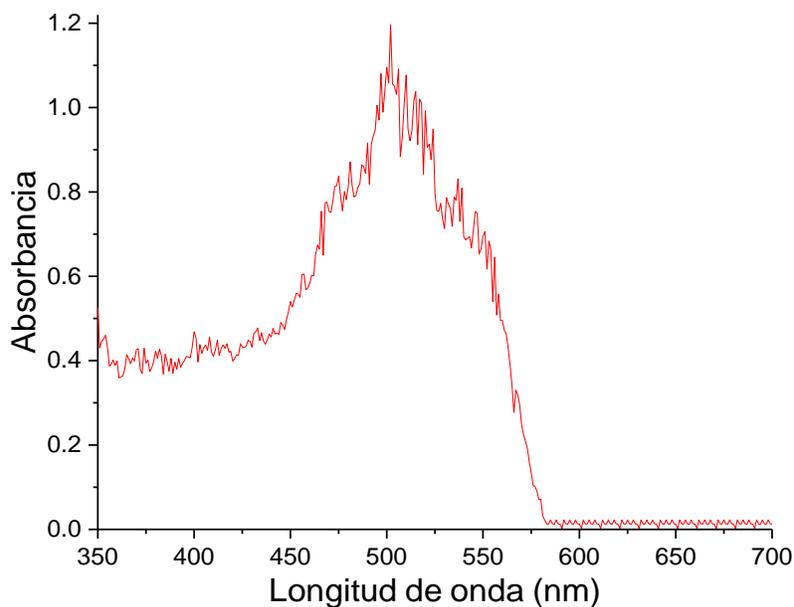


Figura 32. Espectro de adsorción muestra real.

Debido a que la muestra real presentaba un elevado contenido de materia orgánica y baja concentración de colorante, para las pruebas de oxidación se emplearon concentraciones de peróxido de hidrógeno, bicarbonato de sodio y cobalto en solución equivalentes a tres veces las obtenidas en la optimización del diseño experimental, es decir: $[H_2O_2] = 13.59$ mM, $[NaHCO_3] = 6.00$ mM y $[Co^{2+}] = 25.35$ μ M.

En la Fig. 33 se presenta el seguimiento de la reacción de decoloración de la muestra real realizada bajo las condiciones establecidas. Al realizar estos ensayos, se obtuvo una decoloración del $96.41 \pm 0.34\%$ y remociones de nitrógeno total y de carbono orgánico total del $17.23 \pm 0.12\%$ y $6.42 \pm 0.21\%$, respectivamente. En general, se logró una elevada decoloración de la muestra, y bajas remociones de NT y COT.

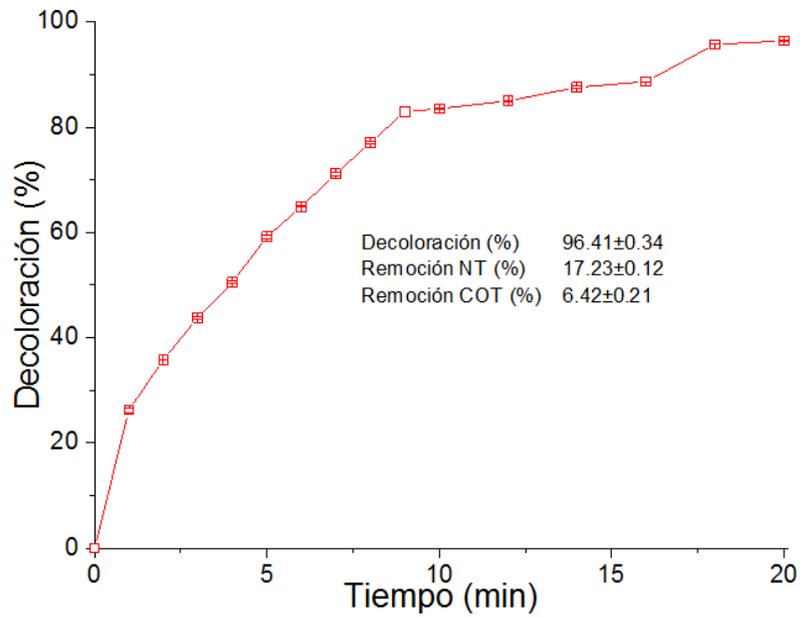


Figura 33. Seguimiento del espectro de absorción UV-VIS de la muestra real bajo las siguientes condiciones: $[H_2O_2] = 13.59 \text{ mM}$, $[NaHCO_3] = 6.00 \text{ mM}$, $[Co^{2+}] = 25.35 \text{ }\mu\text{M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación = 300 rpm.

