OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PEROXIDACIÓN CATALITICA EN FASE HÚMEDA DEL NARANJA DE METILO E IDENTIFICACIÓN DE SUS PRINCIPALES SUBPRODUCTOS DE OXIDACIÓN

VIVIANA NATALY AGUILAR ORDOÑEZ

UNIVERSIDAD DE NARIÑO FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES PROGRAMA DE QUÍMICA SAN JUAN DE PASTO 2015

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PEROXIDACIÓN CATALITICA EN FASE HÚMEDA DEL NARANJA DE METILO E IDENTIFICACIÓN DE SUS PRINCIPALES SUBPRODUCTOS DE OXIDACIÓN

VIVIANA NATALY AGUILAR ORDOÑEZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

Director

Luis Alejandro Galeano Doctor en Reactividad y Tecnología Química

UNIVERSIDAD DE NARIÑO FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES DEPARTAMENTO DE QUÍMICA SAN JUAN DE PASTO 2015 Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de sus autores.

Artículo 1º del Acuerdo No. 324 de octubre 11 de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

SONIA XIMENA DELGADO

Jurado

CESAR MUJICA

Jurado

San Juan de Pasto, Diciembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

A la empresa de obras sanitarias EMPOPASTO S.A. E.S.P. por el apoyo financiero y logístico para el desarrollo de esta investigación

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, principalmente al profesor Luis Alejandro Galeano por sus aportes y valiosa colaboración brindada en el desarrollo de esta investigación.

A la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, especialmente al Laboratorio de Cromatografía. A David Arturo y Juan Pablo Jiménez por el tiempo, la paciencia y la colaboración brindada.

A los profesores Ximena Delgado y Cesar Mujica por su tiempo y colaboración en la evaluación de este trabajo.

A la Universidad de Nariño, al Departamento de Química y a todas las personas que de una u otra forma han contribuido a mi formación académica.

A mi familia, a mis padres, mis hermanos y sobrinos, especialmente a mi hermana Adriana por todo el cariño, el apoyo, comprensión durante todo este proceso.

A mis compañeros de vida, a Fernanda, Iván Darío, Oscar, David, Nataly, Carolina, Paula, Juan David, y a todos mis compañero del GIMFC.

DEDICATORIA

A mi madre Elisa Ordoñez, por todo ese amor que desborda y por impulsarme y motivarme día a día a cumplir mis sueños, y a mi padre Pablo Aguilar por toda la paciencia y comprensión, los amo inmensamente.

A mis hermanos Wilson, Adriana y Lorena por todas las enseñanzas y a mis sobrinos Juan David, Nicolás y Lía por darme una sonrisa cada día e iluminar mi vida.

A toda mi familia, a mis tíos Alfredo, Nelly y Ruca por ser unos segundos padres para mí, a Esteban un segundo hermano, por cuidarme y protegerme.

Y a todos mis amigos por las locuras y los momentos vividos.

Esto es por ustedes

Viviana

RESUMEN

Este trabajo se centró en el estudio de los principales parámetros de operación de la peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) del naranja de metilo (NM) con miras a establecer los valores óptimos bajo los cuales se obtiene la máxima eliminación del colorante a cambio del menor consumo posible de peróxido de hidrógeno. De igual manera, se identificaron los principales intermediarios generados durante la reacción. Inicialmente se prepararon y caracterizaron cuatro catalizadores a partir de una bentonita modificada con Al/Fe (RAM: 2,0 %), Al/Fe (RAM: 5,0 %), AI/Fe-Cu (RAM: 5,0 %) o AI/Cu (RAM: 5,0 %) con diferentes cantidades incorporadas de los metales y se evaluó su actividad catalítica. En base a características fisicoquímicas (espectroscopía de absorción atómica EAA y capacidad de intercambio catiónico CIC), y a ensayos catalíticos preliminares, se seleccionó el sólido con las propiedades más promisorias; con este catalizador se ejecutó un diseño experimental para analizar el grado de incidencia de los factores evaluados (pH, concentración de peróxido de hidrógeno, cantidad de catalizador y concentración del naranja de metilo) sobre la decolorización del NM, como molécula contaminante modelo, encontrando los valores óptimos de estos parámetros con los que se logra un máximo de eliminación del colorante con un mínimo consumo del agente oxidante (principal gasto del proceso), aplicando el algoritmo de las superficies de respuesta y el análisis multivariado. Por último, mediante técnicas cromatográficas (HPLC-DAD y GC/MS), se identificaron siete compuestos como principales intermediarios de la reacción PCFH actuando sobre NM. Aun cuando se trata de compuestos refractarios a la oxidación, presentan una toxicidad mucho menor respecto a la del colorante de partida.

Palabras clave: Naranja de metilo; peroxidación catalítica en fase húmeda; optimización por superficies de respuesta; intermediarios de oxidación.

ABSTRACT

This work focused on the study of the main operating parameters of the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of methyl orange (MO) in order to find out the optimal values for which maximum removal of dye is obtained with lower hydrogen peroxide consumption. Together main intermediates and byproducts of reaction were identified. First of all, there were prepared and characterized four catalysts from a bentonite modified with AI/Fe, AI/Fe/Cu or AI/Cu with different amounts of metal inserted in order to assess the catalytic activity of the so-prepared solids. The materials were characterized by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), cation exchange capacity (CEC) and preliminary experiments were performed to choose the most promising catalyst. In the presence of such a solid, one experimental design was performed to determine the effect of the main experimental factors (pH, peroxide concentration, amount of catalyst and concentration of methyl orange) on the removal of the dye, allowing us to reach the optimal parameters of reaction for which maximum removal can be achieved with a minimum consumption of peroxide. Seven intermediates of reaction were identified by HPLC-DAD and GC/MS along the CWPO decoulorization of MO with lower refractory nature and toxicity than the starting contaminant.

Keywords: Methyl orange; catalytic wet peroxide oxidation; response surface methodology; oxidation intermediates.

TABLA DE CONTENIDO

INTRO	DUCCIÓN	18
1. OE	BJETIVOS	20
1.1.	Objetivo General	20
1.2.	Objetivos Específicos	20
2. ES	STADO DEL ARTE	21
2.1.	Pilarización de arcillas con el sistema mixto Al/M (M = Fe, Cu, Fe+Cu)	21
2.2.	Compuestos biorefractarios	24
2.2	2.1. Compuestos azoderivados	25
2.2	2.2. Naranja de metilo	26
2.3.	Procesos de oxidación avanzada POAs	27
2.3	3.1. Peroxidación catalítica en fase húmeda	29
2.4.	Principios del diseño experimental	33
2.4	4.1. Tipos de diseño experimental	35
2.4	4.2. Diseños factoriales	37
2.4	4.3. Metodología de superficies de respuesta	39
2.4	4.4. Optimización de los procesos de oxidación avanzada	40
2.5.	Antecedentes	41
3. ME	ETODOLOGÍA	43
3.1.	Preparación de los catalizadores tipo AI/M PILC.	43
3.2.	Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	44

3.2.1. (EAA)	Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica
3.2.2.	Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl44
3.3. Ev	valuación catalítica de los materiales45
3.3.1.	Ensayo catalítico en fase heterogénea45
3.3.2.	Ensayo catalítico con metales activos en fase homogénea47
3.4. Pa	arámetros de respuesta47
3.4.1.	Seguimiento espectofotométrico del NM en el visible47
3.4.2.	Determinación del peróxido remanente [H2O2]rem47
3.5. O superfic	ptimización de los factores de reacción mediante la metodología de ies de respuesta48
3.6. Id	entificación cromatográfica de los intermediarios de oxidación del NM 48
3.6.1.	Análisis por HPLC-DAD48
3.6.2.	Análisis por GC/MS49
4. RESU	JLTADOS Y ANÁLISIS50
4.1. Ca	aracterísticas fisicoquímicas de los catalizadores50
4.2. Pi	opiedades catalíticas de los materiales en la reacción PCFH del NM51
4.2.1.	Desempeño catalítico de los materiales a pH neutro
4.2.2. homo	Comportamiento catalítico de la PCFH con los metales activos en fase génea54
4.3. O	ptimización de los principales factores de reacción55
4.3.1.	Análisis respecto al porcentaje de eliminación de NM56
4.3.2. [H ₂ O ₂	Análisis respecto a la concentración de peróxido remanente] _{rem}
4.3.3.	Optimización simultánea de múltiples respuestas69

4.4.	Caracterización cromatográfica de los intermediarios de oxidación	73
CONCI	LUSIONES	81
RECO	MENDACIONES	83
BIBLIO	GRAFÍA	84
ANEXC	DS	93

LISTA DE TABLAS

Pág.
Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada (POAs) 28
Tabla 2. Intermediarios identificados en la eliminación de NM
Tabla 3. Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de una variedad de compuestos con HO• y O ₃
Tabla 4. Tipos de diseño experimental 37
Tabla 5. Valores de los niveles para el diseño experimental
Tabla 6. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados 50
Tabla 7. Resultados diseño experimental
Tabla 8. Efectos estimados para porcentaje de eliminación NM
Tabla 9. Análisis de Varianza % eliminación NM
Tabla 10. Coeficiente de regresión para % eliminación NM 61
Tabla 11. Valores óptimos para respuesta % eliminación NM 63
Tabla 12. Efectos estimados para respuesta [H ₂ O ₂] _{rem}
Tabla 13. Análisis de varianza para respuesta [H ₂ O ₂] _{rem}
Tabla 14. Coeficientes de regresión para respuesta [H ₂ O ₂] _{rem}
Tabla 15. Valores óptimos para [H ₂ O ₂] _{rem}
Tabla 16. Condiciones optimización simultánea de múltiples respuestas
Tabla 17. Deseabilidad calculada y observada para la optimización de la PCFH del NM
Tabla 18. Valores óptimos de la peroxidación catalítica en fase húmeda del NM en función simultánea del porcentaje de eliminación de NM y $[H_2O_2]_{rem.}$
Tabla 19. Compuestos identificados mediante GC/MS

Tabla 20. Compuestos identificados	por HPLC-DAD	para la	peroxidación	catalítica
en fase húmeda del NM	-		-	

LISTA DE FIGURAS

Pág.
Figura 1. Representación esquemática del proceso de pilarización22
Figura 2. Estructura del polihidroxocatión de Keggin (Al ₁₃)23
Figura 3. Estructura del naranja de metilo27
Figura 4. Posible mecanismo de oxidación del naranja de metilo31
Figura 5. Esquema diseño experimental34
Figura 6. Montaje experimental empleado para los ensayos catalíticos46
Figura 7. Eliminación de NM a pH 7,0. [NM] = 100 mg/L, $[H_2O_2]_0 = 2,470$ mmol/L, [CAT] = 5,0 g/L, temperatura 18,0 ± 2 °C, presión atmosférica 0,71 atm
Figura 8. Concentración de peróxido remanente durante la eliminación de NM a pH 7,0, [NM] = 100 mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 2,470 mmol/L, [CAT] = 5,0 g/L, temperatura 18 ± 2,0 °C, presión atmosférica 0,71 atm54
Figura 9. Eliminación PCFH del NM con los metales activos en fase homogénea. [NM] = 100 mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 2,470 mmol/L, temperatura 18,0 ± 2 °C, presión atmosférica 0,71 atm55
Figura 10. Diagrama de Pareto para el porcentaje de eliminación NM58
Figura 11. Efectos principales para el porcentaje de eliminación de NM59
Figura 12. Efecto del pH sobre el estado de ionización del NM60
Figura 13. Correlación entre datos experimentales y calculados para respuesta porcentaje de eliminación de NM62
Figura 14. Diagramas de superficie para respuesta porcentaje de eliminación de NM
Figura 15. Diagrama de Pareto para respuesta[H ₂ O ₂] _{rem} 66
Figura 16. Correlación entre datos calculados vs observados para respuesta [H ₂ O ₂] _{rem}

- Figura 20. Cromatogramas HPLC/DAD en función del tiempo de reacción (a) 15 min; (b) 4 horas. Condiciones de reacción: pH= 3,7; [NM]₀ = 200mg/L; [CAT] = 0,5 g/L; [H₂O₂]₀ = 10,964 mmol/L......79

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Curvas de calibración para EAA	93
Anexo B. Montaje para determinar la capacidad de intercambio catiónico CIC.	95
Anexo C. Curva de calibración para determinación de naranja de metilo p espectrofotometría en el visible	or 96
Anexo D. Curva de calibración para determinación de peróxido remanente p espectrofotometría en el visible	or 97
Anexo E. Condiciones de análisis HPLC-DAD	98
Anexo F. Condiciones de análisis GC/MS. Comparación espectros n muestras y base de datos	ns 101
Anexo G. Información toxicológica del naranja de metilo e intermediario reacción	os de 105

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANOVA: Análisis de varianza.
- BVC: Bentonita del Valle del Cauca.
- CIC: Capacidad de intercambio catiónico.
- COT: Carbono orgánico total.
- EAA: Espectroscopía de absorción atómica.
- GC/MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- GIMFC: Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis.
- FID: Detector de ionización a la llama.
- HPLC-DAD: Cromatografía líquida de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos.
- MSR: Metodología de superficies de respuesta.
- NTC: Norma Técnica Colombiana.
- NM: Naranja de metilo.
- POAs: Procesos de oxidación avanzada.
- PILCs: Arcillas pilarizadas.
- PCFH: Peroxidación catalítica en fase húmeda.
- RAM: Relación atómica molar.
- RH: Relación de hidrólisis.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha evidenciado una rápida evolución de la investigación dedicada a la protección del medio ambiente, como consecuencia de la especial atención de las autoridades internacionales, sociales, política y legislativa por este asunto, que ha producido en algunos casos la creación de reglamentos muy severos. En las últimas décadas se ha incrementado de manera excesiva el uso de compuestos orgánicos sintéticos complejos, lo que ha llevado a un incremento sustancial en la contaminación de las fuentes de agua, ya que sus desechos son en el mejor de los casos vertidos en sistemas de tratamiento de aguas residuales operados convencionalmente, los cuales generan material sólido o lodos peligrosos.

Entre los contaminantes de mayor impacto negativo sobre el medio ambiente se encuentran los compuestos coloreados y son uno de los problemas más comunes asociados con la industria textil. Cuando el color se fija a una tela, quedan algunos restos de la disolución de teñido, los cuales se liberan dentro de un efluente. Los colorantes azoicos y las antraquinonas son los más empleados. En particular, los compuestos azoicos, caracterizados por el doble enlace nitrógeno-nitrógeno (N=N), representan hasta el 70% de todos los colorantes textiles que se producen, y son los cromóforos más comunes dentro de los colorantes reactivos¹.El naranja de metilo (NM) es un colorante azoderivado ampliamente utilizado, y su alta toxicidad puede provocar grandes riesgos para la salud si es puesto en contacto con agua de consumo. Al ser un compuesto de difícil degradación, se convierte en una molécula modelo ideal para el estudio de procesos de eliminación de sustancias biorefractarias.

En la actualidad la principal preocupación se centra en el desarrollo de nuevos procesos que contribuyan en la descontaminación del agua y en el tratamiento de este tipo de contaminantes coloreados. Algunos de los más promisorios se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas, las cuales transforman las moléculas más refractarias en compuestos biodegradables o, en todo caso, menos tóxicas. Estos se conocen como Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Los procesos de oxidación avanzada utilizan diferentes sistemas de reacción, pero todos se caracterizan por la producción de radicales hidroxilo (HO•).² Dentro de los POAs se encuentra la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH), variante que permite la generación de estos radicales bajo condiciones de presión y

¹ Hao O.J., Kim H., Chiang P.C. Decolorization of wastewater. <u>En:</u> Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (2000). Vol. 30, p. 449 -505. ² Legrini O., Oliveros E., Braun A. Photochemical processes for water treatment. <u>En:</u> Chem. Rev. (1993). Vol. 93, p. 671-698.

temperatura muy suaves (condiciones ambientales) con la ayuda de catalizadores sólidos. También se han denominado como procesos tipo Fenton heterogéneo.

Las arcillas naturales tipo esmectita modificadas con disoluciones policatiónicas mixtas de Al/Fe, han mostrado excelente eficiencia como sólidos activos en la eliminación catalítica de materia orgánica en medio acuoso, mediante esta tecnología.

Utilizar arcillas modificadas para la activación del peróxido en estos procesos de oxidación es una opción de bajo costo en la remoción de materia orgánica en medio acuoso, debido a las características estructurales específicas de estos aluminosilicatos, principalmente relacionadas con sus propiedades texturales, cristalinas y, especialmente, de estabilidad y actividad con la que se pueden fijar los sitios metálicos responsables de la activación del agente oxidante en estas matrices inorgánicas.

La tecnología PCFH presenta como una de sus principales ventajas la baja selectividad de ataque, es decir un alto poder de eliminación de un amplio espectro de sustancias orgánicas, lo que podría permitir eliminar al mismo tiempo materia orgánica, color orgánico e incluso patógenos. Si bien la PCFH con catalizadores tipo AI/Fe PILC ha mostrado alta eficiencia en la eliminación de materia orgánica natural y sintética, hace falta evaluar el efecto simultáneo de los factores que más influyen sobre la eficiencia de la reacción (pH, concentración de agente oxidante, cantidad de catalizador, concentración de sustrato, etc.), con el fin de optimizar su respuesta más apropiada sobre cada efluente particular. Además, es importante evaluar los subproductos que se van generando a lo largo de la reacción ya que para el caso del NM, el seguimiento de la reacción de oxidación se puede evidenciar fácilmente cuando el color desaparece de la disolución, pero esto no es un indicador de que el compuesto orgánico hava sido completamente mineralizado. El problema surge de la necesidad de asegurar que cuando ocurre la destrucción de la molécula coloreada, no se generan compuestos más tóxicos y/o persistentes que la molécula contaminante original. Por lo tanto, es necesario conocer más detalladamente el tipo de compuestos químicos producidos durante el proceso de decoloración.

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo se centró en el estudio de los principales factores experimentales de la PCFH en la eliminación de materia orgánica, representada por el colorante orgánico naranja de metilo (NM) y la identificación de los principales intermediarios de la oxidación del NM empleando como catalizador una arcilla colombiana modificada con pilares mixtos de Al/Fe, Al/Cu o Al/(Fe+Cu).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Optimizar los principales parámetros de reacción de la PCFH del NM catalizada por una AI/M PILC (M = Fe, Cu, o Fe + Cu) para maximizar su degradación catalítica, identificando los principales subproductos de oxidación mediante técnicas cromatográficas.

1.2. Objetivos Específicos

- Preparar un catalizador tipo Al/M- PILC empleando un procedimiento previamente desarrollado en el GIMFC.
- Optimizar los principales parámetros de operación de la reacción PCFH en un reactor semibatch de 500 mL para la eliminación de NM en medio acuoso diluido, empleando herramientas de diseño experimental y superficies de respuesta.
- Identificar los principales subproductos de oxidación de la reacción PCFH del NM, por HPLC/DAD y GC/FID.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Pilarización de arcillas con el sistema mixto Al/M (M = Fe, Cu, Fe+Cu)

Como una clase relativamente nueva de sustratos microporosos, las arcillas pilarizadas intercaladas muestran propiedades interesantes en adsorción y catálisis. Los campos de aplicación de estos sustratos son muy extensos por la posibilidad de intercalar diferentes tipos de pilares que los hacen adecuados para procesos de adsorción específica y catálisis³. La introducción de pilares inorgánicos en las arcillas naturales aumenta su resistencia y estabilidad, incrementa la microporosidad y proporciona una mayor área superficial y accesibilidad a los sitios activos^{4,5}.

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilarizante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio iónico de los cationes originales de la arcilla (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺) por generados oligómeros (cationes organometálicos los compleios 0 polihidroxicationes de Al, Zr, Fe, Cu, Ce o Ti, que por calcinación se transforman en óxidos, formando pilares estables que separan las láminas e impiden su colapso. El aumento en el espaciado basal y la generación de una nueva estructura microporosa son las consecuencias directas del proceso, características que a diferencia de los materiales naturales, se mantienen en rangos más amplios de temperatura⁶ El proceso de pilarización se ilustra en la figura 1.

La intercalación de arcillas usando disoluciones con dos o más cationes ha sido ampliamente estudiada; el principal catión usado para este propósito es el Al³⁺. La adición de pequeñas fracciones molares de un segundo catión se hace para aumentar sus propiedades térmicas, adsorbentes y/o las propiedades catalíticas del producto final. Estas arcillas pilarizadas obtenidas por soluciones de policationes mixtos han sido usadas en varias aplicaciones catalíticas. Los pilares mixtos se obtienen por hidrólisis simultánea de soluciones ácidas conteniendo dos o más cationes metálicos. Algunos materiales estudiados han incluido mezclas Al-

³ Maes N., Vansant E.F. Study of Fe₂O₃ pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. <u>En:</u> Micropor. Mater. (1995). vol. 4, p 43-51.

⁴Bergaoui L., Lambert J.-F., Franck R., Suquet H., Robert J.L. Al-pillared saponites 3. Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural-properties. (1995). <u>En: J. Chem. Soc. Faraday Trans.</u>, vol. 91, p. 2229-2239.

¹ Thomas J. M., Thomas W.J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. (1997). VCH Verlag, Weinheim

⁶ Sterte J., Pocalet G. Preparation Preparation and Properties of Large-Pore Re/Al-Pillared Montmorillonite. A Comparison of Re-Cations. En: Stud Surf. Sci. Catal. (1991). p. 301- 310.

Cu, Al-Ni, Al-Si, Al-Ce, Al- Fe, Al-Cr, Al-Zr^{,7}. Otros metales estudiados en sistemas mixtos han sido: Cu⁸, Ce^{9,10}, Zr¹¹ y Cr¹² entre otros, tanto para reacciones redox como para catálisis ácida.

Figura 1. Representación esquemática del proceso de pilarización



Fuente: Gil A. et al. Catal. Rev. Sci. (2007)¹³

⁷ Pinnavaia T. J. Intercalated clay. <u>En:</u> Cat. Sci. Tec. (1983) vol. 220, p. 365-371.

⁸ Azabou S., Najjar W., Gargoubi A., Ghorbel A., Sayadi S., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewaters contaminants: Part II. Degradation and detoxification of low- molecular mass phenolic compounds in model and a real effluent. En: Appl. Catal. B: Environ. (2007) vol. 77, p. 166–174.