En la Figura 34 se muestran las fotografías de la muestra real antes (a) y después (b) de someterlas a las condiciones óptimas para la decoloración de rojo allura en solución acuosa usando el sistema Co^{2+} -BAP establecidas previamente.

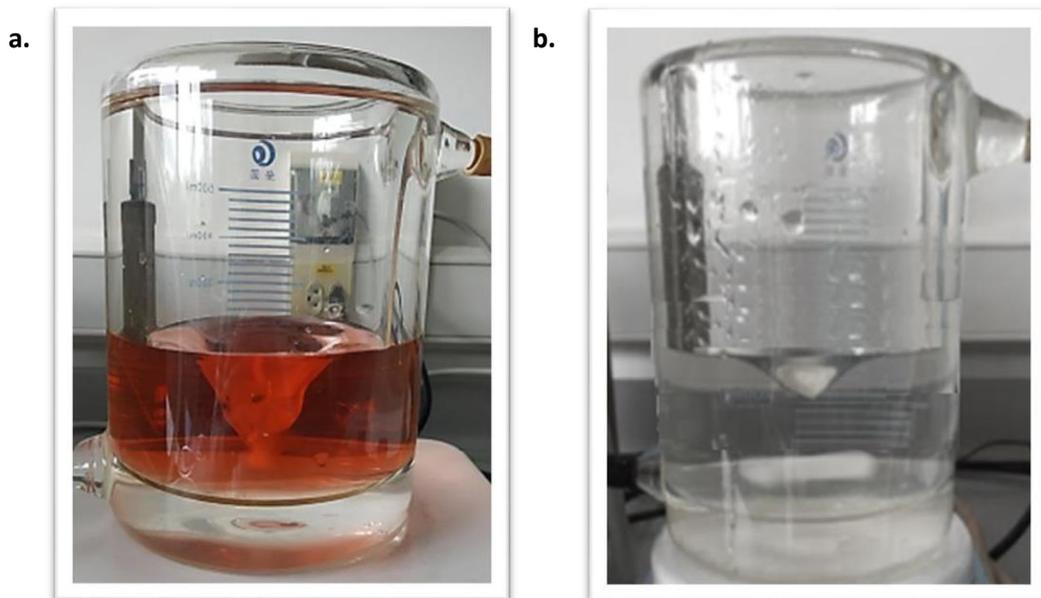


Figura 34. Muestra real (a) antes y (b) después de la decoloración usando el sistema Co^{2+} -BAP.