⁹ Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al- Ce- Fe. <u>En:</u> Water Res. (2005). Vol. 39, p. 3891–3899.

 ¹⁰ Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays.<u>En:</u> Appl. Clay Sci. (2003). Vol. 22, p. 303–308.
 ¹¹ Singh V., Sapehiyia V., Kad G.L. Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranylation of

¹¹ Singh V., Sapehiyia V., Kad G.L. Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranylation of different symmetrical 1,n-diols and various alcohols using ZrO₂-pillared clay <u>En:</u> Novel. Catal. Comm. (2004). Vol. 5, p. 463–468.

 ^{468.}
 ¹² Belkhadem F., Clacens J.M., Bengueddach A., Figueras F. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. <u>En:</u> Appl. Catal. A. (2006). Vol. 298, p.188–193.

¹³ Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. <u>En:</u> Catal. Rev. Sci. Eng. (2007). vol 42, p. 145-212.

Como precursores de pilarización se han utilizado disoluciones intercalantes a base de aluminio, preparadas a partir de AlCl₃ e hidrolizadas con una base. En estas disoluciones la especie en mayor proporción es el ión de Keggin^{14,15}. Este polihidroxicatión de Al (ión Keggin) posee una estructura simétrica, constituido por un átomo de Al central en coordinación tetraédrica, rodeado de 12 átomos de Al en coordinación octaédrica. (Figura 2).

Figura 2. Estructura del polihidroxocatión de Keggin (Al₁₃).



Fuente: Galeano L.A. et al. Catal. Rev. (2014). ¹⁶

Arcillas pilarizadas que contienen Fe³⁺ en su estructura, generalmente como un polihidroxicatión, son catalizadores altamente promisorios para ser usados en la reacción PCFH. En este tipo de sólidos, la eficiencia de especies activas incorporadas de Fe es mejorada mediante la modificación del filosilicato inicial a través de disoluciones polihidroxicationicas mixtas de Al/Fe¹⁷.

Multitud de aplicaciones para arcillas pilarizadas con sistemas mixtos de Al con Fe, Cu o ambos han sido documentadas, en la mayoría de los casos catalizando reacciones como el hidrocraqueo del decano, conversión del propeno, oxidación de hidrocarburos clorados, reducción de NO por CO, reducción del isopropanol, alquilación de compuestos aromáticos por cloruro de bencilo, isomerización del 1-buteno, oxidación húmeda con aire y, principalmente, oxidación de fenol y otros contaminantes tóxicos en efluentes acuosos con $H_2O_2^{18,19,20}$. De hecho, las

¹⁴ Pinnavaia T., Tzou M., Landau D., Raythatha R. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. <u>En:</u> J. Mol. Catal. (1984). Vol 27, p. 195 212.

¹⁵ Allouche L., Huguenard C., Taulelle F. 3QMAS of three aluminum polycations: space gropup consistency between NMR and XRD. <u>En:</u> J. Phys. Chem. Solids. (2001). Vol. 62, p. 1525-1531.

¹⁶ Galeano L.A., Vicente M.A., Gil A. Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). <u>En:</u> Catal. Rev. (2014). vol.56, no.3, p. 239-287.

¹⁷ Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. <u>En:</u> App. Cat. A: General. (2008). vol. 334, p. 168–172.

¹⁸ Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., Frini–Srasra N., Trabelsi M., Bergaya F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al–Cu)–pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. B. (1998). vol. 15, p. 269–274.

aplicaciones más frecuentemente reportadas para Al/Fe- PILCs han sido como catalizadores en este último tipo de reacción^{21,22}. Estos también han sido evaluados en otras reacciones como la hidroxilación catalítica del benceno para la producción de fenol y el tratamiento de aguas residuales agrícolas^{23, 24}.

2.2. Compuestos biorefractarios

En la naturaleza existen especies químicas muy estables que no son biodegradables y que pueden ser altamente tóxicos incluso en muy bajas concentraciones, por lo que merecen una especial atención por los problemas de contaminación que provocan. La materia orgánica refractaria la constituyen compuestos resistentes a la degradación microbiana. Entre las principales sustancias refractarias se encuentran detergentes, tenso-activos, pesticidas, herbicidas, fungicidas, fenoles, colorantes etc. Se deben tener en cuenta las características específicas del agua residual y la naturaleza de los compuestos tóxicos para la elección de los métodos de tratamiento.

El uso de técnicas avanzadas en los procesos de oxidación puede aplicarse en la descontaminación de aguas residuales, generalmente a pequeña escala, basándose en fenómenos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química del estas sustancias refractarias mediante la ruptura de enlaces químicos causada por la adición de especies con elevado poder oxidante.

Específicamente, la mayoría de estas propiedades contaminantes se han imputado a los compuestos fenólicos, debido a su toxicidad ²⁵ y a su capacidad para inhibir los tratamientos biológicos²⁶, pero también los colorantes sintéticos empleados intensamente por la industria textil. Como consecuencia de esta situación y debido a las regulaciones medioambientales, cada vez más severas, se han desarrollado nuevas tecnologías de oxidación para eliminar estos compuestos refractarios. La oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno, empleando metales de transición soportados como óxidos metálicos (Ti, Zn, Sn, Al y/o Fe) en sílice, alúmina, sílice-alúmina, resinas de intercambio

¹⁹ Ramírez J.H., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M. Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay–based Fenton–like catalyst. <u>En:</u> Ind. Eng. Chem. Res. (2008). vol. 47, p. 284–294.

 ²⁰ Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Kostapapas A., Carrado K., Suib S.L. Catalytic performance of iron (III) and chromium (III) exchanged pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. (1988). vol. 39, p. 61–76.

²¹ Carriazo J. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. Op. cit. p. 22, 24, 41.

²² Ben–Achma R., Ghorbel V., Sayadi S., Dafinov A., Medina F. A novel method of copper–exchanged aluminum–pillared clay preparation for olive oil mill wastewater treatment. <u>En:</u> J. Phys. Chem. Solids. (2008). vol.69, p. 1116–1120.

²³ Pan J., Wang C., Guo S., Li J., Yang Z. Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. <u>En:</u> Catal. Commun. (2008). vol. 9, p.176–181.
²⁴ Galeano L.A. *et al.* Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe,

Cu, Mn) Op. cit. p. 23, 24, 32.

²⁵ Hamdi M. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. <u>En:</u> Appl. Biochem. Biotechnol. (1992). vol. 37, p. 155-163.

²⁶ González M. D., Moreno, E., Quevedo, J. Ramos, A. Studies on Antibacterial Activity of Waste Waters from olive oil mills: Inhibitory Activity of Phenolic and Fatty Acids. <u>En:</u> Chemosphere (1990). vol. 20, no. (3/4), p. 423-432.

catiónico, carbón activado y arcillas, se ha estudiado como alternativa para la degradación y mineralización de colorantes azoicos ampliamente utilizados en la industria (Orange II, Yellow 84, Naranja de metilo, Alizarina) mostrando en la mayoría de ellos un alto potencial en la oxidación catalítica de tales compuestos de difícil biodegradación²⁷.

2.2.1. Compuestos azoderivados

Los colorantes son clasificados por sus propiedades químicas y de tinción como azo (mono, diazo, triazo, poliazo), antraquinonas, ftalocianinas, y triarilmetanos los cuales son cuantitativamente los grupos más importantes. Otros grupos de colorantes comúnmente empleados son de tipo diarilmetano, azina, oxazina, tiazina, xanteno, nitro, nitroso, tiazol, indamina, indofenol, lactona, aminocetona²⁸.

Los colorantes azo (-N=N-), representan la clase más grande de colorantes usados en los procesos textiles y en otras industrias. La liberación de estos compuestos al medio ambiente es indeseable, no solo por causa de su color, sino también porque algunos de los colorantes azo y sus productos de degradación son tóxicos y/o mutagénicos. Bajo condiciones anaeróbicas pueden ser degradados por microorganismos formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas²⁹. La identificación de los productos de degradación de los colorantes azoicos se puede realizar por técnicas cromatográficas tales como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría masas (GC/MS). Los colorantes azo sulfonados y sus intermediarios no son volátiles y no se pueden analizar por GC^{30,31}, por lo que normalmente se requiere su combinación con técnicas de cromatografía líquida.³²

La industria textil es una de las que genera mayor cantidad de aguas residuales en sus procesos; los valores típicos se encuentran alrededor de 80-200 m³ de efluentes líquidos residuales generados por tonelada de producto manufacturado³³. Estos efluentes contienen altas concentraciones de sólidos disueltos, sodio, cloro, sulfatos y tintes refractarios y cancerogénicos; estos últimos pueden alcanzar valores de hasta 400 mg/L^{34,35}. En general, las textileras generan

²⁷ Neamţu M., Catrinescu C., Kettrup A. Effect of dealumination of iron (III)- exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. <u>En:</u> App. Cat. B: Env. (2004). vol. 51, p.149-157

²⁸ Saliha B., Cevdet D. Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatographye -mass spectrometry. <u>En:</u> Dyes and Pigments (2005). vol. 66, p. 69-76.

²⁹ Astrid R., Tauber M., Gübitz G. Application of power ultrasound for azo dye degradation. <u>En:</u> Ultrason. Sonochem. (2004). vol. 11, p. 177-182.

³⁰ Riu, J., Schonsee, I. Barcelo, D. Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/ mass spectrometry. <u>En:</u> J. Mass. Spectro. (1998). vol. 33, p. 653-63.

³¹ Poiger T., Richardson S.D., Baughman G.L. Identification of reactive dyes in spent dye baths and wastewater by capillary electrophoresis-mass spectrometry. <u>En:</u> J. Chromatogr. A. (2000). vol. 886, p. 271-282.

³² Feng W, Nansheng D, Helin H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. <u>En:</u> Chemosphere. (2000). vol. 41, p. 1233-8.

³³ Ranganathan K., Karunagaran K., Sharma D. C. Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis-Case studies.<u>En:</u> Resour. Conserv. Recy. (2007). vol. 50, p. 306-318.

³⁴Berna L. Industria textil y medio ambiente: parte II. <u>En:</u> Colombia Textil. (1997). vol.124, p. 39-45.

aguas residuales con elevadas cargas contaminantes. Estudios realizados por Unlu *et al*³⁶. reportan que en general los efluentes de la industria textil presentan rangos de pH entre 9-11, conductividad entre 680-1500 mS/cm, DQO 800-1800 mg/L de O₂, unidades de color entre 5000-10000 Pt-Co. En Colombia, la resolución 631 de 2015 por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público, indica que los valores permisibles para vertimientos de productos de la industria textil son: pH entre de 6-9, 400 mg/L de O₂ de DQO, 200 mg/L de O₂ de DBO₅. De esta manera, estos valores sugieren que la industria textil nacional genera un alto impacto ambiental, problemática que requiere el desarrollo de nuevas investigaciones y tecnologías eficientes y adecuadas para el tratamiento de este tipo de efluentes residuales que permitan a estas industrias cumplir con la normatividad vigente minimizando el impacto ambiental.³⁷

2.2.2. Naranja de metilo

El naranja de metilo es un colorante azoderivado de difícil degradación, altamente irritante al contacto con la piel, ojos, membranas mucosas y tracto respiratorio; nocivo en caso de absorción cutánea o inhalación, y tóxico por ingestión; además, es mutagénico en concentraciones mayores a 4 mg/L. La ficha técnica de este compuesto se muestra en el anexo G. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorante de teñido al 5,0%, y determinante de la alcalinidad de los lodos de perforación petrolera. También se aplica en citología en conjunto con la solución de Fuschin.

El naranja de metilo también se emplea como indicador ácido-base. En efecto, en disoluciones diluidas de pH superior a 4,4 es amarillo (λ_{max} 460 nm). Cuando se adiciona un ácido a esta solución, el naranja de metilo se protona y el ion protonado predomina cuando el pH es igual o inferior a 3,4. Esta forma protonada tiene una λ_{max} = 520 nm y es de color rojo. La estructura del naranja de metilo se muestra en la figura 3. Por las características mencionadas y por la facilidad para seguir su concentración durante el transcurso de la reacción de oxidación espectrofotométricamente, esta molécula biorefractaria se empleó en esta investigación como modelo para optimizar la decolorización de este tipo de contaminantes mediante el proceso de oxidación avanzada PCFH.

³⁵ Harrington-Brock K., Parker K., Doerr C., Cimino M. C., Moore M. M. Analysis of the genotoxicity of anthraquinone dyes in the mouse lymphoma assay. <u>En:</u> Mutagenesis. (1991). vol. 6, p. 35-46.

³⁶ Unlu H., Yukseler. H., Yetis. U. Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane- based filtration and coagulation processes. <u>En:</u> Desalination. (2009). vol. 240. (1-3). p. 178-185...

³⁷ Ruiz S. E. Evaluación de la remoción del colorante INDIGO utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando a *Pleuturus ostreatus* como modelo biológico. Tesis de Maestría en Diseño y Gestión de Procesos. Universidad de la Sabana. Bogotá Colombia. (2011).

Figura 3. Estructura del naranja de metilo.



Fuente: Esta investigación

2.3. Procesos de oxidación avanzada POAs

Debido a la estabilidad y la toxicidad de los colorantes azoicos, y la presencia de tensioactivos residuales y otros aditivos nocivos en las aguas residuales de la industria textil, se hace necesario emplear diferentes tratamientos para eliminarlos, ya que estas sustancias son resistentes al tratamiento biológico convencional. Para resolver este problema han sido investigados varias tecnologías que consisten principalmente en técnicas convencionales de separación de fases (procesos de adsorción, técnicas de rectificación) y métodos que destruyen los contaminantes (químicos de oxidación/reducción).

La oxidación química tiene por objeto la mineralización de los contaminantes a dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos o, al menos, en su transformación hacia productos menos tóxicos que los contaminantes de partida. Obviamente, estos métodos basados en la destrucción química, cuando se desarrollan correctamente, dan solución completa al problema de la reducción de contaminantes, lo que no ocurre con aquellas en las que sólo se realiza una separación de fases, permaneciendo el problema de la eliminación final³⁸. Se han evaluado varios procesos de oxidación avanzada tales como la oxidación fotocatalítica mediada por $TiO_2^{39,40,41}$, procesos UV/H₂O₂⁴², basados en carbón activado⁴³, reacción de Fenton⁴⁴, entre otras.

Estos procesos presentan como principal característica la formación de radicales hidroxilo HO, sustancias altamente oxidantes y su producción se da de diferentes formas, de ahí que estos POAs sean tan versátiles y se puedan aplicar utilizando

³⁸ Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. En: Catal. Today. (1999). vol. 53, p. 51-59.

^a Al-Qaradawi S., Salman S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. <u>En:</u> J. Photochem. Photobiol. A-Chem. (2002). vol. 148, p. 161-168.

⁴⁰ Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D., Kitova S., Neophytides S.G., Falaras P. Characterization and photocatalytic

activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. <u>En:</u> J. Catal. (2003). vol. 220, p. 127–135. ⁴¹ Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Prevot A.B., Palmisano L., Marci, G. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. En: Int. J. Mass Spectrom. (2002). vol. 14, p. 247-256.

Aleboyeh A., Aleboyeh H., Moussa Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 and methyl orange. <u>En:</u> Dyes. Pigments. (2003). vol. 57, p. 67–75.

Zhang Y.Z., Zheng J.T., Qu X.F., Chen H.G. Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high voltage pulse discharge. En: J. Colloid Interf. Sci. (2007). vol.316, p. 523-530.

Destaillats H., Colussi A.J., Joseph J.M., Hoffmann M.R., Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange. En: J. Phys. Chem. A. (2000). vol.104, p. 8930-8935.

el método más conveniente de acuerdo a la matriz a tratar y a los requerimientos específicos que se necesiten para su aplicación. Una clasificación general de estos procesos se muestra en la tabla 1.

	Sin aporte de energía externa	Oxidación tipo Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ⁺²) ⁴⁵		
			Ozonización y radiación ultravioleta (O ₃ /UV) ⁴⁶	
		Radiación Ultravioleta (UV)	Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV) ⁴⁷	
			Ozono, peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV) ⁴⁸	
PROCESOS EN			Foto- Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV) ⁴⁹	
		Illtraconido (IIS)	Ozonización y ultrasonido (O ₃ /US) ⁵⁰	
	Con aporte de energía externa	Oltrasonido (03)	Peróxido de hidrogeno y ultrasonido (H ₂ O ₂ /US) ⁵¹	
HOWOGENEA		Electroquímica	Oxidación electroquímica	
			Oxidación anódica ⁵²	
			Electro -Fenton ⁵³	
			Ozonización catalítica (O ₂ /cat.) ⁵⁴	
			Ozonización foto-catalítica (O ₃ /TiO ₂ /UV) ⁵⁵	
			Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	
			Ozonización con peróxido de hidrogeno (O ₃ /H ₂ O ₂) (O ₃ /H ₂ O ₂ /OH ⁻) ⁵⁶	
PROCESOS EN	Fotocatálisis heterogénea (H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV) ⁵⁷			
FASE HETEROGÉNEA		Peroxidación catalítica $(H_2O_2/cat.)^{58,59}$		

Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada

Fuente: Bravo et al. Tesis de pregrado en Química 2013⁶⁰

⁴⁵Arslan-Alaton I., Dogruel S., Baykal E. Gerone G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. En: J. of Env. Manage. (2004). vol. 73 no.2, p.155-163.

⁴⁶ Garrido-Ramirez E., Theng B., Mora M. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like- reactions-A review. En: App Clay Sci. (2010). vol. 47, p.155-163. ⁴⁷Akmehmet I., Otker M. Treatment of pharmaceutical wasterwater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. En:

Chemosphere. (2003). vol. 50, p. 85-95.

⁴⁸Shemer H., Linden K. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. En: J. Hazard Mater. (2006). vol. 136 B, p. 553-559.

⁹Beltran F. Reaction Kinetics for Waters and Waste Water Systems, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. (2003).

⁵⁰ Perez- Estrada L. Malato S. Aguera A. Fernandez-Alba A. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs: Identification of intermediate products and toxicity assessment. En: Catal. Today, (2007). vol. 129, p. 207-214. ⁵¹Destaillats H. *et al*. Op. cit. p. 27, 28

⁵²Li M., Li J.T., Sun H.W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. En: Ultrason Sonochem. (2008). vol.15, p. 717-723.

⁵³Chu Y. Y., Wang W.J., Wang M. Anodic oxidation process for the degradation of 2,4- dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. En: J.Hazard Mater. (2010). vol. 180, p. 247-252. ⁵⁴Ghosh P., Samanta A.N., Ray S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined

electro-Fenton treatment and chemical precipitation. En: Desalination. (2011). vol. 266, p. 213-217.

⁵⁵Li B., Xu X., Zhu W., Ding W., Mahmood Q. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling. En: Desalination. (2010). vol. 254, p. 90-98.

⁵⁶ Joseph C., Puma G., Bono A., Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. En: Ultrason. Sonochem. (2009).vol.16, 583-589.

 $^{^{57}}$ Jing Y., Li L., Zhang Q., Lu P., Liu P., Lü X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. <u>En:</u> J. Hazard Mater. (2011). vol.189, p. 40-47. ⁵⁸Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV

absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassay. En: Water Res. (2009). vol. 43, p. 979-988.

Galeano L. A., Gil A., Vicente M. A. Estrategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. En: Appl. Catal. B- Environ. (2011) vol.104, p. 252-260.

2.3.1. Peroxidación catalítica en fase húmeda

Algunos procesos de oxidación avanzada proceden bajo presiones y temperaturas próximas a las condiciones ambientales. Estos métodos combinan la acción de un agente oxidante junto a la de un catalizador y/o una radiación para la generación de radicales hidroxilo HO^{• 61,62,63.}

Los POAs emplean un catalizador capaz de realizar la oxidación en condiciones de presión y temperatura menos extremas que las que demanda la oxidación húmeda con aire, disminuyendo los tiempos de residencia y permitiendo que el tratamiento de afluentes con cargas diluidas de tóxicos, sea económicamente viable. Los catalizadores homogéneos (comúnmente sales de cobre y hierro) suelen ser un poco más eficaces que los heterogéneos, pero tienen la desventaja de exigir una etapa de separación adicional para eliminar y/o recuperar el catalizador del efluente final evitando, de esta manera, que se constituya en otro contaminante.64

Dichos tratamientos pueden llevar a la mineralización completa de los contaminantes hasta CO₂, o generar una degradación parcial de los compuestos no biodegradables en intermediarios menos biorefractarios. Es importante resaltar que el hecho de emplear en la mayoría de los casos peróxido de hidrógeno como agente oxidante, dando lugar a la peroxidación catalítica en fase húmeda, presenta la gran ventaja de que su descomposición genera especies inocuas (agua y oxígeno) como subproductos, y que su valor comercial no es muy elevado⁶⁵. Los estudios realizados acerca de este POA son muy extensos 66,67,68,69,70, donde el proceso PCFH es aplicado satisfactoriamente, empleando diversos sólidos activos para catalizar dicha la reacción, entre los que principalmente las PILCs modificadas con el sistema mixto Al/Fe han mostrado un excelente desempeño. Estos estudios se realizaron para la remoción de

⁶⁰Bravo P., Luna C. Pilarización de una bentonita Colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. Tesis de pregrado en Química. Universidad de Nariño. (2013).

Qin J., Zhang Q., Chuang K. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. En: Appl. Catal. B- Environ. (2001). vol. 29, p. 115-123.

⁶²Christoskova ST., Stoyanova M. Degradation of phenolic wastewaters over Ni-oxide. En: Water Res. (2001). vol. 35, no. 8,

p. 2073-2077. ⁶³Christoskova ST., Stoyanova M., Georgieva M. Low-temperature iron-modified cobalt oxide system: Part 2. Catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. En: Appl. Catal. A-Gen. (2001). vol. 208, p. 243-249

⁶⁴ Atwater J., Akse J., Mckinnis J., Thompson J. Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol. <u>En:</u> Chemosphere. (1997). vol. 34(1), p. 203-212.

⁶⁵ Galeano L.A., Bravo P., Luna C., Vicente M.A., Gil A. Removal of natural organic matter for drinking water production by AI/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. En: Appl. Catal. B- Environ. (2012). vol. 111- 112, p. 527- 535.

⁶⁶ González et al. Op. cit., p. 24, 29.

⁶⁷ Astrid *et al.* Op. cit., p. 25, 29.

⁶⁸ Kurian M., Sugunan S. Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites. <u>En:</u> Chem. Eng. Journal. (2006). vol. 115, p. 139–146.

Guo Mei J., Ming yu S., Cheng J. Heterogeneus catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe- Ti- PILCs employing microwave radiation. En: Catal. Commun. (2004). vol. 5, p. 437-440.

^oCrowther N., Larachi F. Iron- containing silicalites for phenol catalytic wet oxidation. En: Appl. Catal. B- Environ. (2003). vol. 46, p. 293–305.

compuestos altamente refractarios como el fenol en medio acuoso diluido, el cual presenta una alta incidencia contaminante en efluentes industriales. El mecanismo por el que ocurre la reacción involucra la formación de radicales libres. Los óxidos metálicos son capaces de iniciar la formación de los radicales del contaminante, que pueden ser tanto de un grupo fenólico (por su anillo aromático) como de un hidroxilo. El peróxido de hidrógeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador.

En la oxidación de este tipo de compuestos biorefracatarios se forma una gran variedad de compuestos intermediarios, que para el fenol los mayoritariamente observados son: catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos maléico, oxálico y acético. Al parecer los intermediarios de tipo quinona, una vez generados, se transforman rápidamente a compuestos de bajo peso molecular, siendo los ácidos carboxílicos los más refractarios a la oxidación total hasta CO_2^{71} . Para el caso del naranja de metilo, no se ha propuesto una ruta oxidativa definitiva; sin embargo, en la tabla 2 se muestran algunos compuestos identificados como intermediarios de reacción. He Y*et al.*⁷² proponen una posible ruta oxidativa de los intermediarios sulfonados formados en la degradación sono-fotocatalítica del naranja de metilo que se muestra en la figura 4.

POA´s	Técnica	Compuestos
Foto-Fenton ⁷³	GC/MS	4-dimetilamino anilina
		N-Metilbencenamina
Dedieción inducido ⁷⁴	GC/MS	4-(Dimetilamino)fenol
Radiación inducida		Anilina
		4-Hidracinil - N,N-dimetilbencenamina

Tabla 2. Intermediarios identificados en la eliminación de NM

Fuente: Esta investigación

Para el tratamiento de este tipo de efluentes se requiere un agente oxidante muy fuerte y de baja selectividad, debido a que al hablar de eliminación de materia orgánica nos encontraremos con una gran variedad de compuestos orgánicos, los cuales como se mencionó anteriormente, son muy refractarios (difíciles de oxidar) por su elevada estabilidad. En este sentido la aplicación del proceso PCFH resulta muy atractiva, ya que el radical hidroxilo se caracteriza por una elevada

⁷¹ Devlin H.R., Harris I.J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. <u>En:</u> Ind. Eng. Chem. Fundam. (1984). vol. 23, p. 387–392.

⁷² He Y., Grieser F., Ashokkumar M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. <u>En:</u> Ultrason. Sonochem. (2011). vol.18, p. 974–980.

⁷³ Chen F., Xie Y., He J., Zhao, J. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. <u>En:</u> J. Photochem. Photobiol. A-Chem. (2001). vol. 138, p. 139–146.

⁷⁴ You-Peng C., Shao-Yang L. Han-Qing Y., Hao Y., Qian-Rong L. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. <u>En:</u> Chemosphere. (2008) vol. 72, p. 532–536.

reactividad y baja selectividad de ataque sobre un amplio espectro de moléculas orgánicas⁷⁵.

Figura 4. Posible mecanismo de oxidación del naranja de metilo.



Fuente: He Y. et al.76

En la tabla 3 se observa que las constantes cinéticas de reacción de una amplia serie de compuestos orgánicos con el radical HO⁻ son 6 a 9 órdenes de magnitud más grandes que las observadas con el ozono, otra sustancia reconocida por su alto poder oxidante⁷⁷.

⁷⁵ Araña J., González O., Miranda M., Doña J.M., Herrera J., Pérez J. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts: Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content. En: Appl. Catal. B- Environ. (2002). vol. 36, p. 113-124. ⁷⁶ He *et al.* Op. cit., p. 30, 31.

⁷⁷ Ravikumar J., Gurol M. Fenton's reagent as a chemical oxidant for soil contaminants. In chemical oxidation technologies for the nineties, vol 2. Wesley (Ed)., Eckenfelder W., Bowers A. R., Roth J.A., Lancaster Pennsylvania. (1994).

Compuesto	K (M ⁻¹ s ⁻¹)		
Orgánico	O ₃	НО	
Benceno	2,0	7,8*10 ⁹	
Tolueno	14,0	7,8*10 ⁹	
Clorobenceno	0,75	4*10 ⁹	
Tricloroetileno	17,0	4*10 ⁹	
Tetracloroetileno	< 0,1	1,7*10 ⁹	
<i>n-</i> butanol	0,6	4,6*10 ⁹	
terc-butanol	0,03	0,4*10 ⁹	
Ácido fórmico		1,3*10 ⁸	
Ácido acético		9,2*10 ⁶	
Fenol		6,6*10 ⁹	

Tabla 3. Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de una variedad de compuestos con HO• y O₃.

Fuente: Galeano L.A. Tesis de Maestría en Química. 2003.⁷⁸

La oxidación de la materia orgánica por radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno catalíticamente activado con sólidos sigue un mecanismo análogo al del proceso Fenton como se muestra a continuación⁷⁹:

$Fe^{2+} + H_2O_2$	\rightarrow	HO• + Fe ³⁺ + OH ⁻	Fenton	(1)
$Fe^{3+} + H_2O_2$	\rightarrow	HO ₂ • + Fe ²⁺ + H ⁺	tipo-Fenton	(2)
Fe ^{III} (OH) ²⁺ + <i>hv</i>	\rightarrow	HO∙ + Fe ²⁺	foto-Fenton	(3)
RH + HO•	\rightarrow	R• + H ₂ O		(4)
RH + HO ₂ .	\rightarrow	$R \cdot + H_2O_2$		(5)
R• + O ₂	\rightarrow	ROO		(6)
ROO• + H ₂ O	\rightarrow	ROH + HO ₂ .		(7)
ROO• + RH	\rightarrow	ROOH + R•		(8)
ROOH + Fe ²⁺	\rightarrow	RO• + Fe ³⁺ + OH ⁻		(9)

⁷⁸ Galeano L. A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fe de Bogotá. Colombia. (2003). ⁷⁹ Galeano L.A. *et al.* Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe,

Cu, Mn) Op. cit. p. 23, 24, 32.

ROOH + Fe ³⁺	\rightarrow	$ROO \cdot + Fe^{2+} + H^+$	(10)
-------------------------	---------------	-----------------------------	------

 $O_2 \cdot Fe^{3+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+}$ (11)

$$O_2 \cdot + H_2 O_2 \rightarrow O_2 + HO \cdot + OH^-$$
 (12)

$$HO \cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$$
(13)

$$HO \cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
(14)

$$HO \cdot + HO \cdot \rightarrow H_2O_2 \tag{15}$$

RH (sustratos orgánicos) + HO· \rightarrow Intermediarios \rightarrow CO₂ + H₂O (16)

De acuerdo a algunos autores ^{18,75}, la máxima velocidad de eliminación de materia orgánica por medio de esta reacción se obtiene en un rango de pH entre 2,5 y 3,5, el cual coincide con el rango en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima⁸⁰. De hecho, para tales valores de pH, el hierro se encuentra principalmente en su forma compleja Fe(OH)²⁺, mientras que para condiciones más ácidas el contenido de Fe³⁺ es más importante lo que incrementa el consumo de radicales HO⁻ y HO₂⁻ y, para condiciones más básicas, la descomposición heterolítica del peróxido es preponderante y se produce principalmente oxígeno molecular y agua sin formación de radicales.

Este proceso ha sido ampliamente usado para la eliminación de compuestos orgánicos con el catalizador en fase homogénea. Un amplio espectro de compuestos pueden ser eliminados en pocas horas, o incluso minutos, cuando se encuentran las condiciones óptimas de reacción⁸¹. En este sentido, la mineralización completa del NM mediante la PCFH genera sustancias inorgánicas de baja toxicidad tal como se muestra en la siguiente ecuación⁸²:

$$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa + 43 H_2O_2 \rightarrow 14 CO_2 + 3 HNO_3 + NaHSO_4 + 48 H_2O$$
 (17)

2.4. Principios del diseño experimental

Se entiende por diseño experimental la planeación de una serie de experimentos donde se varían los valores de las variables de entrada de un proceso o sistema (factores) y se miden los valores de la variable respuesta o variable de salida (respuestas), generalmente con el fin de optimizarla en algún sentido. También se llama diseño experimental al resultado de dicha planeación.

⁸⁰ Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2002). vol. 36, p. 231-237.

⁸¹ Yoon J., Lee Y., Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. <u>En</u>: Water Sci. Techn. (2001). vol 44 (5), 15-21.

⁸² Galeano L.A., Gil. A., Vicente M.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2010). vol. 100, p. 271–281.

Se puede ilustrar lo anterior con la figura 5 donde X₁, X₂, X₃... son las variables independientes o variables entrada con las que se va a trabajar en el diseño; Z₁, Z₂, Z₃..., pueden ser otras variables que intervienen en el proceso y que son factores no controlables (o quizá factores que no interesa controlar) o ruido, y Y es la variable de respuesta o variable dependiente.





Fuente: Siqueiros A. Tesis de Pregrado. Licenciatura en Matemáticas. 2004⁸³

El diseño experimental es utilizado ampliamente para la mejora en el rendimiento de los procesos industriales, así como para el desarrollo de nuevos productos obteniendo de esta manera un ahorro en tiempo y costos de operación. Aporta además un conocimiento profundo de los procesos, generando herramientas eficaces en el manejo de los mismos. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. Generalizando, podemos aplicar el diseño de experimentos para: (i) Determinar qué variables ejercen mayor influencia sobre los valores de respuesta (ii) determinar el mejor valor de tales variables, que permita obtener un valor lo más cercano posible al de la respuesta deseada (iii) determinar el o los mejores valores de las variables independientes, con los cuales la variable respuesta presente la menor variabilidad.

Montgomery afirma que para que un experimento se realice de forma eficiente, es necesario emplear métodos científicos en su planeación⁸⁴. Se requiere entonces de un enfoque estadístico en el diseño de experimentos para obtener conclusiones significativas a partir de los datos. La metodología estadística es el único enfogue objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos a errores experimentales. Así, se puede decir en términos generales que hay dos aspectos básicos en cualquier problema experimental: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos obtenidos. Para comprender los términos

⁸³ Sigueiros A. Aplicación de la metodología de superficie de respuesta para el mejoramiento de la calidad del aceite de soya. Tesis de pregrado en Licenciatura en Matemáticas. Universidad de Sonora. México. (2004). ⁸⁴ Montgomery D. Diseño de Experimentos. Editorial Limusa, Segunda Edición. (2002).

utilizados dentro del diseño experimental se deben definir algunos conceptos como los siguientes:

Tratamiento: es el conjunto de circunstancias que se crean específicamente para el experimento en respuesta a las hipótesis de investigación.

Unidad experimental: es la unidad física o el sujeto expuesto al tratamiento independientemente de otras unidades. La unidad experimental constituye una réplica simple del tratamiento.

Factores y niveles: un factor es una variable independiente, que puede variar a voluntad del experimentador. El término niveles, hace referencia a las distintas clases, dosis o cantidades de un factor. Un nivel puede ser entonces, una clase, estado o cantidad particular de un factor. Estos factores pueden ser cualitativos o cuantitativos.

Factores controlables y no controlables: los factores controlables son aquellos factores o variables de entrada a las que se les puede asignar ciertos valores o niveles de operación, esto es, son definibles. Los factores no controlables también conocidos como factores de ruido, son aquellos que durante la operación del proceso quedan fuera del control del diseñador, como por ejemplo factores ambientales, calidad u homogeneidad de la materia prima, etc.

Error experimental: este describe la variación observada entre idénticas unidades experimentales, tratadas independientemente. Se puede deber a varias causas entre ellas variación natural entre unidades experimentales, la variabilidad al medir una respuesta, falta de habilidad al reproducir exactamente las mismas condiciones de una unidad a otra, la existencia de interacción entre unidades experimentales y los tratamientos.

Error aleatorio: es la variabilidad observada que no se puede explicar por los factores estudiados y resulta del efecto de los factores no estudiados y del error experimental.

2.4.1. Tipos de diseño experimental

Existen varios aspectos que pueden influir en la selección de un diseño experimental, y el modificar alguno(s) conduce generalmente a cambiar el diseño. Estos aspectos son básicamente los siguientes:

El objetivo del experimento: Es necesario comprender totalmente el problema que se desea estudiar y tener claro el objetivo principal y los objetivos específicos.

El número de factores a controlar: Es necesario investigar previamente cuál o cuáles factores son los que conviene incluir en el experimento. Si son varios se puede partir de diseños fraccionarios para dilucidar cuál o cuáles son los más importantes.

El número de niveles que se prueban en cada factor: La elección inapropiada de los niveles de las variables o factores se traduce en la obtención de respuestas fuera de los niveles esperados.

Los efectos que interesa investigar: Es importante conocer cuál o cuáles efectos son los más importantes, pues si solamente se incluye una parte de éstos se puede reducir notablemente el diseño, y con esto, el número de experimentos necesario para optimizar la respuesta deseada.

El costo del experimento, tiempo y precisión deseada: La consideración de estos aspectos en la selección y planeación del diseño pueden hacer la diferencia entre la selección de un diseño u otro.

El objetivo del experimento se ha utilizado como un criterio general de clasificación de los diseños experimentales, mientras que los otros cuatro aspectos son útiles para sub-clasificarlos. En este sentido, los diseños se pueden clasificar como se muestra en la tabla 4.

Los resultados de las corridas del diseño de experimentos seleccionado se analizan estadísticamente para detectar las fuentes de variabilidad: el error o las variables de entrada o factores significativos que afectan en la variable de salida o de respuesta. Para analizar un diseño de experimentos una de las metodologías más usadas es la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR). El objetivo de la MSR es optimizar una o más variables de interés, lo cual se logra al determinar sus mejores condiciones de operabilidad. Para ello se utiliza un conjunto de técnicas estadísticas que permite analizar y modelar la forma en que la variable de interés es influenciada por otras. Se pueden distinguir tres aspectos claves en esta metodología: diseño, modelo y técnicas de optimización. Se necesita, por lo tanto, conocer de diseño de experimentos para poder elegir el diseño más apropiado.
Diseños para comparar dos o más	Diseño completamente al azar		
tratamientos	Diseño de bloques completos al azar		
tratamientos	Diseño en cuadrados latinos y grecolatinos		
Disaños para estudiar el efecto de varios	Diseños factoriales 2 ^k		
factores aphra la(a) respuesta(a)	Diseños factoriales 3 ^k		
actores sobre la(s) respuesta(s)	Diseños factoriales fraccionados 2 ^{k-P}		
	Diseños para modelos de primer orden:		
	Diseños factoriales 2 ^k y 2 ^{k-p}		
Diseños para determinar el punto óptimo de operación del proceso	Diseño de Plakett — Burman		
	Diseño Simples		
	Diseños para modelos de segundo orden:		
	Diseño central compuesto		
	Diseño Box — Behnken		
	Diseños factoriales 3 ^k y 3 ^{k-P}		
	Diseño de redes simples		
Diseños de mazelos	Diseño simple con centroide		
Disenus de mezcias	Diseño con restricciones		
	Diseño axial		
Diseñes rehustes	Diseños ortogonales		
	Diseños con arreglos interno y externo.		

Tabla 4. Tipos de diseño experimental

Fuente: Esta investigación.

2.4.2. Diseños factoriales

Es posible que las comparaciones entre los tratamientos se vean afectadas de manera sustancial por las condiciones en las que ocurren. Con frecuencia, las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tomar en cuenta los efectos para los otros factores. Para investigar más de un factor a la vez, se desarrolló un tipo especial de diseño de tratamientos, *el diseño factorial.*

Los diseños factoriales producen experimentos más eficientes, pues cada observación proporciona información sobre todos los factores, y es factible ver las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor en el mismo experimento, la respuesta a cualquier factor observado en diferentes condiciones indica si los factores actúan en las unidades experimentales de manera independiente. La interacción entre factores ocurre cuando su actuación no es independiente. Entre los diseños más relevantes se encuentra el tipo 2^k. El diseño factorial 2^k con nivel "bajo" y "alto", donde k es el número de factores, se puede usar para detectar los factores importantes en el proceso con un mínimo de unidades experimentales; es posible detectar las tendencias principales con factores de dos niveles para identificar los factores potencialmente importantes. En consecuencia, los factorials 2^k se usan con frecuencia en las primeras etapas de

experimentación para detectar los factores que son candidatos potenciales para una investigación más detallada⁸⁵.

El análisis de las interacciones entre los factores se da mediante un modelo lineal estadístico, esto es, un análisis de regresión lineal. El objetivo de efectuar un análisis de regresión lineal es investigar la relación estadística que existe entre una variable dependiente *y* una o más variables independientes X₁, X₂,..., X_n. Para poder realizar esto, se postula una relación funcional entre estas variables. Estas x_n pueden fijarse mediante el diseño del tratamiento, como la temperatura, o pueden ser covariadas, como la edad de los sujetos. El modelo estadístico relaciona *y* con las x_n a través de un conjunto de parámetros β_0 , β_1 , β_2 ... β_n con una relación lineal es decir

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + e$$
(19)

Donde e es el error aleatorio

Un modelo de regresión lineal entre dos variables, como el de la ecuación (19), es un modelo probabilístico, que puede también escribirse de la siguiente manera:

$$\gamma/x = \beta_0 + \beta_1 x + e \tag{20}$$

A la variable y se la denomina variable dependiente y a x variable independiente.

En este modelo de regresión lineal se asume que: (i) x no es una variable aleatoria, (ii) para cada valor x_i de x existe una variable aleatoria y/x_i cuya media está dada por el modelo, (iii) todas las variables y/x_i se distribuyen normalmente y se suponen independientes, con igual varianza.

A partir de una muestra aleatoria, la teoría estadística permite:

- a. Estimar los coeficientes β_0 , β_1 , para lo cual se pueden utilizar algunos métodos, entre los que se puede mencionar, mínimos cuadrados y máxima verosimilitud.
- b. Estimar la varianza de las variables y/x_i , conocida como cuadrado medio del error y representada por CM_E. A su raíz cuadrada se le conoce como error estándar de la estimación.
- C. Conocer la distribución muestral de los estimadores utilizados, esto contempla calcular su error estándar y valor esperando, lo que permite hacer una estimación de los parámetros, ya sea por intervalos de confianza o por contraste de hipótesis.

⁸⁵ Kuehl R. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. Segunda edición. Editorial Thomson Learning. (2001).

2.4.3. Metodología de superficies de respuesta

La metodología de superficies de respuesta MSR es la estrategia experimental y de análisis que permite resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso, es decir, aquellas que dan por resultado "valores óptimos" de una o varias características de calidad del producto. La metodología de superficie de respuesta implica tres aspectos: diseño, modelo y técnica de optimización. El diseño y el modelo se piensan al mismo tiempo, y dependen del tipo de comportamiento que se espera en la respuesta. De manera específica, el modelo puede ser de primero o segundo orden (plano o con curvatura); por ello, el tipo de diseño utilizado y el método de optimización se clasifican, según sea el caso, como de primero o segundo orden. El aspecto diseño implica que para optimizar un proceso se debe aplicar el diseño de experimentos, en particular aquellos que sirven para ajustar un modelo de regresión lineal múltiple. El aspecto del modelo utiliza el análisis de regresión lineal múltiple, junto con sus elementos básicos que son: parámetros del modelo, modelo ajustado, significancia del modelo, prueba de falta de ajuste, residuos, predichos, intervalos de confianza para predichos y coeficiente de determinación. Por último, el aspecto de optimización está formado por algunas técnicas matemáticas que sirven para que, dado un modelo ajustado, explorarlo a fin de obtener información sobre el punto óptimo.

En la optimización, cuando se tiene más de una variable respuesta, si sólo se considera una de ellas sobre los factores estudiados podrían resultar condiciones inadecuadas para las otras respuestas. Por ello es imprescindible contar con técnicas que sirvan para que, en la medida de lo posible, se optimicen simultáneamente todas las respuestas de interés. El problema de la optimización simultánea radica en que, por lo general, los óptimos individuales no son las mismas combinaciones de los factores de control $(X_1, X_2, ..., X_k)$. Esto hace necesario buscar una solución compromiso, donde todas las variables respuestas tengan un nivel satisfactorio. Para eso existe un método analítico basado en una función de deseabilidad⁸⁶.

El método de la función de deseabilidad fue propuesto originalmente por Harrington⁸⁷ y después fue mejorado por Derringer y Suich⁸⁸ y Derringer⁸⁹. Consiste en definir una función en el espacio de factores que estima la deseabilidad global (DG) del producto en cada punto: de esta forma, convierte el problema de optimización multivariado en un problema de optimización univariado. Basta maximizar DG para obtener el punto óptimo buscado. Para definir la DG se requiere que todas las Y estén en la misma escala, y esto se logra transformando cada respuesta predicha Yi (x) en un valor de deseabilidad individual di (x) que

⁸⁶ Derringer, G. C. Suich R. Simultaneous optimization of several responses. En: J.Qual. Technol. (1980). vol. 12, p. 214-219. ⁸⁷ Harrington, E. The desirability function. <u>En:</u> Ind. Qual. Con. (1965). vol. 21, p. 494-498.

⁸⁸ Derringer. G. C. *et al.* Simultaneous optimization of several responses Op. cit. p. 39.

⁸⁹ Derringer, G. C. A balancing act: Optimizing a product's properties. <u>En:</u> Qual. Prog. (1994). vol. 27. No 6. p. 51-58.

cae en el intervalo [0, 1]. De esta manera, di(x) mide la deseabilidad del punto x = $(x_1, x_2, ..., x_k)$ con respecto a la variable Yi. La transformación di(x) se hace en términos de las especificaciones y del valor objetivo de cada Y.