3.5 Conclusiones

- El sistema Co^{2+} - NaHCO_3 - H_2O_2 fue aplicado exitosamente para la degradación de colorante rojo allura en solución acuosa bajo condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica). El efecto de las concentraciones H_2O_2 , NaHCO_3 , Co^{2+} y colorante se estudió empleando la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en un diseño compuesto central (DCC), encontrándose que los datos experimentales de decoloración y remoción de nitrógeno total se ajustan adecuadamente a un modelo de regresión cuadrático o de segundo orden.
- De acuerdo a los resultados del ANOVA, la decoloración catalítica del rojo allura se vio afectada por los cambios en las concentraciones del catalizador (Co^{2+}), H_2O_2 y colorante; mientras que, en la remoción de nitrógeno total, los cambios en las concentraciones de colorante, H_2O_2 y NaHCO_3 tuvieron un efecto significativo. La decoloración máxima se obtuvo cuando en el sistema de reacción se emplearon concentraciones altas de cobalto (6.4 - 10 μM de Co^{2+}) y de colorante (30 - 50 mg/L de rojo allura) y bajas concentraciones de NaHCO_3 (1.9 - 6.4 mM) y H_2O_2 (1.3 - 4.8 mM). Las mayores remociones de nitrógeno total se obtuvieron en las reacciones que emplearon altas concentraciones de H_2O_2 (5.3 - 6.0 mM) y colorante (47 - 50 mg/L) y baja concentración de NaHCO_3 (2.0 - 3.4 mM).
- Los resultados obtenidos en la validación de los modelos para decoloración y remoción de nitrógeno total en la degradación del rojo allura con el sistema Co^{2+} - NaHCO_3 - H_2O_2 , presentaron errores máximos con respecto a los datos experimentales del 5.89% y 7.42%, respectivamente.
- Mediante optimización multiobjetivo de las dos variables de respuesta se obtuvo una decoloración del $95.53 \pm 0.81\%$ y remoción de nitrógeno total del $52.97 \pm 0.29\%$, bajo las siguientes condiciones de reacción: 49.47 mg/L de rojo allura, 4.53 mM de H_2O_2 , 2.00 mM de NaHCO_3 y 8.45 μM de Co^{2+} . La cantidad de H_2O_2 empleada para oxidar el colorante corresponde a 0.97 veces la dosis estequiométrica requerida para la oxidación completa del rojo allura (1 mol de colorante requiere 47 mol de H_2O_2), por tanto, este sistema de oxidación es muy eficiente en cuanto al consumo del agente oxidante. Una ventaja adicional de este proceso de oxidación es que la concentración óptima de catalizador en solución (Co^{2+}) es muy baja (8.45 μM equivale a 0.498 mg/L) y cumple con el límite máximo permisible de este metal en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público establecido en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

- Una ventaja del uso del bicarbonato de sodio como activador del peróxido de hidrógeno, es que el NaHCO_3 es un reactivo económico, de baja toxicidad, que en solución forma un sistema buffer, permitiendo realizar la reacción de oxidación catalítica tipo Fenton con Co^{2+} bajo condiciones básicas ($\text{pH} \approx 8.5 - 8.7$).
- De los blancos de reacción realizados para la degradación del rojo allura se encontró que la reacción de oxidación requiere de los tres reactivos, H_2O_2 , NaHCO_3 y Co^{2+} , y la ausencia de uno de ellos no permite la generación de las especies reactivas de oxígeno, responsables de la oxidación del colorante. Aunque los iones de bicarbonato pueden ser usados para activar el H_2O_2 y generar especies activas de oxígeno, en los ensayos realizados se encontró que estos dos reactivos no logran la decoloración de la muestra y se requiere del catalizador (Co^{2+}).
- El radical hidroxilo fue la especie reactiva principal que se generó en el sistema Co^{2+} -BAP, puesto que al adicionar el secuestrador de este radical (ácido ascórbico), la decoloración del rojo allura disminuyó notablemente ($17.94 \pm 0.21\%$), por tanto, la degradación del colorante fue muy baja.
- La evolución de la concentración de colorante normalizado (C_t/C_0) en función de la temperatura (25, 35 y 45 °C) se ajustó muy bien al modelo cinético de pseudo primer orden. El valor de la constante de velocidad de decoloración aumentó 2.5 y 3.8 veces cuando la temperatura del sistema pasó de 25 a 35 y 45 °C, respectivamente. Lo anterior se asocia a la dependencia exponencial de las constantes cinéticas aparentes con la temperatura de reacción, como lo establece la ley de Arrhenius.
- Bajo las condiciones óptimas obtenidas para la degradación de rojo allura con el sistema Co^{2+} -BAP, es posible remover los iones de cobalto de la solución post-oxidación empleando bentonita sódica como material adsorbente. La Bent-Na logró una remoción promedio de Co^{2+} del $56.54 \pm 0.59\%$. Este material tiene como ventaja que es natural, abundante y de bajo costo.
- Los ensayos de degradación del colorante presente en una muestra de agua real proveniente del lavado de equipos en una industria alimentaria local, demostraron que el sistema Co^{2+} -BAP tiene potencialidad para ser aplicado en la remoción de color (decoloración > 96%). Considerando que el agua real tratada es una muestra compleja, con elevado contenido de materia orgánica (COT inicial después de filtración y centrifugación de $6,156 \pm 0.17$ mg/L), el sistema de oxidación podría ser utilizado como

un tratamiento primario, puesto que las remociones de nitrógeno total y COT fueron del $17.23 \pm 0.12\%$ y $6.42 \pm 0.21\%$, respectivamente.