2.4.4. Optimización de los procesos de oxidación avanzada

En procesos tipo Fenton tanto homogéneos como heterogéneos, muchos factores están involucrados y afectan su eficiencia (pH, temperatura, concentración de oxidante y catalizador, etc). Por lo tanto, el proceso de optimización no es tan sencillo. Aunque muchos investigadores usualmente solo se centran en el enfoque de un factor a la vez, sobre un parámetro de respuesta dado, mientras mantienen los otros factores constantes, este enfoque no tiene en cuenta efectos cruzados entre los factores considerados, lo que requiere mucho tiempo y lleva a resultados de optimización pobres. Cuando un sistema multifactor está presente, como es el caso, es más apropiado emplear estrategias de optimización basadas en la estadística, con el mínimo número de experimentos posible^{90,91}. En efecto, una alternativa a la estrategia anteriormente mencionada, es el enfoque de diseño experimental, el cual implica el uso de herramientas estadísticas que permiten la variación simultánea de muchas variables (análisis multivariable)⁹².

El análisis multivariable es una importante herramienta para obtener modelos válidos y estadísticamente significativos de un fenómeno utilizando un mínimo de experimentos bien elegidos. Con un determinado número de ensayos, se puede obtener información con respecto a la importancia relativa de cada variable y el efecto de la interacción entre ellas. Usando esta técnica, es posible encontrar las condiciones que ofrecerán la respuesta más conveniente⁹³. Aplicaciones para esta metodología estadística han sido reportadas, por ejemplo, para el tratamiento del efluente de una planta de celulosa por fotocatálisis heterogénea⁹⁴, en la reacción Fenton sobre aguas residuales industriales con aminas aromáticas⁹⁵ y en el tratamiento de azo colorantes como el orange II por Fenton heterogéneo⁹⁶, azocarmin B por Fenton heterogéneo asistido por radiación⁹⁷, y el colorante AR 274 por oxidación húmeda con aire⁹⁸.

⁹⁰ Oliveira R., Almeida M. F., Santos L., Madeira L. M. Experimental Design of 2,4-Dichlorophenol Oxidation by Fenton's Reaction. <u>En:</u> Ind.Eng. Chem. Res. (2006). vol. 45, p. 1266- 1276.

⁹¹ Ramirez, J. H.; Costa, C. A.; Madeira, L. M. Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II using Fenton's Reagent. <u>En:</u> Catal. Today. (2005). vol, 68, p. 107-108.

⁹² Ramirez J.H., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M. Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based Fenton-like Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. (2008).vol. 47, p. 284-294.

⁹³ Torrades F., Perez M., Mansilla H., Peral J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. <u>En:</u> Chemosphere. (2003). vol. 53, p. 1211–1220.

⁹⁴ Perez M., Torrades F., Peral J., Lizama C., Bravo C., Casas S., Freer J., Mansilla H.D. Multivariate approach to photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent. <u>En:</u> Appl. Catal. B: Environ. (2001). vol. 33, p. 89–96.

⁹⁵ Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. <u>En:</u> Water. Sci. Technol. (1997). vol.35, p. 223–230.

⁹⁶ Ramirez J.H. *et al.* Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based Fenton-like Catalyst. Op. cit., 40, 41.

⁹⁷ Xu T., Liu Y., Ge F., Liu L., Ouyang Y. Application of response surface methodology for optimization of azocarmine B removal by heterogeneous photo-Fenton process using hydroxy-iron–aluminum pillared bentonite. <u>En:</u> Appl. Surf. Sci. (2013). vol. 280, p. 926–932.

⁹⁸ Demirel M., Kayan B. Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation. <u>En:</u> Int. J. Ind. Chem. (2012). vol. 3, p. 24.

2.5. Antecedentes

Carriazo *et al.*⁹⁹ realizaron estudios para la modificación de dos arcillas naturales con los sistemas metálicos Al/Fe y Al/Cu y su evaluación catalítica en la reacción PCFH del fenol en condiciones ambientales de temperatura y presión, encontrando que ambos sistemas son catalizadores eficientes en la oxidación del fenol; sin embargo, las arcillas modificadas con el sistema Al/Fe presentaron mejor actividad catalítica en la conversión de fenol hacia la formación de CO₂ y H₂O.

Galeano *et al.*¹⁰⁰ evaluaron el efecto de la relación atómica molar RAM, es decir, la relación de porcentaje atómico entre los metales activos (Fe y Cu) y el contenido total de metales (Al, Fe y/o Cu) en las soluciones intercalantes (entre 0 y 10 %) de los sistemas Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de arcillas pilarizadas con estos sistemas en la PCFH del naranja de metilo. Los sólidos pilarizados obtenidos exhibieron mejor comportamiento catalítico cuando los valores de la RAM eran menores o iguales al 5,0 % en las correspondientes soluciones intercalantes, presentando también alta estabilidad a la lixiviación química en el ambiente fuertemente oxidante de la reacción PCFH, especialmente los sistemas Al/Fe y Al/Cu. Las arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe alcanzaron la máxima eliminación (superior al 90 %) del azocolorante en solución a 240 minutos de reacción, bajo condiciones ambientales de temperatura y presión (18 ± 2 °C, 0,71 atm), por encima de los sistemas con Cu que alcanzaron el 70 % de eliminación durante el mismo tiempo de reacción.

Ramirez *et al.*¹⁰¹ aplicaron la metodología de superficies de respuesta para optimizar la degradación del colorante azoico orange II, minimizando al mismo tiempo la lixiviación del hierro desde un catalizador tipo arcilla pilarizada en un proceso Fenton heterogéneo. Desarrollaron un diseño experimental multivariado (diseño central compuesto) en el que evaluaron como factores la temperatura, la concentración de H_2O_2 y la cantidad de catalizador (arcilla saponita pilarizada con impregnación de Fe), lo que permitió el desarrollo de modelos empíricos cuadráticos para las siguientes variables de respuesta: degradación del colorante, remoción de COT y lixiviación de Fe después de 1, 2, 3 y 4 horas de reacción. Estos modelos fueron adecuados para predecir las respuestas en todo el rango de condiciones experimentales usadas, obteniendo remociones cercanas al 100 % a las 4 horas de reacción. La temperatura, así como la cantidad de catalizador fueron los principales parámetros que afectaron todas las respuestas evaluadas,

⁹⁹ Carriazo J. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. Op. cit. p. 22, 24, 41. ¹⁰⁰ Galeano L.A. *et al.* Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. Op. cit., p. 33, 41, 43, 53.

¹⁰¹ Ramirez J.H. *et al.* Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based Fenton-like Catalyst. Op. cit., p. 40, 41.

mientras que el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 se encontró que era insignificante.

Xu *et al*¹⁰² evaluaron la actividad catalítica de un bentonita modificada con Al/Fe sobre un proceso foto-Fenton utilizando azocarmin B como contaminante modelo y optimizaron tres variables de operación (pH, concentración inicial de colorante y concentración inicial de H₂O₂) sobre la eficiencia de decolorización utilizando la metodología de superficies de respuesta (MSR) con un diseño Box Behnken. El análisis estadístico mostró que el modelo cuadrático propuesto se ajusta a la región experimental estudiada con un coeficiente de correlación R² = 0,9996 obteniendo porcentajes de decolorización de 99,5 %.

Baiocchi *et al.*¹⁰³ aplicaron técnicas cromatográficas HPLC/UV-VIS/DAD y HPLC/MS para el análisis de moléculas sulfonadas presentes en muestras procedentes de la degradación fotocatalítica del naranja de metilo. La información cromatográfica se combinó con los datos obtenidos por MS, MS/MS y UV-VIS/DAD que permitió elucidar las estructuras moleculares atribuibles a los diversos productos de degradación encontrados. La información estructural de los intermediarios de degradación obtenida por MS y (MS²) fue bastante compatible con los pasos de degradación fotocatalítica reportados en la literatura para otras moléculas, en particular respecto a la introducción de grupos OH en el anillo aromático.

Chen *et al*¹⁰⁴ investigaron la eliminación de NM por radiación inducida (radiación γ) del naranja de metilo evaluando la eficiencia de este método sobre la eliminación del azocolorante y los intermediarios generados mediante FTIR y GC/MS. Los resultados demostraron que la mineralización del naranja de metilo puede llevarse a cabo por radiación inducida, pero la tasa de mineralización fue baja, por lo tanto se considera más apropiado utilizar esta tecnología como un método de pretratamiento. Se identificaron N-metilbencenamina, 4-N(dimetilamino) fenol, anilina y 4 hidracinil N,N-dimetilbencenamina como subproductos generados durante la reacción.

¹⁰² Xu T. *et al.* Op. cit., p. 40, 42, 62.

¹⁰³ Baiocchi *et al.* Op.cit., p. 27, 42.

¹⁰⁴ Chen F. *et al.* Op. cit., p. 30, 42.

3. METODOLOGÍA

3.1. Preparación de los catalizadores tipo Al/M PILC.

Se empleó como material de partida una bentonita proveniente del Valle del Cauca (BV), constituida principalmente por montmorillonita. La composición química reportada¹⁰⁵ para esta arcilla expresada en su forma de óxidos es: 60,5 % SiO₂: 24,7 % Al₂O₃; 10,2 % Fe₂O₃; 0,05 % MnO; 3,7 % MgO; 0,64 % CaO; 0,20 % Na₂O; 0.58 % K₂O. En el grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC de la Universidad de Nariño se han adelantado estudios previos para establecer los valores más apropiados de relación atómica molar (RAM) y de relación de hidrólisis (RH) para el sistema Al/Fe, con los cuales se puede estabilizar la mayor proporción de especies activas en la arcilla BV en medio acuoso. La preparación de las arcillas pilarizadas se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito por Galeano et al.^{106.} Se prepararon dos Al/Fe PILCs con las siguientes características: BVAIFe5P (Bentonita colombiana pilarizada con AI/Fe; RAM= 5.0 %): BVAIFe2P (Bentonita colombiana pilarizada con AI/Fe: RAM= 2,0 %). Adicionalmente se prepararon dos catalizadores con los sistema Al/Cu y Al/Fe-Cu para comparar su actividad catalítica con las de las Al/Fe-PILCs. Las características de estos catalizadores fueron: BVAICu5P (Bentonita colombiana pilarizada con Al/Cu; RAM=5,0 %); BVAIFeCu5P (Bentonita colombiana pilarizada con Al/Fe-Cu; RAM=5,0 %).

La arcilla de partida se agitó (suspensión al 2% p/v) en agua destilada por 24 horas a temperatura ambiente. Para los sistemas mixtos Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu, las disoluciones intercalantes se prepararon por mezcla de diferentes volúmenes de 0,2 mol/L de AlCl₃⁻ $6H_2O$, 0,02 mol/L de Fe(NO₃)₃⁻ $9H_2O$ y 0,02 mol/L de CuCl₂⁻ 2 H₂O para alcanzar los valores de RAM deseados. Después, se adicionó lentamente a 70 °C una disolución de NaOH 0,2 mol/L. La solución resultante se envejeció a la misma temperatura por 2 horas, después de eso, se llevó a temperatura ambiente y lentamente se adicionó a la suspensión de la arcilla a una velocidad de 1,5 mL/min, bajo fuerte agitación. La mezcla resultante se almacenó 24 h a la misma temperatura. La arcilla intercalada se filtró por succión, se enjuagó repetidamente con agua destilada, se secó a 60 °C y se calcinó a 500 °C por dos horas.

¹⁰⁵ Galeano L.A. *et al.* Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. Op. cit., p. 33, 41, 43, 53. ¹⁰⁶ Ibid., p. 43.

3.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.2.1. Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

Este análisis permitió cuantificar los elementos (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K) constituyentes de las arcilla de partida, además de permitir la cuantificación de los metales activos (Fe, Cu) fijados en la matriz sólida; para esto se realizó una previa digestión con ácido fluorhídrico.

a) Digestión ácida con HF.

Las muestras completamente secas se tamizaron a malla 80. Se prosiguió tal como se describe a continuación:

- Se pesaron 0,0100 g de muestra en un frasco plástico.
- Se adicionaron 4 mL de HF al 40 % (> 99 % Panreac). Se tapó y se agitó la muestra.
- Se dejó reaccionar la muestra con el ácido durante 12 horas aproximadamente. Posteriormente se agitó, se calentó el frasco a baño maría durante 30 minutos y se dejó enfriar.
- Se adicionaron 10 mL de una disolución saturada de H₃BO₃. Se agitó la muestra y se dejó reposar.
- Se añadieron 9 mL de H₂O desmineralizada y se agitó fuertemente.
- Se determinaron los metales por EAA en un equipo PERKIN ELMER 2380 de la Universidad de Nariño.

b) Determinación de los elementos por EAA.

La preparación de patrones se realizó a partir de soluciones estándar de los elementos en ácido fluorhídrico para realizar las curvas de calibración que se muestran en el anexo A.

3.2.2. Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl

La capacidad de intercambio catiónico (CIC)^{107,108} es una propiedad de gran importancia en el caso particular de las arcillas y una variable determinante en el proceso de modificación, puesto que puede dar una idea inicial del grado de expansibilidad del material de partida. En el caso de los materiales modificados, la CIC residual permite estimar la proporción de carga interlaminar que logró ser intercambiada por policationes metálicos durante el proceso de

¹⁰⁷ Galeano L.A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit., p, 24.

¹⁰⁸ Metodología estandarizada por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis. GIMFC. Departamento de Química. Universidad de Nariño.

intercalación/pilarización. El método para determinar la CIC se adelantó por intercambio extensivo con acetato de amonio para producir la forma NH₄⁺- Arcilla, y el NH₄⁺ intercambiado se cuantificó por análisis micro-Kjeldahl de nitrógeno, previa adición de base concentrada.

Intercambio con Acetato de Amonio: El procedimiento realizado para a determinar CIC se describe a continuación, y el montaje experimental utilizado se presenta en el anexo B.

- Se pesaron1,000 g del sólido y se suspendieron en 45 mL de una disolución de CH₃COONH₄ 2,0 mol/L.
- Se llevó la suspensión a reflujo con agitación constante durante 12 horas. Posteriormente se retiró la solución sobrenadante por centrifugación y se reemplazó por un volumen igual de CH₃COONH₄ 2,0 mol/L, se agitó nuevamente durante 5 horas.
- Se lavó el exceso de CH₃COONH₄ en el sólido con H₂O destilada.
- Se secó el sólido a temperatura ambiente y se realizó análisis micro-Kjeldahl.

Análisis Micro-Kjeldahl: Después de tener las muestras en sus formas NH_4^+ arcilla, se procedió a determinar la cantidad de Nitrógeno (NH_4^+) intercambiado en la arcilla por medio de análisis Micro-Kjeldahl y mediante el siguiente procedimiento:

- Se pesaron 0,300 g del sólido intercambiado y se depositó en el tubo para CIC. Se añadió 2 mL de NaOH 10 N cerrando rápidamente.
- Se encendió el generador de vapor y se cerró el sistema herméticamente.
- Se recibió el NH₃ gaseoso mediante burbujeo sobre 100 mL de una disolución de H₃BO₃ al 4,0 % con 2 gotas de verde de bromocresol.
- Al cabo de 40 minutos se retiró la solución resultante y se retrovaloró con H₂SO₄ 0,02 N previamente estandarizado, hasta cambio de color de azul a amarillo.

3.3. Evaluación catalítica de los materiales.

3.3.1. Ensayo catalítico en fase heterogénea.

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de Naranja de metilo asistida con peróxido de hidrogeno. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura ambiente promedio de 18°C y presión ambiente de la ciudad de Pasto (560 mmHg), en un reactor de vidrio tipo "Semibatch" con una capacidad de 500 mL como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Montaje experimental empleado para los ensayos catalíticos

Fuente: Esta investigación

El reactor está abierto a la atmósfera en la parte superior, provisto con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción, así:

- 1. La adición de peróxido de hidrógeno.
- **2.** Un electrodo para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio reaccionante.
- **3.** Una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire para evitar la acumulación del CO₂ que afecte el proceso de la reacción.
- **4.** Una jeringa que permite extraer cantidades de solución reaccionante para el seguimiento de la concentración del contaminante, en este caso en términos de color orgánico, en función del tiempo de reacción.

En cada ensayo se siguió este procedimiento: el reactor se cargó con 250 mL de disolución de NM (Sigma Aldrich, 85 %) 100 mg/L y 1,25 g de catalizador a evaluar (5 g/L de catalizador), con un burbujeo de aire aproximadamente de 2 L/h y agitación magnética constante. La adición de la solución de H_2O_2 (Panreac, 30 %) 8,905 mmol/L (equivalente a 0,9 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización completa del NM de acuerdo a la ecuación (17)) se hizo a razón de 3,0 mL/h; esta adición solo se inició 15 minutos después de comenzar la agitación y el burbujeo de aire. El tiempo cero de la reacción se tomó con el inicio

de la adición de peróxido de hidrógeno y a partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras de 2,5 mL de solución que fueron microfiltradas (filtros Millipore 0,45 µm) para separar el catalizador y reservadas el análisis de eliminación de NM, H₂O₂ remanente [H₂O₂]_{rem} y seguimiento cromatográfico de los intermediarios, por un tiempo total de reacción de 4 h.

El pH del medio acuoso se ajustó a 3,7 o 7 para evaluar la influencia del pH en dicha reacción, el cual se controló constantemente mediante adición de gotas de $H_2SO_40,1$ mol/L y NaOH 0,1 mol/L

El seguimiento a la concentración del NM se realizó por espectrofotometría visible a λ = 466 nm.

3.3.2. Ensayo catalítico con metales activos en fase homogénea.

Los ensayos se llevaron a cabo en el mismo montaje experimental del ítem 3.3.1. (Figura 6). Se utilizaron en este caso los metales activos disueltos, en lugar de inmovilizados en las matrices sólidas, con fines comparativos. Para ello se reemplazó el catalizador sólido por sales de Fe y Cu para conseguir una concentración de 1000 mg/L de Fe o 1000 mg/L de Cu o una mezcla de ambos metales (500 mg/L de Fe y 500 mg/L de Cu). Se empleó la misma concentración de peróxido (8,905 mmol/L) en todos los casos.

3.4. Parámetros de respuesta

Los parámetros de respuesta que se emplearon para analizar las muestras tomadas en los ensayos catalíticos fueron las siguientes:

3.4.1. Seguimiento espectofotométrico del NM en el visible.

Se siguió el cambio en la concentración de NM durante las 4 horas de reacción por espectrofotometría visible. Para ello se tomó 1,0 mL de muestra y se aforó a 10 mL con agua destilada. Se midió la absorbancia a $\lambda_{max} = 466$ nm en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300. La curva de calibración empleada se muestra en el anexo C.

3.4.2. Determinación del peróxido remanente [H₂O₂]_{rem}

La determinación de la concentración de peróxido remanente de cada una de las muestras en el seguimiento de los test catalíticos se hizo por espectrofotometría visible. Se midió la absorbancia de la solución amarilla formada por la reacción entre el peróxido remanente y el yoduro de potasio.Para ello se tomaron 0,5 mL de muestra de peróxido, se agregaron 0,2 mL de molibdato de amonio 0,01 mol/L, que actúa como catalizador y estabilizador de la reacción, y 2,0 mL de yoduro de potasio 0,1 mol/L. La solución resultante se dejó reposar por 10 minutos

aproximadamente para desarrollar el color, se midió 1,0 mL de la solución y se aforó a 10,0 mL; por último, se midió la absorbancia a λ_{max} = 361 nm en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300. La curva de calibración se muestra en el anexo D.

3.5. Optimización de los factores de reacción mediante la metodología de superficies de respuesta

Para la optimización del proceso PCFH del NM se empleó el diseño experimental descrito en la tabla 5. Para los ensayos catalíticos se empleó el montaje descrito en el apartado 3.3.1, con un diseño multifactorial tipo 2^4 , que consta de 16 experimentos, con el fin de obtener los valores óptimos de cada factor que maximizan la respuesta del catalizador. Se inició con 16 experimentos en orden aleatorio, evaluando simultáneamente 4 factores (pH, concentración de NM [NM], concentración de peróxido inicial [H₂O₂]₀, y cantidad de catalizador [CAT]) en dos niveles cada uno (alto y bajo).

FACTOR	NIVEL BAJO (-1)	NIVEL ALTO (+1)
рН	3,7	7
[NM] ₀	50 mg/L	200 mg/L
[H ₂ O ₂] ₀	6,85mmol/L (equivalente a 0,5 veces la estequiométrica para 100 mg/L de NM)	10,96 mmol/L (equivalente a 2,0 veces la estequiométrica para 100 mg/L de NM)
[CAT]	0,5 g/L	5,0 g/L

Tabla 5.	Valores	de los	niveles	para el	diseño	experimental
	v aloi 03	uc 103	11100100	paraci	aiscrio	coperintental

Fuente: Esta investigación.

Se tomaron como parámetros de respuesta de éste diseño experimental la concentración de peróxido remanente ($[H_2O_2]_{rem}$) y el porcentaje de eliminación del NM (%NM).

3.6. Identificación cromatográfica de los intermediarios de oxidación del NM

3.6.1. Análisis por HPLC-DAD

Para el análisis por HPLC-DAD de los intermediarios generados en la reacción PCFH del NM, se tomaron muestras de ensayos catalíticos seleccionados durante las 4 horas de reacción. Antes de analizar las muestras obtenidas de los test catalíticos, se establecieron los tiempos de retención, así como las curvas de calibración, se determinación los correspondientes límites de detección, utilizando

patrones de los intermediarios más probables de la oxidación del NM de acuerdo a lo reportado en la literatura¹⁰⁹.

Los compuestos analizados mediante esta técnica fueron: naranja de metilo, ácido malónico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido acético, acido fórmico, ácido butírico, ácido oxálico y ácido sulfanilico. El procedimiento efectuado sobre las muestras se muestra a continuación:

- Se tomó 1,0 mL de muestra del ensayo catalítico y se aforó a 10,0 mL.
- Se tomó 1,0 mL de la solución anterior y se filtró con filtro 0,22 µm (Millipore)
- Se ajustó el pH a 3,0 para asegurar la forma molecular de los analitos protonados
- Se invectaron 20 µL al cromatógrafo líquido HPLC

Las condiciones de análisis, el gradiente empleado, las curvas de calibración se muestran en el anexo E.

3.6.2. Análisis por GC/MS

Se realizó una serie de análisis mediante GC/MS para identificar otros intermediarios que se pueden generar por la degradación del NM mediante la PCFH, como aminas, hidracinas, anilinas etc¹¹⁰. El procedimiento que se llevó a cabo se muestra a continuación:

- Se tomó 1 mL de muestra del ensavo catalítico y se aforó a 10.0 mL ٠
- Se tomaron 3.5 mL de la solución y se ajustaron el pH a 7,0
- Se realizaron 3 extracciones con porciones de 10,0 mL de acetato de etilo
- Se invectaron 10,0 µL al cromatógrafo GC/MS
- Se agregó MgSO₄ anhídro para eliminar el agua
- Se concentró la muestra a un volumen de 1.0 mL

Para la cuantificación de los analitos se empleó el método de estándar Interno utilizando una solución estándar de n-tetra decano C₁₄H₃₀ Las condiciones de análisis se muestran en el anexo F. Los espectros de masas de los compuestos identificados se compararon con los espectros de masas de las bases de datos de NIST y WILEY 9 para su identificación.

Todos los reactivos empleados en ambas técnicas fueron grado analítico, a excepción del metanol y acetato de etilo que se usaron grado HPLC.

¹⁰⁹ Velegraki T., Poulios I., Charalabaki M., Kalogerakis N., Samaras P., Mantzavinos D. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2006). vol. 62, p. 159–168. ¹¹⁰ You- Peng C. *et al.* Op. cit., p 30, 49.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Características fisicoquímicas de los catalizadores

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico CIC, y la composición porcentual de los metales activos (AI, Fe, Cu) en los catalizadores preparados, para determinar el efecto de la RAM sobre la inserción de dichos metales en la arcilla. La RAM es la relación atómica porcentual entre los metales activos (Al-Cu)y el total de los metales contenidos (AI, Fe y/o Cu). Para el caso del sistema Al/Fe, como ejemplo, se calculó como se muestra a continuación:

RAM (%) =
$$(\underbrace{\text{mmol Fe}}_{\text{mmol Al} + \text{mmol Fe}} x 100$$

Los resultados de CIC y del contenido de Al, Fe y Cu se muestran en la tabla 6.

RAM (%)	CONTENIDO Al/Fe/Cu (mol/mol/mol)	CIC	%CC	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CuO
0,0	NA	89	NA	24,7	10,2	0,00
2,0	98/2/0	40	55	34,1	11,2	0,00
5,0	95/5/0	49	45	33,9	13,1	0,00
5,0	95/0/5	40	55	40,8	10,1	0,51
5,0	95/2,5/2,5	47	47	36,1	11,5	0,17
	RAM (%) 2,0 5,0 5,0 5,0	CONTENIDO RAM (%) CONTENIDO Al/Fe/Cu (mol/mol/mol) 0,0 NA 2,0 98/2/0 5,0 95/5/0 5,0 95/0/5 5,0 95/2,5/2,5	CONTENIDO RAM (%) Al/Fe/Cu (mol/mol/mol) CIC 0,0 NA 89 2,0 98/2/0 40 5,0 95/5/0 49 5,0 95/0/5 40 5,0 95/2,5/2,5 47	CONTENIDORAM (%)Al/Fe/Cu (mol/mol)CIC %CC0,0NA89NA2,098/2/040555,095/5/049455,095/0/540555,095/2,5/2,54747	RAM (%) Al/Fe/Cu (mol/mol/mol) CIC %CC %Al₂O₃ 0,0 NA 89 NA 24,7 2,0 98/2/0 40 55 34,1 5,0 95/5/0 49 45 33,9 5,0 95/0/5 40 55 40,8 5,0 95/2,5/2,5 47 47 36,1	CONTENIDO Al/Fe/Cu (mol/mol/mol)CIC%CC%Al2O3%Fe2O30,0NA89NA24,710,22,098/2/0405534,111,25,095/5/0494533,913,15,095/0/5405540,810,15,095/2,5/2,5474736,111,5

 Tabla 6. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados.

NA: No Aplica

RAM: Relación atómica molar adicionados al mineral de partida en base seca.

CIC: Capacidad de Intercambio catiónico

% CC: Porcentaje de carga compensada

Fuente: Esta investigación.

De acuerdo a la tabla 6 se puede evidenciar un incremento en el porcentaje de los metales contenidos en las arcillas modificadas con respecto a los del material de partida, lo que demuestra una incorporación de Al, Fe y/o Cu sobre los sólidos modificados mediante intercalación/pilarización. La inserción de Fe es más

efectiva que la de Cu, reflejada en un mayor porcentaje de incorporación en todos los catalizadores. También se nota evidentemente, que solo una proporción muy baja del Cu adicionado logra efectivamente ser incorporado dentro de la estructura de la Al/Cu-PILC final.

Además se observa una disminución de la CIC en todos los sólidos modificados, hasta valores que oscilan entre los 40-49 meq de $NH_4^+/100$ g de arcilla en comparación con la arcilla sin modificar (89 meq de $NH_4^+/100$ g de arcilla). Con respecto a la compensación de carga positiva, los sólidos BVAIFe2P y BVAICu5P presentaron un mayor porcentaje que los otros materiales, lo que infiere una mejor intercalación y estabilización de los oligocationes de elevada carga en estos materiales. El porcentaje de Al es mayor en estos sólidos, lo que indica que el policatión de aluminio (tipo Keggin) se intercala de manera más específica y compensa de forma más eficiente la carga interlaminar del aluminosilicato.

Entre los dos sólidos del sistema Al/Fe (BVAIFe2P y BVAIFe5P) se encontró una mejor incorporación de Al y Fe en el sólido con menor RAM (2,0 %), reflejada en un mayor % CC. Esto indica que el aumento de la cantidad de Fe desfavorece la incorporación de los metales en los sólidos preparados. Cuando la fracción de Fe en la solución intercalante aumenta, puede llevar a la formación de especies poliméricas de baja condensación, con el subsecuente decrecimiento en la cantidad de policationes tipo Keggin, posiblemente porque la naturaleza más acida del ion Fe³⁺ con respecto al Al³⁺ conduce a un pH final ligeramente inferior después del proceso de envejecimiento (considerando que la relación OH⁻/ metal era la misma para todas las polimerizaciones). Estas pequeñas variaciones en el pH final de la solución intercalante pueden afectar la especiación del aluminio en el sistema¹¹⁰ y explican los resultados obtenidos en el sistema Al/Fe.

4.2. Propiedades catalíticas de los materiales en la reacción PCFH del NM.

4.2.1. Desempeño catalítico de los materiales a pH neutro.

Con los cuatro catalizadores preparados, se realizó un ensayo para evaluar su actividad catalítica en la PCFH a un pH de operación estándar diferente al reportado en la literatura como óptimo (3,7 para Al/Fe PILCs, 5,5 para Al/Cu PILCs y 4,6 Al/Fe-Cu PILCs)^{111,112,113,114,115}. Para ello se evaluó la eficiencia de estos

¹¹¹ Galeano L.A. *et al.* Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. Op. cit., p. 33, 41, 43, 51.
¹¹² Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Maiesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papavannakos N, Gangas N, F

 ¹¹² Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N, Gangas N.H.
 Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2000). vol. 27, p. 225–230.
 ¹¹³ Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J.-M. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. Appl. Catal. B-Environ. (2003). vol. 44, p. 1–8.

¹¹⁴ Barrault J., Tatibouët J.-M., Papayannakos N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. <u>En:</u> Cr. Acad. Sci II. (2000). vol. 3, p. 777–783.

¹¹⁵ Tatibouët J.-M., Guélou E., Fournier J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. <u>En:</u> Top. Catal. (2005). vol. 33, p. 225–232.

catalizadores en un pH de operación de 7,0, teniendo en cuenta el pH típico de los efluentes coloreados de neutro a ligeramente básico. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.



Figura 7. Eliminación de NM a pH 7,0. $[NM]_0 = 100 \text{ mg/L}, [H_2O_2]_0 = 8,905 \text{ mmol/L},$ [CAT] = 5,0 g/L, temperatura 18,0 ± 2 °C, presión atmosférica 0,71 atm.

En la gráfica se observa un porcentaje de eliminación superior al 40 % durante la primera hora de reacción hasta llegar a porcentajes superiores al 80 % a las 4 h de reacción. El catalizador que presentó una mayor eficiencia de eliminación de NM fue BVAIFe2P, con un 85 %. Estos son buenos resultados, considerando que no se realizó la reacción al pH óptimo de cada uno de los catalizadores. Esto demuestra que la BVAIFe2P es un catalizador con alta eficiencia incluso operando a pH neutro, muy cercano al valor característico de la mayoría de fuentes de las aguas residuales de la industria textil y otros efluentes contaminados; esto permitiría disminuir al máximo o incluso eliminar completamente la adición de ácido para disminuir el pH del afluente a tratar en el caso de aplicar la PCFH en estos sistemas.

La eficiencia de eliminación de NM del catalizador BVAIFeCu5P es menor que la eficiencia mostrada por los catalizadores en los que solo se tiene incorporado un metal, Fe (BVAIFe2P) y Cu (BVAICu5P), lo que demuestra que no hay un efecto sinérgico por el hecho de estabilizar ambos metales en el mismo catalizador. El porcentaje obtenido por la arcilla de partida BV no superó el 40 % de eliminación,

Fuente: Esta investigación.

lo que confirma la actividad catalítica de las arcillas modificadas, y que dicha eliminación no es solamente producto de la adsorción del contaminante en las láminas de la arcilla, efecto que si explica en su mayor parte lo observado con el mineral de partida.

En la Figura 8 se muestra el cambio en la concentración del peróxido libre a lo largo de las mismas reacciones. Una baja concentración de peróxido libre evidencia que la reacción se está llevando a cabo mediante el mecanismo previsto (formación de radicales hidroxilo) y no como producto de un ataque directo (no activado) del agente oxidante sobre las moléculas de sustrato. Esta última trayectoria de reacción supone un consumo menos eficiente del agente oxidante, ya que el peróxido de hidrógeno presenta un potencial de oxidación sensiblemente menor al de los radicales hidroxilo. Así, una menor concentración de peróxido remanente en solución puede correlacionarse con una mayor eficiencia catalítica del material activo. De acuerdo a esto, los materiales más eficientes en la descomposición del peróxido de hidrógeno adicionado fueron BVAICu5P y BVAIFeCu5P, seguidos por BVAIFe2P, solo en un tercer lugar. Esto indica, que aunque los dos primeros materiales promuevan una mayor velocidad de descomposición del agente oxidante, al no verse esta traducida en una mayor eficiencia catalítica posiblemente se deba a que inducen la descomposición a oxígeno molecular y agua, en lugar de hacia los radicales activos de interés. También puede deberse a que el contenido metálico activa más rápidamente el peróxido hacia radicales, pero estos no encuentran una apropiada concentración de sustrato orgánico y por tanto se acoplan o descomponen en reacciones colaterales. De esta forma, el material BVAIFe2P muestra la mayor eficiencia catalítica con una concentración de peróxido remanente intermedia, pero mejor aprovechada por parte del catalizador hacia la formación de radicales activos en la descomposición del contaminante orgánico. Además de lo anterior, es importante tener en cuenta que el pH óptimo de operación de los catalizadores a base de Cu es 5,5 y se encuentra menos alejado de la condiciones de pH neutro empleadas en estos ensayos catalíticos, que el pH óptimo de operación de este tipo de catalizadores a base de Fe (3,7), lo que puede explicar también en parte este comportamiento.

Adicionalmente se puede notar que la $[H_2O_2]_{rem}$ aumenta con el tiempo de reacción, lo que sugiere que la degradación del colorante continua más allá de las 4 horas de reacción chequeadas en estos ensayos catalíticos.

Figura 8. Concentración de peróxido remanente durante la eliminación de NM a pH 7,0, $[NM]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 8,905 \text{ mmol/L}$, [CAT] = 5,0 g/L, temperatura 18,0 ± 2 °C, presión atmosférica 0,71 atm.



Fuente: Esta investigación.

Los catalizadores resultaron estables a la lixiviación de los metales en el medio de reacción; la concentración de Fe y Cu medida al final de los test catalíticos no superó los 0,1 mg/L, en ninguno de los casos.

4.2.2. Comportamiento catalítico de la PCFH con los metales activos en fase homogénea

Para comparar la eficiencia en la eliminación del NM de los sólidos preparados con los metales activos en fase homogénea se realizó una serie de ensayos con los mismos metales disueltos en el medio de reacción. En la figura 9 se muestran los perfiles de la reacción PCFH actuando sobre NM en presencia de 1000 mg/L de Fe o Cu, o de 1000 mg/L de (Fe+Cu). Al utilizar Fe disuelto como catalizador en fase homogénea, el porcentaje de eliminación a las 4 h de reacción superó el 90 %, lo que no ocurrió con el Cu cuyo porcentaje de eliminación máximo solo fue cercano al 60 %. Esto evidencia una mayor actividad catalítica intrínseca del Fe frente al Cu, al menos en fase homogénea. No obstante, cuando se empleó una mezcla de ambos metales, no se observó un crecimiento en el porcentaje de eliminación, que estuvo incluso por debajo del alcanzado por el Fe solo. Esto permite concluir que en este sistema bimetálico no se obtiene un efecto sinérgico, tampoco en fase homogénea, que incremente la eficiencia catalítica del sistema. El resultado más relevante, es que la adición simultánea de los dos metales no se traduce en una suma de los efectos individuales de los mismos sobre la actividad catalítica. Esto puede deberse a un mecanismo competitivo de los dos metales por el peróxido de hidrógeno presente en el medio de reacción. Aunque los porcentajes de eliminación fueron elevados, incluso un poco superiores a los obtenidos con las arcillas pilarizadas con los mismos metales, cabe destacar que las concentraciones netas de los metales que fueron inmovilizados en estos materiales fueron mucho menores a las cantidades de los mismos disueltas en esta serie de ensayos catalíticos (97,8 mg de Fe en el catalizador BVAIFe2P, 114,5 mg de Fe en el catalizador BVAIFe5P).Se debe tener en cuenta que la utilización del catalizador en fase homogénea supone el inconveniente adicional de no poder recuperar el catalizador del medio al final de la reacción, convirtiéndose en un contaminante más, en este caso, con concentraciones finales de los metales demasiado elevadas.

Pese a la menor actividad catalítica intrínseca demostrada por el Cu frente al Fe, si se puede observar que el Cu no presenta el problema del tiempo de inducción, al menos no tan prolongado, que tiene el Fe al menos en tiempos de reacción inferiores a 30 min. Por último, estos ensayos demuestran que las concentraciones de Fe y/o Cu determinadas al final de los ensayos catalíticos en fase heterogénea (< 0,1 mg/L) no son responsables de la actividad observada en presencia de los catalizadores sólidos.





Fuente: Esta investigación

4.3. Optimización de los principales factores de reacción

La optimización de los principales factores de la reacción PCFH para la eliminación del NM se hizo aplicando un diseño de experimentos multifactorial; esto permitió el modelamiento matemático y análisis de los resultados. El arreglo experimental consistió en un diseño multifactorial 2⁴,que constó de 16 experimentos en un solo bloque, para encontrar los valores óptimos de cada factor que maximizan la respuesta del catalizador, es decir, maximizan la eliminación del

NM y simultáneamente minimizan la concentración libre de peróxido. Se inició con 16 experimentos en orden aleatorio, evaluando 4 factores en dos niveles (tabla 5)

El catalizador elegido para este proceso fue BVAIFe2P por sus mejores características fisicoquímicas y mayor desempeño catalítico frente a los otros catalizadores analizados. La matriz de experimentos se muestra en la tabla 7. Se hizo el seguimiento a la eliminación del NM midiendo la absorbancia de las disoluciones a 466 nm, ya que la intensidad de la coloración permite una medida confiable aún en bajas concentraciones de NM. Por otra parte, la medida de peróxido de hidrógeno libre en el medio de reacción es una medida indirecta de la eficiencia del catalizador para activar el peróxido hacia especies altamente reactivas en la eliminación de compuestos orgánicos. Para encontrar las condiciones óptimas de reacción, se analizaron los datos con el paquete estadístico profesional Statgraphics ® Centurion XVI.

Se analizó cada parámetro de respuesta individualmente, para establecer la incidencia de los factores sobre cada uno de ellos y finalmente se realizó el análisis simultáneo considerando ambas respuestas para encontrar las condiciones óptimas de reacción teniendo en cuenta no solamente la destrucción del colorante, sino también el mejor aprovechamiento del H_2O_2 .

4.3.1. Análisis respecto al porcentaje de eliminación de NM

Se hicieron las estimaciones para cada uno de los efectos sobre los factores experimentales y sus interacciones, con el fin de establecer el error estándar para cada uno y con ello el error experimental de la respuesta % eliminación NM.

Efecto	Estimado	Error Estándar
promedio	73,1544	1,22287
A:[CAT]	6,67625	2,44573
B:pH	-3,41625	2,44573
C:[NM]	3,41875	2,44573
$D:[H_2O_2]$	16,6137	2,44573
AB	-5,57375	2,44573
AC	-5,78375	2,44573
AD	-4,25875	2,44573
BC	-9,99125	2,44573
BD	-2,15625	2,44573
CD	-1,94625	2,44573

	Tabla 7. Efectos	estimados pa	ara porcentaie	e de	eliminación N	M
--	------------------	--------------	----------------	------	---------------	---

Errores estándar basados en el error total con 5 G.L. Fuente: Esta investigación

La tabla 8 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos y sus interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide el error de muestreo. El factor de inflación de varianza (V.I.F.) más

grande, es igual a 1,0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serán iguales a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión entre los efectos.

		Facto	ores*		Respu	estas**
Experimento No	[H ₂ O ₂] ₀ (M)	[CAT] (g/L)	[NM] ₀ (mg/L)	pH reacción	Eliminación NM ⁽¹⁾ (%)	[H ₂ O ₂] _{rem} ⁽²⁾ (mmol/L)
1	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	47,8	0,72
2	(+1)	(-1)	(-1)	(-1)	69,2	2,00
3	(-1)	(+1)	(-1)	(-1)	64,8	0,26
4	(+1)	(+1)	(-1)	(-1)	90,9	1,70
5	(-1)	(-1)	(+1)	(-1)	67,7	0,48
6	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	90,2	5,50
7	(-1)	(+1)	(+1)	(-1)	81,6	0,58
8	(+1)	(+1)	(+1)	(-1)	86,7	3,70
9	(-1)	(-1)	(-1)	(+1)	63,7	0,59
10	(+1)	(-1)	(-1)	(+1)	80,2	3,30
11	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	72,4	0,65
12	(+1)	(+1)	(-1)	(+1)	82,7	2,20
13	(-1)	(-1)	(+1)	(+1)	58,3	0,81
14	(+1)	(-1)	(+1)	(+1)	81,4	2,10
15	(-1)	(+1)	(+1)	(+1)	62,5	0,57
16	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	70,5	2,50

 Tabla 8. Resultados diseño experimental

[H₂O₂]₀: Concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

[NM]₀: Concentración inicial de naranja de metilo.

* Niveles de los factores definidos previamente en la tabla 5

** Respuestas a 4 horas de reacción.

Fuente: Esta investigación.

El promedio global del porcentaje de eliminación de NM se puede ver afectado por el valor estimado de los factores y sus interacciones. Así, la tabla indica que la concentración de peróxido (D) tiene un efecto de aumento (signo +), y es el factor que lo hace en mayor proporción (aumenta el promedio en 16,6125 % de eliminación de NM) seguido por la cantidad de catalizador (C), mientras que la interacción entre el pH y la concentración inicial de NM (BC) tiene un efecto negativo (signo -) considerable en la eliminación de NM (disminuye el promedio en 9,99125%); esto se puede deber al efecto que tiene el pH sobre la forma molecular (iónica o neutra) en la que prevalece el contaminante en función de éste, como se explica más adelante. Aparentemente un mayor pH, al obligar que predomine la forma iónica, afecta la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador (predominantemente aniónica, si atendemos a la densidad de carga negativa que caracteriza a los aluminosilicatos de tipo esmectita) y, con esto, también el desempeño catalítico global. Para evaluar la significancia estadística de los factores sobre la respuesta de interés, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) el cual se muestra en la tabla 9.

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:[CAT]	178,289	1	178,289	7,45	0,0413
B:pH	46,6831	1	46,6831	1,95	0,2213
C:[NM]	46,7514	1	46,7514	1,95	0,2210
$D:[H_2O_2]$	1104,07	1	1104,07	46,14	0,0011
AB	124,267	1	124,267	5,19	0,0716
AC	133,807	1	133,807	5,59	0,0644
AD	72,5478	1	72,5478	3,03	0,1421
BC	399,3	1	399,3	16,69	0,0095
BD	18,5977	1	18,5977	0,78	0,4183
CD	15,1516	1	15,1516	0,63	0,4623
Error total	119,632	5	23,9264		
Total (corr.)	2259,09	15			

Tabla 9. Análisis de Varianza % eliminación NM

Fuente: Esta investigación

La tabla ANOVA particiona la variabilidad del % Eliminación NM en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 3 efectos tienen una valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0% (A, D y la interacción BC). El efecto estimado de los factores y sus interacciones, y la significancia estadística de los mismos, se puede apreciar en el diagrama de Pareto de la Figura 10:



Figura 10. Diagrama de Pareto para el porcentaje de eliminación NM

Fuente: Esta investigación.

De acuerdo al diagrama de la figura 10, los únicos factores que fueron estadísticamente significativos sobre la eliminación del NM fueron $[H_2O_2]$ y [CAT] los cuales incrementaron la eliminación del NM (aumentando el porcentaje de eliminación del mismo) y la interacción BC que produce un efecto negativo (reduce el porcentaje de eliminación de NM), los mismos identificados previamente en el análisis ANOVA.