3.6 Recomendaciones

- Durante el proceso de oxidación del rojo allura en solución con el sistema Co^{2+} -BAP se presentó decoloración, remoción de nitrógeno total y carbono orgánico total, lo cual indica que ocurrió degradación del colorante. Se recomienda realizar estudios sobre identificación y cuantificación de los intermediarios y subproductos que se generaron en la reacción (mediante métodos cromatográficos), esto con el fin de establecer una posible ruta de reacción.
- Para los ensayos de adsorción de iones cobalto post-oxidación se empleó Bent-Na en polvo y una vez finalizado el tiempo de contacto entre el adsorbente-adsorbato se debía separar el adsorbente mediante filtración (membrana de $0.45 \mu\text{m}$). Se sugiere encapsular la Bent-Na en una matriz de alginato y evaluar la remoción iones Co^{2+} , de manera que el proceso elimine la etapa de filtración.
- Considerando los resultados obtenidos en esta investigación y la potencial aplicación del sistema Co^{2+} -BAP para la degradación de colorantes, se recomienda evaluar los costos del proceso, con el fin de analizar la viabilidad de esta tecnología de oxidación avanzada.
- Debido a que la muestra real contenía elevada concentración de materia orgánica, se sugiere realizar pruebas de DBO y DQO antes y después del tratamiento, con el fin de verificar que la aplicación del sistema Co^{2+} -BAP mejora la biodegradabilidad de la muestra.

3.7 Referencias

1. Bevziuk, K.; Chebotarev, A.; Snigur, D.; Bazel, Y.; Fizer, M.; Sidey, V. (2017). Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of allura red AC and ponceau 4R. *Journal of Molecular Structure*, 1144: p. 216-224.
2. Miller, J. N.; Miller, J. C. (2002). *Métodos de calibración en análisis instrumental regresión y correlación*. In: Estadística y Quimiometría para Química Analítica, Ed. Pearson Educación, S.A: Madrid - España. p. 286.
3. Karimifard, S.; Alavi Moghaddam, M. R. (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, 640-641: p. 772-797.
4. Amini, M.; Younesi, H.; Bahramifar, N.; Lorestani, A. A.; Ghorbani, F.; Daneshi, A.; Sharifzadeh, M. (2008). Application of response surface methodology for

- optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): p. 694-702.
5. Martinez, C. (1987). *Estadística - Apuntes y 614 problemas resueltos*, Gráficas Modernas: Bogotá, D. C. - Colombia. p. 713.
 6. Martínez Ortega, R. M.; Tuya Pendás, L. C.; Martínez Ortega, M.; Pérez Abreu, A.; Cánovas, A. M. (2009). El coeficiente de correlación de los rangos de Spearman caracterización. *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, 8: p. 1-19.
 7. Walpole, R.; Myers, R.; Myers, S.; Ye, K. (2007). *Probabilidad & Estadística para Ingeniería y Ciencias*. Octava ed, Pearson Educación: Ciudad Juárez - México. 816.
 8. Winer, B. J. (1991). *Statistical Principles in Experimental Design*. 3 ed, McGraw-Hill: Nueva York - EEUU. p. 1057.
 9. Redlich, O.; Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry A*, 63: p. 1024-1026.
 10. Li, X.; Xiong, Z.; Ruan, X.; Xia, D.; Zeng, Q.; Xu, A. (2012). Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates. *Applied Catalysis A: General*, 411-412: p. 24-30.
 11. Zhou, L.; Song, W.; Chen, Z.; Yin, G. (2013). Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science & Technology*, 47(8): p. 3833-3839.
 12. Kan, H.; Soklun, H.; Yang, Z.; Wu, R.; Shen, J.; Qu, G.; Wang, T. (2020). Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 232: p. ID 115974.
 13. Bokare, A.; Chikate, R.; Rode, C.; Paknikar, K. (2007). Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation. *Environmental Science & Technology*, 41: p. 7437-7444.
 14. Shu-Xuan Liang; Li-Xia Zhao; Bo-Tao Zhang; Lin, J.-M. (2008). Experimental studies on the chemiluminescence reaction mechanism of carbonate/bicarbonate and hydrogen peroxide in the presence of cobalt(II). *Journal of Physical Chemistry A*, 112: p. 618-623.
 15. Jawad, A.; Li, Y.; Lu, X.; Chen, Z.; Liu, W.; Yin, G. (2015). Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 289: p. 165-173.
 16. Abou-Gamra, Z. M. (2014). Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of amaranth red dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 04(03): p. 285-291.