Adicional al diagrama de Pareto, en la figura 11 de efectos principales se puede observar que el factor más influyente sobre la eliminación del NM es la concentración inicial de peróxido, el cual juega un papel esencial en la eliminación del NM. Encontrar la concentración adecuada de peróxido es entonces, primordial para aumentar la eficacia del proceso en la eliminación del NM sin que ocurran efectos adversos por el exceso del mismo. Incrementar la concentración de peróxido favorece la producción de radicales HO• en el medio; sin embargo, la producción de radicales hidroxilo no debe ser excesiva, ya que al incrementar la concentración de peróxido, aunque la formación de radicales hidroxilo se incrementa, también se puede perder eficiencia por dos vías: reacción con el H₂O₂ libre para formar radicales HO₂•, menos reactivos que el radical HO•, y reacción con HO₂• llevando a la descomposición neta del agente oxidante en agua y oxígeno¹¹⁶, es decir, desperdiciando el único reactivo agregado al proceso:

$$H_2O_2 + HO' \longrightarrow HO_2 + H_2O$$
 (21)

$$HO_2 + HO \rightarrow H_2O + O_2$$
 (22)



Figura 11. Efectos principales para el porcentaje de eliminación de NM

Fuente: Esta investigación

Del mismo modo, el efecto de la concentración de catalizador puede ser explicado teniendo en cuenta que un aumento en la cantidad de catalizador favorece la producción de radicales hidroxilo al encontrar el agente oxidante una mayor concentración de sitios activos y una mayor superficie que promueve la interacción

¹¹⁶ Bouanimba N., Zouaghi Z., Laid N., Sehili N. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ particles: Effect of pH and inorganic salts. <u>En:</u> Laboratoire des Sciences et Technologie de lenvironnement (LSTE), département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Mentouri-Constantine, Algeria.

del NM con los radicales, incrementando de esta forma el porcentaje de eliminación del colorante. Aunque en principio el efecto de la concentración inicial de NM pueda parecer contradictorio se debe recordar que la cinética del proceso también depende de la concentración de sustrato y, por esto, mayores concentraciones iniciales de colorante llevan a más elevados porcentajes de eliminación del mismo a un tiempo de reacción fijo.

Aunque el pH juega un papel importante en las reacciones catalíticas y fotocatalíticas, en este estudio no se encontró un efecto significativo sobre la eliminación del NM, pero sí una contribución significativa de la interacción entre el pH y la concentración inicial de NM (interacción BC del diagrama de Pareto, figura 10). Para poder explicar el efecto negativo de esta interacción, se debe tener en cuenta que el estado de ionización del NM depende del pH del medio de reacción y su interacción con la carga neta negativa de las láminas de la arcilla pilarizada. Al realizar el proceso nivel alto de pH (7,0), predomina la forma desprotonada del NM; por lo tanto, la interacción del NM sobre la arcilla se verá desfavorecida por las fuerzas de repulsión entre las cargas negativas netas de las láminas del catalizador y del contaminante. Entre tanto, bajo pH bajo reacción (3,7), al estar el NM predominantemente protonado, y con una carga positiva neta, la interacción será más favorable por las fuerzas de atracción entre las láminas negativamente cargadas y la carga positiva del contaminante. De esta manera, un aumento en el pH en el intervalo de estudio tiene como efecto una disminución neta de la eficiencia de decolorización del NM, y entre más alta sea la concentración inicial del colorante, este efecto será más significativo, debido a la mayor cantidad de contaminante presente en el medio de reacción.

Figura 12. Efecto del pH sobre el estado de ionización del NM.



Fuente: Barka *et al.*¹¹⁷

¹¹⁷ Barka N., Assabbane A., Nounah A., Dussaud J., Ait Ichou Y. Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions. <u>En:</u> Phys. Chem. News. (2008). vol. 41, p. 85-88.

Para realizar la anterior afirmación también se debe tener en cuenta la influencia que tiene el pH en la carga interlaminar de la arcilla pilarizada, esto es, tener en cuenta que cada material tiene su propio punto de carga cero (PCZ). El punto de carga cero de un material es el pH al cual el material presenta cantidades iguales de cargas positivas y negativas. Esto es importante, ya que permite estimar la carga superficial del catalizador a cada pH en particular; en nuestro caso, esto es relevante para poder explicar la interacción favorable o desfavorable de la superficie con la forma iónica del azo-colorante a cada pH de trabajo durante los ensayos catalíticos. A este respecto, Helmy et al.¹¹⁸ encontraron que el PCZ de una montmorillonita se encuentra en un rango de pH entre 4,5 y 5,9, en general incrementando con el contenido de Al en el material. Sin embargo, este valor no representa valores reales de PCZ ya que algunos materiales siguen cargados negativamente durante la determinación de la PCZ. Esto significa que si bien por debajo de 4,5 probablemente la carga de la superficie sea predominantemente positiva y la interacción sería de repulsión con la carga positiva del NM, los resultados experimentales sugieren que este catalizador en el pH de trabajo continúa cargado negativamente y que por lo tanto se hace necesario calcular en trabajos posteriores el valor real de PCZ que pueda explicar totalmente el efecto del pH en la interacción contaminante/catalizador.

Con el anterior análisis estadístico, se derivó un modelo matemático ajustado que permite predecir la respuesta en función de los valores que adopta cada uno de los factores experimentales. En la tabla 10 se muestran los coeficientes de regresión lineal para cada factor e interacción. Como se había mencionado antes, el factor con mayor peso sobre la decolorización del NM es en definitiva la concentración (y/o dosis) de H_2O_2 que se emplee.

Coeficiente	Estimado
Constante	9,66909
A:[CAT]	8,71437
B:pH	6,81571
C:[NM]	0,300595
$D:[H_2O_2]$	31,1841
AB	-0,750673
AC	-0,017137
AD	-1,8414
BC	-0,0403687
BD	-1,27135
CD	-0,0252456

Tabla 10. Coeficiente de regresión para % eliminación NM

Fuente: Esta investigación

¹¹⁸ Helmy A. K., Ferreiro E.A. Bussetti S. G. Cation exchange capacity and condition of zero charge of hidroxy- Al monmorillonite. <u>En:</u> Clay. Clay. Miner. (1994). vol. 42, no 4, 444-450.

La ecuación del modelo ajustado, que indica la interacción entre los factores experimentales más influventes es:

% eliminación NM = 9,66909 + 8,71437*[CAT] + 6,81571*pH+ 0,300595*[NM]₀ + 31,1841*[H₂O₂]₀ -0,750673*[CAT]*pH - 0,017137*[CAT]* [NM]0 - 1,8414*[CAT]*[H2O2]0 - 0,0403687* pH*[NM]0-1,27135*pH*[H₂O₂]₀ - 0,0252456*[NM]₀*[H₂O₂]₀ (23)

Para establecer el nivel de ajuste del modelo matemático con los resultados experimentales se calculó el % de eliminación de NM estimado para cada experimento y se comparó con el experimental (figura 13).

Figura 13. Correlación entre datos experimentales y calculados para respuesta porcentaje de eliminación de NM.



Fuente: Esta investigación

El coeficiente de correlación R² fue de 0,9475 lo que indica un nivel muy alto de ajuste entre los valores predichos y los obtenidos experimentalmente lo que demuestra que el modelo predice información significativa sobre la relación entre los factores y la respuesta de interés. Esto también sugiere que los factores experimentales seleccionados en este estudio son los que afectan de manera predominante la decolorización de NM mediante el proceso tipo Fenton heterogéneo PCFH. Este valor es además, muy cercano al obtenido por otros autores^{119,120,121} ($R^2 = 0,992$ a 0,996), con azocarmin B, azul ácido 9 y carbaril respectivamente. Este valor es muy satisfactorio teniendo en cuenta que solamente se realizó una réplica de los experimentos. Gutierrez et al¹²² sugieren que incluso con una réplica (16 pruebas) de este diseño muchas veces es suficiente para estudiar hasta los 10 efectos de interés y alcanzar el óptimo del

¹¹⁹ Xu T. *et al.* Op. cit., p. 40, 42, 62. ¹²⁰ Jaramillo A. C., Echavarría A. M., Hormaza A. Box-Behnken Design for Optimizing the Acid Blue Dye Adsorption on Flower wastes. En: Ing. Cienc. (2013). vol. 9, No. 18. P. 75-91

Chattoraj S., Mondal N. K., Das B., Roy P., Sadhukhan B. Carbaryl removal from aqueous solution by Lemma major biomass using superface methodology and artificial neural network. (2014). vol. 2, p. 1919-1928.

Gutierrez H., De la Vara R. Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw Hill. Segunda Edición (2008).

diseño experimental, si se escogen bien los rangos de valores entre los que se circunscriben los niveles experimentales de todos los factores.

Teniendo en cuenta el % de eliminación de NM como único parámetro de respuesta, las condiciones óptimas de reacción son las que se muestran en la tabla 11.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	3,7	7,0	3,7
$[NM]_0$ (mg/L)	50,0	200,0	200,0
[CAT] (g/L)	0,5	5,0	5,0
$[H_2O_2]$ (mmol/L)	6,85	10,96	10,96

Tabla 11. Valores óptimos para respuesta % eliminación NM

Fuente: Esta investigación.

Los valores óptimos en la tabla 11 sugieren que la eliminación de NM se favorece para altas concentraciones de peróxido de hidrogeno, catalizador y NM, bajo un pH tan bajo como es posible. Sin embargo, el hecho de que los valores óptimos se encuentren siempre en alguno de los límites de los intervalos estudiados para cada factor, también sugiere que se podría optimizar aún más el sistema empleando mayores relaciones [CAT], [NM] y $[H_2O_2]$ y un pH fijo del colorante.

Los diagramas de superficie de respuesta de la figura 14 permiten elucidar más claramente el comportamiento de los factores frente a la eliminación del NM y explican los valores óptimos encontrados; así, indican que se produce un % de eliminación de NM mayor cuando la carga de catalizador es alta, traducido en mayor número de sitios activos para la activación del peróxido y que los máximos de eliminación se logran en un pH lo más cercano al nivel inferior de 3,7 (figura 14 (a)); excepto para la concentración más baja de NM (figura 14 (d)), en donde naturalmente la forma iónica del contaminante se vuelve menos determinante sobre la respuesta global del proceso. Además bajo concentraciones elevadas de NM (debido posiblemente no sólo al efecto catalítico de la arcilla, sino a la adsorción del sustrato sobre la misma) (figura 14 (b)) y a altas concentraciones de peróxido, que evidentemente indican una mejor eliminación de NM; aunque hay que tener en cuenta que el incremento en la eliminación de NM debido al incremento de la cantidad de peróxido puede no solamente deberse a la producción de radicales hidroxilo, sino al ataque directo del agente oxidante sobre el colorante (figura 14(c)), incluso cuando la concentración de sustrato es alta (figura 14 (f)). Cuando se evalúa el efecto del pH sobre el parámetro de respuesta se encuentra que se tiene un mayor porcentaje de eliminación a pH bajo, (figura 14 (d) y (e)) y se evidencia que este tiene poco efecto cuando la concentración de peróxido es baja, pero se logra un máximo cuando se tienen altas concentraciones de peróxido a pH bajo (figura 14 (e)) lo que indica que la reacción se está dando predominantemente por la vía de la formación de radicales hidroxilo ya que bajo estas condiciones, se favorece su producción y entre mayor sea la cantidad de

peróxido se podrán formar más radicales. Estos resultados son promisorios y el % de eliminación de NM es alto; sin embargo, lo que se busca en este estudio es lograr minimizar la cantidad de peróxido requerida manteniendo la máxima eficiencia posible del proceso de descontaminación.

Figura 14. Diagramas de superficie para respuesta porcentaje de eliminación de NM. Encima de cada superficie se muestran los valores en que se mantuvieron constantes en cada caso los otros dos factores experimentales.



Fuente: Esta investigación

4.3.2. Análisis respecto a la concentración de peróxido remanente [H₂O₂]_{rem}

Para la concentración de peróxido remanente como parámetro de respuesta, se realizaron los mismos análisis que para el porcentaje de eliminación de NM, con el fin de encontrar el efecto de los mismos factores. La tabla 12 muestra las

estimaciones obtenidas para cada uno de los factores estudiados y sus interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos.

Efecto	Estimado	Error Estándar
Promedio	1,73375	0,225632
A:[CAT]	-0,3875	0,451264
B:pH	-0,25	0,451264
C:[NM] ₀	0,605	0,451264
$D:[H_2O_2]_0$	2,3075	0,451264
AB	0,255	0,451264
AC	0,025	0,451264
AD	-0,2525	0,451264
BC	-0,8375	0,451264
BD	-0,4	0,451264
CD	0,55	0,451264

Tabla 12. Efectos estimados para respuesta [H₂O₂]_{rem}

Errores estándar basados en el error total con 5 grados de libertad. Fuente: Esta investigación

De acuerdo a la tabla 12 el factor que produce un mayor incremento (signo +) sobre el promedio global es el factor $[H_2O_2]$ (D) y es el único factor que afecta de manera estadísticamente significativa la respuesta $[H_2O_2]_{rem}$, de acuerdo al análisis de varianza ANOVA mostrado en la tabla 13. Esto indica que la concentración de H_2O_2 obviamente está directamente relacionada con la concentración de agente oxidante sin reaccionar y por lo tanto afecta la eficiencia neta del proceso. Estos resultados se comprueban con el diagrama de Pareto (Figura 15)

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:[CAT]	0,600625	1	0,600625	0,74	0,4297
B:pH	0,25	1	0,25	0,31	0,6034
C:[NM]	1,4641	1	1,4641	1,80	0,2377
$D:[H_2O_2]$	21,2982	1	21,2982	26,15	0,0037
AB	0,2601	1	0,2601	0,32	0,5964
AC	0,0025	1	0,0025	0,00	0,9580
AD	0,255025	1	0,255025	0,31	0,5999
BC	2,80563	1	2,80563	3,44	0,1226
BD	0,64	1	0,64	0,79	0,4160
CD	1,21	1	1,21	1,49	0,2773
Error total	4,07278	5	0,814555		
Total (corr.)	32,859	15			

Tabla 13. Análisis de varianza para respuesta [H₂O₂]_{rem}

Fuente: Esta investigación



Figura 15. Diagrama de Pareto para respuesta [H₂O₂]_{rem}

Fuente: Esta investigación

Como lo muestra el análisis de varianza de la tabla 13 para la respuesta $[H_2O_2]_{rem}$, solo un efecto tiene un valor-P menor que 0,05 ($[H_2O_2]$) indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%. En la tabla 14 se encontraron los coeficientes de regresión para todos los factores y sus interacciones para establecer la ecuación de ajuste del modelo para la respuesta de estudio.

Tabla 14. (Coeficientes de	e regresión	para respuesta	[H ₂ O ₂] _{rem}
-------------	-----------------	-------------	----------------	---

Coeficiente	Estimado
constante	-1,5584
A:[CAT]	-0,215518
B:pH	0,390145
C:[NM] ₀	0,0177778
$D:[H_2O_2]_0$	2,91508
AB	0,0343434
AC	0,0000740741
AD	-0,109176
BC	-0,00338384
BD	-0,235844
CD	0,00713429

Fuente: Esta investigación

La ecuación que se ajusta al modelo para estimar la concentración de peróxido remanente se muestra a continuación:

 $[H_2O_2]_{rem} = -1,5584 - 0,215518^*[CAT] + 0,390145^*pH + 0,0177778^*[NM]_0 + 2,91508^*[H_2O_2]_0 + 0,0343434^*[CAT]^*pH + 0,0000740741^*[CAT]^*[NM]_0 - 0,109176^*[CAT]^*[H_2O_2]_0 - 0,00338384^*pH^*[NM]_0 - 0,235844^*pH^*[H_2O_2]_0 + 0,00713429^*[NM]_0^* [H_2O_2]_0$

Con la ecuación se calcularon los valores estimados de peróxido remanente en todos los ensayos realizados, y se compararon con los encontrados

experimentalmente (figura 16). La R² fue de 0,8859 indica que el nivel de correlación entre valores observados y ajustados es todavía alta, sin embargo, es menor que para la respuesta % eliminación NM y esto se evidencia en los puntos donde la concentración de peróxido es baja. Por lo tanto, se puede inferir que este menor nivel de ajuste para [H₂O₂]_{rem} se puede deber a una menor sensibilidad del método empleado para la determinación del peróxido remanente, en el intervalo de concentraciones experimentales por debajo de 1 mmol/L.

Figura 16. Correlación entre datos calculados vs observados para respuesta $[H_2O_2]_{rem}$



Fuente: Esta investigación

Con esto se procedió a encontrar los valores óptimos de los factores de reacción para los que se logra minimizar la concentración de peróxido remanente (tabla 15) y se obtuvieron las superficies de respuesta estimadas a partir de este análisis en función de todos los factores (figura 17). Los valores óptimos obtenidos demuestran que para este parámetro de respuesta, concentraciones bajas de peróxido y de NM con una alta carga de catalizador a pH bajo maximizan el aprovechamiento del peróxido de hidrogeno por el sistema catalítico, reflejado en el decrecimiento de la concentración de peróxido remanente. El [H₂O₂]₀ es el factor más influyente sobre esta respuesta, como se ve reflejado en las gráficas de superficie (figura 17 (c), (e) y (f)); este factor afecta drásticamente la concentración de peróxido remanente (4 horas de reacción) mientras que los otros factores experimentales evaluados como el pH, la carga de catalizador y la concentración de NM no afectan considerablemente esta respuesta. Las tres gráficas demuestran que los valores mínimos de [H₂O₂]_{rem} se alcanzan cuando la concentración inicial de peróxido es baja, ratificando que un exceso de este reactivo no garantiza necesariamente mayor producción de radicales HO. disponibles para reaccionar y por ende, un aumento en la eliminación del contaminante. Por el contrario, mayores [H₂O₂]₀ aumenta la concentración de peróxido remanente, lo que se verá reflejado en una disminución de la eficiencia neta del proceso.



Figura 17. Superficie de Respuesta estimada para respuesta $[H_2O_2]_{rem.}$ Encima de cada superficie se muestran los valores en que se mantuvieron constantes en cada caso los otros dos factores experimentales.

Fuente: Esta investigación

A cargas elevadas de catalizador se obtienen los valores más bajos de peróxido remanente en todo el rango de pH (figura 17 (a)), el cual incrementa abruptamente cuando el pH es bajo y la carga de catalizador es baja, lo que indica que al haber menos sitios activos, a pesar de tener un pH ideal, el peróxido no se activa eficientemente hacia los radicales activos y la concentración de H₂O₂ libre en el sistema aumenta. Esto además demuestra que hay una correlación favorable

entre la cantidad de catalizador y la transformación del agente oxidante, comprobando la operatividad del sistema catalítico.

Este mismo efecto de la carga del catalizador se evidencia, cuando la concentración de NM es baja, mostrando que el peróxido está eliminando de manera efectiva el contaminante del medio (figura 17 (b)) cuando sus concentraciones son bajas. En la gráfica (figura 17 (d)) se observa el mínimo de $[H_2O_2]_{rem}$ a bajas concentraciones de NM y a un pH bajo, lo que indica que al ser estas condiciones favorables para la adsorción del contaminante por su forma iónica y estarse generando más efectivamente los radicales HO', gracias al pH, es mínima la cantidad de peróxido remanente en el medio de reacción. Por el contrario, a altas concentraciones de NM se evidencia un incremento en la $[H_2O_2]_{rem}$ lo que sugiere que al aumentar la cantidad de moléculas de contaminante se pueden saturar los sitios activos para la generación de los radicales y por tanto se verá un aumento en la cantidad de peróxido que queda sin reaccionar. Este efecto desaparece casi completamente a pH neutro, evidenciando el importante efecto que tiene el pH sobre el desempeño de cualquier sistema de eliminación de este tipo de colorante vía Fenton-heterogéneo

		11		
Factor	Bajo	Alto	Óptimo	
pH	3,7	7,0	3,7	
[NM] ₀ (mg/L)	50,0	200,0	50,0	
[CAT] (g/L)	0,5	5,0	5,0	
[H ₂ O ₂] ₀ (mmol/L)	6,85	10,96	6,85	
[NM]₀ (mg/L) [CAT] (g/L) [H₂O₂]₀ (mmol/L)	50,0 0,5 6,85	200,0 5,0 10,96	50,0 5,0 6,85	

1 abia 15. Valores optimos para $[H_2O_2]_{re}$	abla 15.	. Valores	óptimos	para	$[H_2O_2]_{re}$
--	----------	-----------	---------	------	-----------------

Fuente: Esta investigación

Estos resultados se deben contrastar con los obtenidos para la respuesta % eliminación NM con el fin de apuntar a valores que permitan optimizar ambos parámetros de manera simultánea, es decir, lograr la mayor degradación de contaminante con la menor concentración posible de agente oxidante en el medio de reacción.

4.3.3. Optimización simultánea de múltiples respuestas

Al comparar los valores óptimos para cada factor analizado individualmente, se encontró que, si bien en ambos casos tanto el pH como la cantidad de catalizador óptimos fueron los mismos (pH = 3,7; [CAT] = 5,0 g/L), la concentración inicial de peróxido y de NM son diferentes en función de las dos respuestas, lo que sugiere emplear una metodología que permita optimizar simultáneamente ambos factores.

La optimización simultánea de múltiples respuestas permitió encontrar los valores con los cuales se maximiza la eliminación de NM y se minimiza la concentración de peróxido remanente. Para encontrar dichos óptimos, se empleó la función

deseabilidad. Este procedimiento permite determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza más de una respuesta; lo hace maximizando la función 'deseabilidad', la cual normaliza con valores entre 0 y 1 la respuesta combinada, maximizando o minimizando cada respuesta experimental. Con esto se encuentra las condiciones óptimas de los factores experimentales, es decir, los niveles de operación del parámetros de respuesta para los cuales cada respuesta objeto de estudio del sistema esté tan cerca como sea posible a su valor óptimo (tabla 16). Estos valores se seleccionan a partir de los valores máximo y mínimo obtenidos experimentalmente para cada respuesta. A partir de esta premisa se calcula la deseabilidad y se contrasta con la deseabilidad observada (tabla 17).

Tabla 16. Condiciones optimización simultánea de múltiples respuestas

Respuesta	Deseabilidad Baja	Deseabilidad Alta	Meta
Eliminación NM (%)	47,8	90,9	Maximizar
[H ₂ O ₂] _{rem} (mmol/L)	0,26	5,50	Minimizar

Fuente: Esta investigación

La tabla 17 muestra la función de deseabilidad evaluada en cada punto del diseño experimental. Entre las corridas de diseño, la deseabilidad máxima se alcanzó en el experimento 9 en donde el porcentaje de eliminación de NM fue del 81,6 % con una concentración de peróxido remanente de 0,58 mmol/L.

Tabla 17. Deseabilidad calculada y observada para la optimización de la PCFH del NM.

Exp.	% Eliminación NM (%)	[H ₂ O ₂] _{Rem} (mmol/L)	Deseabilidad calculada	Deseabilidad observada
1	90,9	1,70	0,756516	0,819399
2	82,7	2,20	0,701307	0,66521
3	72,4	0,65	0,690129	0,72705
4	62,5	0,57	0,614137	0,610862
5	69,2	2,00	0,548367	0,586707
6	70,5	2,50	0,546189	0,551996
7	58,3	0,81	0,628735	0,537275
8	90,2	5,50	0,375377	0,0
9	81,6	0,58	0,783326	0,830339
10	81,4	2,10	0,583309	0,692554
11	63,7	0,59	0,563592	0,626474
12	67,7	0,48	0,639212	0,685424
13	80,2	3,30	0,63653	0,552737
14	47,8	0,72	0,342406	0,3534
15	64,8	0,26	0,725454	0,661972
16	86,7	3,70	0,544894	0,525893

Fuente: Esta investigación

Se construyeron las superficies de respuesta en función de la deseabilidad para establecer el efecto de los factores sobre la respuesta, pero en este caso sobre la deseabilidad. La figura 18 (a) muestra que la máxima deseabilidad se consigue en una alta concentración de catalizador y un pH no superior a 5,5 aproximadamente, lo que significa que el tener mayor carga de catalizador conduce a un incremento en la concentración de los sitios disponibles para activar el peróxido hacia la formación de radicales, sobre todo a pH bajo que es el ideal para el Fenton heterogéneo; bajo estas condiciones se favorece la eliminación de NM y al mismo tiempo se tiende a disminuir la concentración de peróxido libre. Sin embargo, a alta carga de catalizador y elevado pH disminuye la deseabilidad, posiblemente porque bajo a estas condiciones comienza a pesar significativamente la descomposición parasita del peróxido hacia agua y oxígeno sobre la eficacia global del proceso, efecto también reportado por Bouanimba *et al.*¹²³

También se observa una alta deseabilidad cuando la carga de catalizador es alta y la concentración de NM es baja (figura 18 (b)) posiblemente porque concentraciones bajas del colorante al no saturar completamente el catalizador favorecen el sistema y hacen claramente más efectiva la reacción. El hecho de que a baja concentración de catalizador esa tendencia se invierta se puede deber a que bajo tales condiciones las mayores concentraciones de NM favorecen el ataque directo del peróxido sobre el sustrato orgánico, lo que incrementa la eliminación de NM también disminuye la $[H_2O_2]_{rem}$, pero a un elevado costo del proceso al requerir altas concentraciones de $[H_2O_2]_0$.

Por su parte en la figura 18 (c), la tendencia muestra que la deseabilidad aumenta para altas concentraciones de catalizador, pero respecto a la concentración de peróxido se favorece para valores intermedios en todo el rango analizado de cargas de catalizador. Esto puede obedecer a que concentraciones muy bajas de peróxido llevan a una menor cantidad de radicales hidroxilo producidos y una menor eliminación de NM, pero el exceso de peróxido no solo dispara la cantidad de peróxido remanente en el medio (disminuyendo la deseabilidad), sino que además favorece la reacción de eliminación parásita de los radicales producidos.

Para el combinado del efecto pH y la concentración de NM (figura 18 (d)), la deseabilidad es más alta en las regiones donde el pH es menor y la concentración de NM es intermedia/baja y desciende notablemente cuando la concentración de NM y el pH son altos; esto se puede deber a que bajo estas condiciones de pH el NM está en su forma desprotonada, lo que dificulta su adsorción sobre la superficie aniónica del catalizador con densidad de carga negativa, disminuyendo la eliminación del NM y por tanto también la deseabilidad. La mayor deseabilidad a pH bajo se evidencia también cuando se analiza su efecto conjunto con la concentración de peróxido. La gráfica 18 (e) muestra que la región de más alta deseabilidad ocurre a bajo pH y a una concentración intermedia de peróxido,

¹²³ Bouanimba *et al.* Op. cit. p. 59.

debido a lo explicado respecto a la figura 18 (c). Sin embargo, a pH bajo y a alta concentración de peróxido la deseabilidad decae considerablemente, ya que bajo estas condiciones al incrementar la concentración del agente oxidante, el exceso permanece por más tiempo lo que no ocurre a pH elevado por su autodescomposición.

Finalmente, la evaluación simultanea de $[NM]_0$ y $[H_2O_2]_0$ (figura 18 (f)), muestra que el máximo desempeño se dibuja en una diagonal entre bajo nivel $[NM]_0$ alto nivel de $[H_2O_2]_0$ y alto nivel $[NM]_0$ y bajo nivel $[H_2O_2]_0$. Este comportamiento comprueba que la decolorización de NM en este sistema catalítico ocurre predominantemente por la vía de la formación de radicales hidroxilo, seguida por el ataque sobre el sustrato orgánico y, por ende, que la contribución del ataque directo del peróxido sobre la respuesta global (deseabilidad), bajo condiciones intermedias de pH y [CAT] no es tan significativa. Esto puede se puede ver más claramente en la región de elevada concentración de ambos; dado que la deseabilidad declina notablemente, se demuestra que allí prevalece el efecto negativo de la alta $[H_2O_2]_{rem}$ sobre el efecto positivo de la eliminación de NM sobre la deseabilidad.

Figura 18. Superficies de respuesta estimada para múltiples respuestas normalizadas en la función deseabilidad. Encima de cada superficie se muestran los valores en que se mantuvieron constantes en cada caso los otros dos factores experimentales.



Fuente: Esta investigación.
Es importante tener en cuenta en éste análisis que, a diferencia de las superficies contenidas para las respuestas individuales, para la deseabilidad se han dibujado los diagramas de superficies preservando idéntica escala en todos los casos, con lo cual se puede valorar más objetivamente cuáles son las contribuciones de los factores que influyen de manera más marcada sobre el desempeño global del proceso.

Gracias al anterior análisis fue posible determinar los valores óptimos para cada factor de operación de la PCFH para obtener el mayor porcentaje de eliminación posible del contaminante y al mismo tiempo la mínima concentración de peróxido remanente; los resultados se resumen en la tabla 18.

raneien ennananea a	er per cernaje ale em		
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
рН	3,7	7,0	3,7
[NM] ₀	50,0	200,0	200,0
[CAT] ₀	0,5	5,0	5,0
[H ₂ 0 ₂] ₀	6,85	10,96	6,85

Tabla 18. Valores óptimos de la peroxidación catalítica en fase húmeda del NM en función simultánea del porcentaje de eliminación de NM y [H₂O₂]_{rem.}

Fuente: Esta investigación.

El hecho de que los valores óptimos para cada factor coincidan en todos los casos con alguno de los niveles experimentales límites evaluados en cada caso, sugiere que el sistema es todavía susceptible de ser optimizado aún más. No obstante, y teniendo en cuenta lo anterior, los resultados de la tabla 18 demarcan tendencias claras y útiles sobre las condiciones de cada factor que favorecen simultáneamente la decolorización del contaminante y el uso eficiente del agente oxidante por el catalizador (inversamente, no proporcional a la $[H_2O_2]_{rem}$), a saber: [NM] tan alta como sea posible, [CAT] mayor a 5,0 g/L , $[H_2O_2]$ menor a 6,85 mmol/L y pH preferiblemente menor a 3,7. Dado que la concentración de peróxido esté más cerca del nivel bajo que del alto es muy importante para el potencial escalado del proceso en la degradación de aguas residuales coloreadas mediante la tecnología PCFH.

4.4. Caracterización cromatográfica de los intermediarios de oxidación

La identificación de los intermediarios generados en la peroxidación catalítica en fase húmeda del naranja de metilo se realizó mediante dos técnicas cromatográficas (HPLC y GC/MS), que permitieran analizar una serie de compuestos de diferente naturaleza que se podrían generar por la degradación del colorante, entre ellos ácidos carboxílicos de cadena corta, mediante HPLC y otros como aminas con anillos aromáticos, hidrocarburos, y compuestos hidroxilados mediante GC/MS. Debido a que la eficiencia de eliminación del NM en los ensayos catalíticos no fue del 100 %, lo que significa que no todo el colorante se ha

mineralizado completamente, fue importante evaluar qué tipo de compuestos se están generando durante la aplicación de la PCFH y con ello poder esbozar el comportamiento general de los colorantes diazoicos frente a los procesos de oxidación avanzada. Muchos estudios acerca de la eliminación de este tipo de colorantes, se han centrado en la evaluación del proceso como tal, en su eficiencia, en la caracterización de los catalizadores, en encontrar las condiciones más favorables, etc., pero no se ha profundizado mucho en el mecanismo del proceso de decoloración y en establecer la naturaleza de los intermediarios formados en la reacción y la toxicidad de los mismos.

Mediante GC/MS se identificaron 3 compuestos (tabla 19) de siete señales mayoritarias en los cromatogramas de las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción (0, 15 min y 4 h). Los espectros de masas se muestran en el anexo F.

En la figura 19 se muestra los cromatogramas GC/MS para la PCFH del NM a 0 min (a), 15 min (b) y 4 h (c), en los cuales se evidencia que incluso desde tiempos muy cortos de reacción (15 min) aparecen señales de una serie de compuestos que indican la transformación del colorante. La intensidad de las señales de los compuestos identificados se incrementa a las 4 horas de reacción. El incremento en la concentración de los intermediarios generados sugiere que si bien después de 4 horas de reacción la eliminación del colorante es evidente, la mineralización no se lleva a cabo completamente, y los intermediarios que se acumulan en el medio son de difícil degradación química.

Compuesto	t _R (min)	m/z	Concentración 15 min reacción (mg/L)	Concentración 4 h reacción (mg/L)
CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 1,2,3 trimetil benceno	6,014	120	17,9	27,1
H ₃ C C CH ₃ 2-etil 2- hexenal	6,155	127	21,7	37,2
H_3C CH_3 H_3C O CH_3 2-etil- hexanoato de etilo	7,485	127	24,1	33,7

Tahla	19	Compuestos	identificados	mediante	GC/MS
I avia	19.	Compuesios	luentincauos	meulante	

Fuente: Esta investigación

Figura 19. Cromatogramas GC/MS-TIC en función del tiempo de reacción: (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 4 horas. Condiciones de reacción pH= 3,5; [NM]₀ = 200,0 mg/L; [cat] = 5 g/L [H₂O₂]₀ = 6,85 mmol/L.



Fuente: esta investigación

Algo muy importante es que los intermediarios que se lograron identificar son sustancias menos tóxicas que las que inicialmente se plantearon como posibles intermediarios de la degradación del NM como la 4-metil amino anilina, N-metil bencenamina, anilina, N, N- dimetil anilina los cuales fueron identificados y recientemente reportados como subproductos del NM mediante otras POAs^{69,70},

siendo aminas altamente tóxicas. Con estos resultados se confirma la eficiencia de la PCFH en la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, como los azocolorantes, ya que permite la eliminación de un compuesto de difícil degradación de forma segura, garantizando que en su proceso no se generen sustancias con toxicidad mayor o comparable a la del colorante inicial (ver anexo G).

De otro lado, el análisis mediante HPLC-DAD permitió identificar los compuestos que se muestran en la tabla 20.

Los ácidos carboxílicos identificados (malónico, oxálico y acético) se pueden considerar por su tamaño como productos finales de la degradación del NM, ya que si se compara con la ruta oxidativa del fenol, estos compuestos aparecen como subproductos finales de tal degradación¹⁶, mientras que la formación del ácido sulfanilico sugiere provenir de una etapa temprana del proceso, producto del rompimiento del enlace N=N del naranja de metilo, responsable principal de la decolorización (ruptura del cromóforo).

Compuesto	t _R (min)	Concentración 15 min reacción (ppm)	Concentración 4 h reacción (ppm
H₃C ОН Ácido acético	1,448	2,2	6,6
HO O O Ácido oxálico	2,059	No se detecta	13,2
ОН О ОН Ó OH Ácido malónico	4,963	No se detecta	25,66
	2,397	No se detecta	9,17
Acido sulfanilico			

Tabla 20. Compuestos identificados por HPLC-DAD para la peroxidación catalítica en fase húmeda del NM.

Fuente: Esta investigación

La Figura 20 muestra la evolución de los intermediarios al transcurrir el tiempo de reacción, por HPCL-DAD. A los 15 minutos de reacción solo se detecta el ácido acético, confirmando que la mineralización inicia desde tiempos muy cortos de reacción y aumenta el número de analitos a las 4 horas de reacción (malónico, oxálico y sulfanílico). Esto sugiere al igual que el análisis GC/MS, que la mineralización es significativamente inferior al 100 % debido a la acumulación de compuestos como los listados en las tablas 19 y 20 en el medio de reacción. Sin embargo, en el caso de los ácidos carboxílicos se ha reportado ampliamente en la literatura que estos son intermediarios refractarios, en general resistentes a la oxidación por POAs¹²⁴, pero a diferencia de los colorantes azoicos, son compuestos orgánicos biodegradables y de hecho excelentes sustratos para muchos microorganismos.

Figura 20. Cromatogramas HPLC/DAD en función del tiempo de reacción (a) 15 min; (b) 4 horas. Condiciones de reacción: pH=3,7; $[NM]_0 = 200mg/L$; [CAT] = 0,5 g/L; $[H_2O_2]_0 = 10,964$ mmol/L.



Fuente: Esta investigación

La toxicidad de los compuestos identificados en el presente trabajo tanto por GC/MS como por HPLC-DAD se muestran en el anexo G, e indica que el único compuesto con potencial carcinogénico es el naranja de metilo, considerado por

¹²⁴ Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts bases on clays, silicas and zeolites. Appl. Catal. B-Environ. (2010). vol. 99, p. 1-26.

tanto como el compuesto con mayor toxicidad dentro de los compuestos analizados.

En base resultados obtenidos sobre los intermediarios identificados, no es posible proponer una ruta de oxidación completa que explique la formación de tales intermediarios, ya que no se cuenta con suficiente información. Dado que no se logró identificar ningún compuesto que contenga nitrógeno, es posible que este elemento se halla mineralizado completamente o que sus subproductos se encuentren entre los no identificados. Pese a lo anterior, es destacable que no se hayan identificado aminas entre los intermediarios estables de reacción, y que la toxicidad reportada para todos los intermediarios sea inferior al azocolorante de partida.

CONCLUSIONES

1. Se prepararon arcillas pilarizadas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu. Se determinó que la mejor relación de propiedades fisicoquímicas y propiedades catalíticas las ofrece el sistema mixto Al/Fe. De igual manera, se comprobó que tales propiedades se favorecen aún más para estos materiales, en la medida en que la relación atómica molar del metal activo (Fe) se encuentre por debajo del 5,0 %.

2. Al comparar el proceso Fenton homogéneo vs heterogéneo, se comprobaron las ventajas de realizar la reacción en fase heterogénea, debido a que en el catalizador sólido las cantidades de los metales activos (Fe y/o Cu) fueron inferiores a las requeridas en Fenton homogéneo y se obtuvieron porcentajes de eliminación del contaminante iguales o superiores (mayores al 90 %). Esto significa que la arcilla pilarizada es catalíticamente más eficiente en la producción de radicales hidroxilo que emplear sales de los metales activos disueltos en el medio. Además, el empleo de un catalizador sólido evita la contaminación adicional causada por metales disueltos y al estar diferente fase, facilita su recuperación del medio de reacción.

3. Con la ayuda de herramientas estadísticas de diseño experimental, se determinaron los modelos matemáticos para los parámetros de respuesta % eliminación de NM y $[H_2O_2]_{rem}$ con un coeficiente de correlación R² de 0,9475 y R² de 0,8859, respectivamente. Por lo tanto, que el diseño experimental evaluado (factorial 2^k) se ajustó satisfactoriamente a las condiciones experimentales estudiadas, y los factores experimentales investigados fueron los adecuados para encontrar las condiciones óptimas de operación de la peroxidación catalítica en fase húmeda del naranja de metilo activada por una Al/Fe-PILC.

4. El factor más determinante en la eficiencia de la PCFH es la concentración inicial de peróxido de hidrogeno, el cual influye sustancialmente en ambas respuestas estudiadas. Por lo tanto es de crucial importancia definir una adecuada concentración inicial del agente oxidante para poder lograr una óptima producción de radicales activos y con ello sacar su máximo rendimiento posible en la eliminación de este tipo de contaminantes.

5. El análisis simultáneo de las dos respuestas sugiere que aún bajas concentraciones de H_2O_2 pueden ofrecer excelentes resultados en la eliminación de azo-colorantes disueltos. Este es un resultado muy importante para reafirmar el alto potencial catalítico de la reacción PCFH en la depuración de efluentes acuosos reales de la industria textil a un costo aceptable.

6. Los valores óptimos encontrados para los principales factores de la PCFH del naranja de metilo determinaron que se obtienen una mayor eficiencia del sistema para la siguiente combinación de condiciones experimentales: concentración baja de peróxido, elevada carga de catalizador, pH tan bajo como sea posible y elevada concentración del contaminante, dentro de los rangos estudiados para cada factor.

7. No se identificaron compuestos tipo amina en la degradación PCFH del naranja de metilo, considerados como compuestos altamente tóxicos, reportados como intermediarios de oxidación de otros POAs. Este resultado es promisorio ya que sugiere que no se están generando sustancias de mayor toxicidad del contaminante de partida. Sin embargo, es necesario complementar estos resultados empleando otras técnicas y pruebas, por ejemplo toxicológicas, que permitan elucidar de manera más detallada, la ruta oxidativa que experimenta el naranja de metilo con el proceso Fenton heterogéneo.

8. La concentración de intermediarios que se genera es relativamente baja con respecto a la concentración del colorante, de hecho, es unas diez veces menor que la concentración inicial de NM; esto sugiere una elevada eficiencia en la eliminación del colorante, principalmente por su mineralización química a productos inertes.

RECOMENDACIONES

Aunque el modelo estadístico encontrado se ajusta satisfactoriamente, si se desea aumentar el nivel de ajuste del modelo, es decir, llegar a un R² más cercano a 1, se recomienda realizar un aumento al número de corridas del diseño experimental, realizando experimentos con puntos centrales y axiales (mínimo 3 centrales y 6 axiales) que permitan acercarse más al punto óptimo del diseño.

Con los valores óptimos encontrados en este trabajo, se recomienda realizar ensayos a escala piloto para evaluar la efectividad de la PCFH para la eliminación de contaminantes a esa escala. En este diseño experimental adicional de optimización se tomarían los valores óptimos de catalizador y cantidad inicial de peróxido, pero empleando condiciones reales de pH y de cantidad de NM igual a las encontradas en efluentes de aguas residuales de la industria textil.

Si bien el seguimiento de la eliminación de NM por espectrofotometría visible da buenos resultados, se debe complementar este análisis empleando técnicas analíticas más específicas como carbono orgánico total y nitrógeno orgánico total para el seguimiento a la eliminación del NM o de cualquier otro contaminante orgánico que se evalúe.

Para el seguimiento de los subproductos de reacción, se recomienda hacer análisis adicionales como HPLC/MS, con el fin de identificar otro tipo de compuestos que se puedan estar generando como aminas o compuestos nitrogenados a menores tiempos de reacción (5 min por ejemplo), para comprobar si se generan o no y de esta forma poder plantear una posible ruta de oxidación del NM.

BIBLIOGRAFÍA

Akmehmet I., Otker M. Treatment of pharmaceutical wasterwater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. <u>En:</u> Chemosphere. (2003). vol. 50, p. 85-95.

Aleboyeh A., Aleboyeh H., Moussa Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 and methyl orange. <u>En:</u> Dyes. Pigments. (2003). vol. 57, p. 67–75.

Allouche L., Huguenard C., Taulelle F. 3QMAS of three aluminum polycations: space gropup consistency between NMR and XRD. <u>En:</u> J. Phys. Chem. Solids. (2001). vol. 62, p. 1525-1531.

Al-Qaradawi S., Salman S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. <u>En:</u> J. Photochem. Photobiol. A-Chem. (2002). vol. 148, p. 161–168.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. En: Catal. Today. (1999). vol. 53, p. 51-59.

Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D., Kitova S., Neophytides S.G., Falaras P. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azodye degradation. En: J. Catal. (2003). vol. 220, p. 127–135.

Araña J., González O., Miranda M., Doña J.M., Herrera J., Pérez J. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts: Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2002). vol. 36, p. 113-124.

Arslan-Alaton I., Dogruel S., Baykal E. Gerone G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. <u>En:</u> J. of Env. Manage. (2004). vol. 73 no.2, p.155-163.

Astrid R., Tauber M., Gübitz G. Application of power ultrasound for azo dye degradation. <u>En:</u> Ultrason. Sonochem. (2004). vol. 11, p. 177-182.

Atwater J., Akse J., Mckinnis J., Thompson J. Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol. <u>En:</u> Chemosphere. (1997). vol. 34(1), p. 203-212.

Azabou S., Najjar W., Gargoubi A., Ghorbel A., Sayadi S., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewaters contaminants: Part II.

Degradation and detoxification of low- molecular mass phenolic compounds in model and a real effluent. <u>En:</u> Appl. Catal. B: Environ. (2007) vol. 77, p. 166–174.

Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Prevot A.B., Palmisano L., Marci, G. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. <u>En:</u> Int. J. Mass Spectrom. (2002). vol. 14, p. 247–256.

Barka N., Assabbane A., Nounah A., Dussaud J., Ait Ichou Y. Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions. <u>En:</u> Phys. Chem. News. (2008). vol. 41, p. 85-88.

Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N, Gangas N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2000). vol.27, p. 225–230.

Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., Frini–Srasra N., Trabelsi M., Bergaya F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al–Cu)–pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. B. (1998). vol. 15, p. 269–274.

Barrault J., Tatibouët J.-M., Papayannakos N., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. <u>En:</u> Cr. Acad. Sci II. (2000). vol. 3, p. 777–783.

Belkhadem F., Clacens J.M., Bengueddach A., Figueras F. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. <u>En:</u> Appl. Catal. A. (2006). Vol. 298, p.188–193.

Beltran F. Reaction Kinetics for Waters and Waste Water Systems. <u>En</u>: Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. (2003). 384 p.

Ben–Achma R., Ghorbel V., Sayadi S., Dafinov A., Medina F. A novel method of copper–exchanged aluminum–pillared clay preparation for olive oil mill wastewater treatment. <u>En:</u> J. Phys. Chem. Solids. (2008). vol.69, p. 1116–1120.