17. Catrinescua, C.; Teodosiua, C.; Macoveanua, M.; Miehe-Brendle, J.; Dred, R. L. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research*, 37: p. 1154 - 1160.
18. Santana, C. S.; Nicodemos Ramos, M. D.; Vieira Velloso, C. C.; Aguiar, A. (2019). Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(9): p. 1-16.
19. Ramirez, J. H.; Costa, C. A.; Madeira, L. M.; Mata, G.; Vicente, M. A.; Rojas-Cervantes, M. L.; López-Peinado, A. J.; Martín-Aranda, R. M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(1-2): p. 44-56.
20. Sun, S. P.; Li, C. J.; Sun, J. H.; Shi, S. H.; Fan, M. H.; Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): p. 1052-1057.
21. Chen, J.; Zhu, L. (2007). Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today*, 126(3-4): p. 463-470.
22. Kim, J.; Gibb, H.; Howe, P. (2006). *Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds*, World Health Organization (Ed.): Milán - Suiza. p. 93
23. Monnot, A. D.; Kovochich, M.; Bandara, S. B.; Wilsey, J. T.; Christian, W. V.; Eichenbaum, G.; Perkins, L. E. L.; Hasgall, P.; Taneja, M.; Connor, K.; Sague, J.; Nasser-Aghbosh, B.; Marcello, S.; Vreeke, M.; Katz, L. B.; Reverdy, E. E.; Thelen, H.; Unice, K. (2021). A hazard evaluation of the reproductive/developmental toxicity of cobalt in medical devices. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 123: p. ID 104932.
24. Sun, Z.; Gong, C.; Ren, J.; Zhang, X.; Wang, G.; Liu, Y.; Ren, Y.; Zhao, Y.; Yu, Q.; Wang, Y.; Hou, J. (2020). Toxicity of nickel and cobalt in Japanese flounder. *Environmental Pollution*, 263(Pt B): p. ID 114516.
25. Garcia, M. D.; Hur, M.; Chen, J. J.; Bhatti, M. T. (2020). Cobalt toxic optic neuropathy and retinopathy: Case report and review of the literature. *American Journal of Ophthalmology Case Reports*, 17: p. ID 100606.
26. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 0631 de 2015. Por el cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público*. Bogotá D.C. p. 62.
27. Mnasri-Ghnimi, S.; Frini-Srasra, N. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science*, 179: p. ID 105151.

28. Ismadji, S.; Soetaredjo, F. E.; Ayucitra, A. (2015). *Natural clay minerals as environmental cleaning agents*. In: Clay Materials for Environmental Remediation, Springer International Publishing: Milán - Suiza. p. 5-37.
29. Bergaya, F.; Lagaly, G. (2006). *Chapter 1 General introduction: clays, clay minerals, and clay science*. In: Developments in Clay Science, Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. (Eds.), Elsevier: Milán - Suiza. p. 1-18.
30. Clark, J. *Cobalt*. 2003 [cited 27/07/2021]; Available from: <https://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/cobalt.html>.
31. Fogler, H. S. (2001). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall: Nueva Jersey - EEUU. p. 1004.