Bergaoui L., Lambert J.-F., Franck R., Suquet H., Robert J.L. Al-pillared saponites 3. Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural-properties. (1995). <u>En:</u> J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 91, p. 2229-2239.

Berna L. Industria textil y medio ambiente: parte II. <u>En:</u> Colombia Textil. (1997). vol.124, p. 39-45.

Bouanimba N., Zouaghi Z., Laid N., Sehili N. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO_2 particles: Effect of pH and inorganic salts. <u>En:</u> Desalination and Water treatment. (2015). Vol 53. p. 951-963

Bravo P., Luna C. Pilarización de una bentonita Colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. Tesis de pregrado en Química. Universidad de Nariño. (2013).

Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al- Ce- Fe. <u>En:</u> Water Res. (2005). vol. 39, p. 3891–3899.

Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. <u>En:</u> Appl. Clay Sci. (2003). Vol. 22, p. 303–308.

Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. <u>En:</u> App. Cat. A: General. (2008). vol. 334, p. 168–172.

Chattoraj S., Mondal N. K., Das B., Roy P., Sadhukhan B. Carbaryl removal from aqueous solution by Lemma major biomass using superface methodology and artificial neural network. (2014). <u>En:</u> J. Environ. Chem. Eng. vol. 2, p. 1920-1928.

Chen F., Xie Y., He J., Zhao, J. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. <u>En:</u> J. Photochem. Photobiol. A-Chem. (2001). vol. 138, p. 139–146.

Christoskova ST., Stoyanova M. Degradation of phenolic wastewaters over Nioxide. <u>En:</u> Water Res. (2001). vol. 35, no. 8, p. 2073-2077.

Christoskova ST., Stoyanova M., Georgieva M. Low-temperature iron-modified cobalt oxide system: Part 2. Catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. <u>En:</u> Appl. Catal. A-Gen. (2001). vol. 208, p. 243-249

Chu Y. Y., Wang W.J., Wang M. Anodic oxidation process for the degradation of 2,4- dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. <u>En:</u> J.Hazard Mater. (2010). vol. 180, p. 247-252.

Crowther N., Larachi F. Iron- containing silicalites for phenol catalytic wet oxidation. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2003). vol. 46, p. 293–305.

Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H_2O_2 . <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2002). vol. 36, p. 231-237.

Demirel M., Kayan B. Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation. <u>En:</u> Int. J. Ind. Chem. (2012). vol. 3, p. 24.

Derringer, G. C. Suich R. Simultaneous optimization of several responses. <u>En:</u> J.Qual. Technol. (1980). vol. 12, p. 214-219.

Derringer, G. C. A balancing act: Optimizing a product's properties. En: Qual. Prog. (1994). vol. 27. No 6. p. 51-58.

Destaillats H., Colussi A., Joseph J., Hoffman M. Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange. <u>En:</u> J Phys Chem A. (2003). vol. 104, p. 8930- 8935.

Destaillats H., Colussi A.J., Joseph J.M., Hoffmann M.R., Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange. <u>En:</u> J. Phys. Chem. A. (2000). vol.104, p. 8930–8935.

Devlin H.R., Harris I.J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. <u>En:</u> Ind. Eng. Chem. Fundam. (1984). vol. 23, p. 387–392.

Feng W., Nansheng D., Helin H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. <u>En:</u> Chemosphere. (2000). vol. 41, p. 1233-8.

Galeano L. A., Gil A., Vicente M. A. Estrategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. En: Appl. Catal. B- Environ. (2011) vol.104, p. 252-260.

Galeano L. A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fe de Bogotá. Colombia. (2003).

Galeano L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. Salamanca. España. (2011).

Galeano L.A., Bravo P., Luna C., Vicente M.A., Gil A. Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2012). vol. 111–112, p. 527–535.

Galeano L.A., Gil. A., Vicente M.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2010). vol. 100, p. 271–281.

Galeano L.A., Vicente M.A., Gil A. Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). <u>En:</u> Catal. Rev. (2014). vol. 56, no.3, p. 239-287.

Garrido-Ramirez E., Theng B., Mora M. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like- reactions- A review. <u>En:</u> App Clay Sci. (2010). vol. 47, p.155-163.

Ghosh P., Samanta A.N., Ray S. Reduction of COD and removal of Zn2+ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. <u>En:</u> Desalination. (2011). vol. 266, p. 213-217.

Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. <u>En:</u> Catal. Rev. Sci. Eng. (2007). vol 42, p. 145-212.

González M. D., Moreno, E., Quevedo, J. Ramos, A. Studies on Antibacterial Activity of Waste Waters from olive oil mills: Inhibitory Activity of Phenolic and Fatty Acids. <u>En:</u> Chemosphere (1990). vol. 20, no. (3/4), p. 423-432.

Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J.-M. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2003) vol. 44, p. 1–8.

Guo Mei J., Ming yu S., Cheng J. Heterogeneus catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe- Ti- PILCs employing microwave radiation. <u>En:</u> Catal. Commun. (2004). vol. 5, p. 437–440.

Gutierrez H., De la Vara R. Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw Hill. Segunda Edición (2008). 545 p.

Hamdi M. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. <u>En:</u> Appl. Biochem. Biotechnol. (1992). vol. 37, p. 155-163.

Hao O.J., Kim H., Chiang P.C. Decolorization of wastewater. <u>En:</u> Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (2000). vol. 30, p. 449 -505.

Harrington, E. The desirability function. <u>En:</u> Ind. Qual. Con. (1965). vol. 21, p. 494-498.

Harrington-Brock K., Parker K., Doerr C., Cimino M. C., Moore M. M. Analysis of the genotoxicity of anthraquinone dyes in the mouse lymphoma assay. <u>En:</u> Mutagenesis. (1991). vol. 6, p. 35-46.

He Y., Grieser F., Ashokkumar M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. <u>En:</u> Ultrason. Sonochem. (2011). vol.18, p. 974–980.

Jaramillo A. C., Echavarría A. M., Hormaza A. Box-Behnken Design for Optimizing the Acid Blue Dye Adsorption on Flower wastes. <u>En:</u> Ing. Cienc. (2013). vol. 9, No. 18 p. 75-91.

Jing Y., Li L., Zhang Q., Lu P., Liu P., Lü X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO_2 prepared by a hydrothermal method. <u>En:</u> J. Hazard Mater. (2011). vol.189, p. 40-47.

Joseph C., Puma G., Bono A., Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. <u>En:</u> Ultrason. Sonochem. (2009).vol.16, 583-589.

Kuehl R. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. Segunda edición. Editorial Thomson Learning. (2001). 666 p.

Kurian M., Sugunan S. Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites. <u>En:</u> Chem. Eng. Journal. (2006). vol. 115, p. 139–146.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. Photochemical processes for water treatment. <u>En:</u> Chem. Rev. (1993). vol. 93, p. 671-698.

Li B., Xu X., Zhu W., Ding W., Mahmood Q. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling. <u>En:</u> Desalination. (2010). vol. 254, p. 90-98.

Li M., Li J.T., Sun H.W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. <u>En:</u> Ultrason Sonochem. (2008). vol.15, p. 717-723.

Maes N., Vansant E.F. Study of Fe2O3 pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. En: Micropor. Mater. (1995). vol. 4, p 43-51.

Metodología estandarizada por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis. GIMFC. Departamento de Química. Universidad de Nariño.

Montgomery D. Diseño de Experimentos. Editorial Limusa, Segunda Edición. (2002). 689 p.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts bases on clays, silicas and zeolites. <u>En:</u> Appl. Catal. B-Environ. (2010). vol. 99, p. 1-26.

Neamtu M., Catrinescu C., Kettrup A. Effect of dealumination of iron (III)exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. <u>En:</u> App. Cat. B: Env. (2004). vol. 51, p.149-157. Oliveira R., Almeida M. F., Santos L., Madeira L. M. Experimental Design of 2,4-Dichlorophenol Oxidation by Fenton's Reaction. <u>En:</u> Ind. Eng. Chem. Res. (2006). vol. 45 p. 1266- 1276.

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M., Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. <u>En:</u> Water. Sci. Technol. (1997). vol 35 p. 223–230.

Pan J., Wang C., Guo S., Li J., Yang Z. Cu supported over Al–pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. <u>En:</u> Catal. Commun. (2008). vol. 9, p.176–181.

Perez- Estrada L. Malato S. Aguera A. Fernandez-Alba A. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs: Identification of intermediate products and toxicity assessment. <u>En:</u> Catal. Today, (2007). vol. 129, p. 207-214.

Perez M., Torrades F., Peral J., Lizama C., Bravo C., Casas S., Freer J., Mansilla H.D. Multivariate approach to photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent. <u>En:</u> Appl. Catal. B: Environ. (2001). vol. 33 p. 89–96.

Pinnavaia T. J. Intercalated clay. En: Cat. Sci. Tec. (1983) vol. 220, p. 365-371.

Pinnavaia T., Tzou M., Landau D., Raythatha R. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. <u>En:</u> J. Mol. Catal. (1984). vol. 27, p. 195-212.

Poiger T., Richardson S.D., Baughman G.L. Identification of reactive dyes in spent dye baths and wastewater by capillary electrophoresis-mass spectrometry. <u>En:</u> J. Chromatogr. A. (2000). vol. 886, p. 271-282.

Qin J., Zhang Q., Chuang K. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2001). vol. 29, p. 115-123.

Ramirez J.H., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M. Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a caly-based Fenton-like Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. (2008). vol. 47, p. 284-294.

Ramirez, J. H.; Costa, C. A.; Madeira, L. M. Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II using Fenton's Reagent. <u>En:</u> Catal. Today. (2005). vol. 68, p. 107-108.

Ranganathan K., Karunagaran K., Sharma D. C. Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis-Case studies. <u>En:</u> Resour. Conserv. Recy. (2007). vol. 50, p. 306-318.

Ravikumar J., Gurol M. Fenton's reagent as a chemical oxidant for soil contaminants. In chemical oxidation technologies for the nineties, vol 2. Wesley (Ed)., Eckenfelder W., Bowers A. R., Roth J.A., Lancaster Pennsylvania. (1994).439 p.

Riu, J., Schonsee, I. Barcelo, D. Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/ mass spectrometry. <u>En:</u> J. Mass. Spectro. (1998). vol. 33, p. 653-63.

Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassay. <u>En:</u> Water Res. (2009). vol. 43, p. 979-988.

Ruiz S. E. Evaluación de la remoción del colorante INDIGO utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando a Pleuturus ostreatus como modelo biológico. Tesis de Maestría en Diseño y Gestión de Procesos. Universidad de la Sabana. Bogotá Colombia. (2011).

Saliha B., Cevdet D. Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatographye -mass spectrometry. <u>En:</u> Dyes and Pigments (2005). vol. 66, p. 69-76.

Shemer H., Linden K. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/ H_2O_2 treatment. <u>En:</u> J. Hazard Mater. (2006). vol. 136 B, p. 553-559.

Singh V., Sapehiyia V., Kad G.L. Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranylation of different symmetrical 1,n-diols and various alcohols using ZrO_2 -pillared clay <u>En:</u> Novel. Catal. Comm. (2004). vol. 5, p. 463–468.

Siqueiros A. Aplicación de la metodología de superficie de respuesta para el mejoramiento de la calidad del aceite de soya. Tesis de pregrado en Licenciatura en Matemáticas. Universidad de Sonora. México. (2004).

Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Kostapapas A., Carrado K., Suib S.L. Catalytic performance of iron (III) and chromium (III) exchanged pillared clays. <u>En:</u> Appl. Catal. (1988). vol. 39, p. 61–76.

Sterte J., Pocalet G. Preparation Preparation and Properties of Large-Pore Re/Al-Pillared Montmorillonite. A Comparison of Re-Cations. <u>En:</u> Stud Surf. Sci. Catal. (1991). p. 301- 310. Tatibouët J.-M., Guélou E., Fournier J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. <u>En:</u> Top. Catal. (2005). vol. 33, p. 225–232.

Thomas J. M., Thomas W.J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. (1997). <u>En:</u> VCH Verlag, Weinheim. 669 p.

Torrades F., Perez M., Mansilla H., Peral J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. <u>En:</u> Chemosphere. (2003). vol. 53, p. 1211–1220.

Unlu H., Yukseler. H., Yetis. U. Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane- based filtration and coagulation processes. <u>En:</u> Desalination. (2009). vol. 240. (1-3). p. 178-185.

Velegraki T., Poulios I., Charalabaki M., Kalogerakis N., Samaras P., Mantzavinos D. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. <u>En:</u> Appl. Catal. B- Environ. (2006). vol. 62, p. 159–168.

Xu T., Liu Y., Ge F., Liu L., Ouyang Y. Application of response surface methodology for optimization of azocarmine B removal by heterogeneous photo-Fenton process using hydroxy-iron–aluminum pillared bentonite. <u>En:</u> Appl. Surf. Sci. (2013). vol. 280, p. 926–932.

Yoon J., Lee Y., Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH. radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. <u>En:</u> Water Sci. Techn. (2001). vol 44 (5), 15-21.

You-Peng C., Shao-Yang L. Han-Qing Y., Hao Y., Qian-Rong L. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. <u>En:</u> Chemosphere. (2008) vol. 72, p. 532–536.

Zhang Y.Z., Zheng J.T., Qu X.F., Chen H.G. Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high voltage pulse discharge. <u>En:</u> J. Colloid Interf. Sci. (2007). vol. 316, p. 523–530

ANEXOS
Anexo A. Curvas de calibración para EAA

Condiciones de análisis EAA		
Elemento	Longitud de onda analítica (nm)	Relación de gases
Hierro	248,3	Aire-Acetileno
Aluminio	309,3	Óxido Nitroso-Acetileno

Recta de Calibración para determinación de Al por EAA



Fuente: Esta investigación.





Fuente: Esta investigación

Anexo B. Montaje para determinar la capacidad de intercambio catiónico CIC.



Fuente: Esta investigación.

Anexo C. Curva de calibración para determinación de naranja de metilo por espectrofotometría en el visible



Fuente: Esta investigación

Anexo D. Curva de calibración para determinación de peróxido remanente por espectrofotometría en el visible



Fuente: Esta Investigación

Detector: PDA a 210nm y 480 nm
Columna: C18 (2) (Luna Phenomenex 250mm x 4,6 mm)
Temperatura: 30 ° C
Flujo: 0,8 mL/min
Tiempo de análisis: 15 min
Fase móvil: $H_2O:H_3PO_4$ a pH 3,0

Anexo E. Condiciones de análisis HPLC-DAD

Curva de calibración para determinación de ácido acético por HPLC-DAD



Fuente: Esta investigación

Curva de calibración para determinación de ácido oxálico por HPLC-DAD



Fuente: Esta investigación

Curva de calibración para determinación de ácido sulfanilico por HPLC-DAD



Fuente: Esta investigación

Curva de calibración para determinación de ácido malónico por HPLC-DAD



Fuente: Esta investigación

Anexo F. Condiciones de análisis GC/MS. Comparación espectros ms muestras y base de datos

Detector: MS Interfase 300 °C modo escaneo completo.

Columna: Capilar SHRXI-5MS (Shimadzu 30m x 0,25 x 0,25 mm)

Injección : split/splitless 280 ° C

Gas carrier: He UAP 1.0 mL/min.

Tiempo de análisis: 35 min.

ESPECTROS DE MASAS DE LOS COMPUESTOS IDENTIFICADOS



Compuesto: 1,2,3-trimetilbenceno

b) Espectro base de datos



Compuesto: 2 etil-2 hexenal



b) Espectro base de datos



Compuesto: Etil-2-etilhexanoato



a) Muestra

b) Espectro base de datos



Nota:

Las condiciones de la muestra del ensayo catalítico reportado son: tiempo de toma de muestra: 15 min de reacción; pH= 3,5; [NM]₀ = 200,0 mg/L; [cat] = 5 g/L [H₂O₂]₀ = 6,85 mmol/L.

Los espectros de masas para la comparación con los espectros de los intermediarios se tomaron de las bases de datos NIST y WILEY 9.

Anexo G. Información toxicológica del naranja de metilo e intermediarios de reacción

Esta información es tomada de las fichas de seguridad del manual de reactivos de MERCK.

COMPUESTO	INFORMACIÓN TOXICOLOGICA
COMPUESTO NARANJA DE METILO	INFORMACIÓN TOXICOLOGICA Toxicidad aguda Oral:Tipo valor: DL50.Especies: rata. Valor: 60 mg/kg (RTECS® (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances)) Inhalación: Tipo valor: CL0 Especies: rata valor: 0.11 mg/l (IRT). Duración de exposición: 8 h Dérmica:Tipo valor: DL50. Especies: rata. Valor: > 2,000 mg/kg (Directiva 402 de la OCDE). No se observó mortalidad. Irritación/ Corrosión. Piel: Especies: conejo. Resultado: no irritante Ojo:Especies: conejo. Resultado: no irritante Sensibilización:
	Especies: cobaya. Resultado: El producto no es sensibilizante. Para colorantes azoicos en general: colorantes azoicos, que contienen una componente arilamínica, son potencialmente cancerogénicos. Se recomienda, por lo tanto, manejar el compuesto de acuerdo con las características propias de la amina
ACIDO 2-ETIL HEXANOICO	Toxicidad aguda Oral:Tipo valor: DL50. Especies: rata. Valor: 2,043 mg/kg Inhalación: Tipo valor: CL0. Especies: ratavalor: 6,83 mg/l (IRT). Duración de exposición: 4 h Dérmica: Tipo valor: DL50. Especies: rata. Valor: > 2,000 mg/kg. No se observó mortalidad. Irritación/ Corrosión Piel: Especies: conejo. Resultado: no irritante Ojo:Especies: conejo. Resultado: no irritante Sensibilización: Especies: cobaya. Resultado: El producto no es sensibilizante. Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este producto, que presente niveles mayores o igual a 0,1% se identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno humano por la IARC.
1,2,3 TRIMETIL	Toxicidad Aguda:

BENCENO	No hay información
	Irritación/ Corrosión
	Piel: No hay información
	Oio: No hav información
	Sensibilización: No hav información
	Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este
	producto, que presente niveles mayores o igual a 0.1% se
	identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno
	humano por la IARC.
	Toxicidad aguda
	Oral:Tipo valor: DI 50. Especies: rata. Valor: 2.600 mg/kg
	Inhalación: Tipo valor: CLO Especies: rata valor: 0.11 mg/l
	(IRT) Duración de exposición: 8 h
	Dérmica: Tipo valor: DI 50 Especies: rata Valor: 16 440
	ma/ka
	Irritación/ Corrosión
2-ETIL-2-	Piel: Especies: coneio Resultado: Irritante facial Duración de
HEXENAL	exposición: 4 h
	Oio Especies: coneio Resultado: no irritante Duración de
	exposición [.] 24 h
	Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este
	producto que presente niveles mayores o igual a 0.1% se
	identifica como probable posible o confirmado carcinógeno
	humano por la IARC.
	Corrosivo. Muy tóxico por inhalación e ingestión. En la sangre
	forma oxalato de calcio (insoluble) y causa anuria y uremia.
	Es un irritante fuerte.
	Toxicidad aguda
	Oral Tipo valor: DI 50 Especies: rata Valor: 475 mg/kg
	Dérmica:Tipo valor: DI 50 Especies: Coneio Valor: 20000
ÁCIDO OXÁLICO	ma/ka
	Irritación/ Corrosión
	Oio Especies: coneio Resultado: Una exposición de 30
	segundos a 5% de solución de ácido oxálico produjo
	conjuntivitis v daño severo de la cornea (reversible) La
	exposición prolongada produce daños irreversibles de la
	córnea
	Piel:Especies: coneio Resultado: El contacto de la niel con
	solución de ácidos oválicos (cerca al 10%) por cinco minutos

	produce enrojecimiento durante 24 horas
	Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este
	producto, que presente niveles mayores o igual a 0,1% se
	identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno
	humano por la IARC.
	Toxicidad aguda
	Oral:Tipo valor: DL50. Especies: rata.Valor: 1,310 mg/kg
	Observaciones: Conducta: Convulsiones o efectos en el
	umbral convulsivo. Pulmones, torax o Respiración: Disnea.
	Cianosis
	Inhalación: Tipo valor: CL0 Especies: rata valor: 8.989 mg/L
	Duración de exposición: 1 h
ÁCIDO	Irritación/ Corrosión.
	Piel: Especies: conejo. Resultado: Ligera irritación de la piel.
MALONICO	Duración de exposición: 24 h
	Ojo:Especies: conejo. Resultado: Irritación severa
	Sensibilización:
	No hay información.
	Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este
	producto, que presente niveles mayores o igual a 0,1% se
	identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno
	humano por la IARC.
	Toxicidad aguda
	Oral:Tipo valor: DL50. Especies: rata.Valor: 12,300 mg/kg
	Intravenosa: Especie: Rata. Valor: 6,000 mg/Kg
	Irritación/ Corrosión.
	Piel: Especies: conejo. Resultado: Ligera irritación de la piel.
ÁCIDO	Duración de exposición: 24 h
	Ojo:Especies: conejo. Resultado: Irritación moderada
SULFAMILICO	Sensibilización:
	No hay información.
	Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este
	producto, que presente niveles mayores o igual a 0,1% se
	identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno
	humano por la IARC.
	Toxicidad aguda
ÁCIDO	Oral:Tipo valor: DL50. Especies: rata.Valor: 3,310 mg/kg
ACÉTICO	Inhalación: Tipo valor: LC50Especies: ratón valor: 5620 mg/L.
	Duración de exposición: 1 h.

Observaciones:

Ojos: irritación conjuntiva.

Ojo: Otros. Sangre: Otros cambios.

Inhalación: Tipo de valor: CL50. Especie: rata. Valor: 11,4 mg /L. Duración de exposición: 4 h.

Dérmica: Tipo de valor: LD50. Especie: Conejo. Valor: 1,112 mg/Kg

Irritación/ Corrosión.

No hay información

Ojo:Especies: conejo. Resultado: Corrosivo para los ojos **Sensibilización:**

No hay información.

Carcinogenicidad IARC: Ningún componente de este producto, que presente niveles mayores o igual a 0,1% se identifica como probable, posible o confirmado carcinógeno humano por la IARC.