

OPTIMIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA
TECNOLOGÍA PCFH EN LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN
PRESENCIA DE CATALIZADORES TIPO Al/Fe-PILC

VIVIANA ALEXANDRA GÓMEZ OBANDO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2019

OPTIMIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA
TECNOLOGÍA PCFH EN LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN
PRESENCIA DE CATALIZADORES TIPO Al/Fe-PILC

VIVIANA ALEXANDRA GÓMEZ OBANDO

Trabajo de grado presentado para optar al título de Química

Director
Luis Alejandro Galeano
PhD. en Reactividad y Tecnología Químicas

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

2019

NOTA DE RESPONSABILIDAD

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

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

Nota de Aceptación:

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

JENNY ALEJANDRA MERA CORDOBA

Jurado

LISETTE DYANNA RUIZ BRAVO

Jurado

San Juan de Pasto, 18 de octubre de 2019

Que los jurados evaluadores del trabajo de Grado en mención fueron las profesionales **JENNY ALEJANDRA MERA CÓRDOBA** y **LISETTE DYANNA RUIZ BRAVO** adscritas a la Universidad CESMAG y Universidad de la Amazonia respectivamente, quienes emitieron una calificación total al trabajo de grado de 100 sobre 100 puntos, como consta en el Acta de sustentación de Trabajo de Grado Número 029 de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de fecha 18 de octubre de 2019:

Que, dada la calificación de 100 puntos, el trabajo de grado cumple con el puntaje para alcanzar la distinción de "Laureado", por lo cual cada uno de los jurados evaluadores remitió informe escrito con las justificaciones correspondientes para otorgar dicho merecimiento;

Que la profesional **JENNY ALEJANDRA MERA CÓRDOBA**, como jurado consideró pertinente otorgar la calificación de 100 puntos para optar a la distinción como laureado con base en los siguientes aspectos:

- *La estudiante consiguió la publicación del artículo "CWPO degradation of methyl orange at circumneutral pH: multi-response statistical optimization, main intermediates and by-products" en el Journal Frontiers in Chemistry, sección Green and Sustainable Chemistry, revista que en la base de datos de PUBLINDEX (Colciencias), está calificada en la categoría A1, lo que demuestra la calidad de la investigación. Considero que este logro es muy importante, porque tener una publicación en revistas de alto impacto estando solo en pregrado, demuestra la exigencia de las investigaciones del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis.*
- *Los resultados que presenta el trabajo de grado, abren camino para continuar con la investigación en campo, con situaciones reales que tengan impacto en la comunidad.*
- *El documento evidencia un completo manejo estadístico de los datos, lo cual demuestra un trabajo teórico y experimental exigente, logrando al final la optimización del método.*
- *Personalmente tuve la oportunidad de apoyar a Viviana en las prácticas de química inorgánica y siempre se caracterizó por ser excelente estudiante por lo que creo que es muy merecido este reconocimiento.*

Que la profesional **LISETTE DYANNA RUIZ BRAVO**, menciona en su informe que el trabajo de grado recibió una calificación total de 100 puntos, de los cuales 60 puntos correspondieron a la evaluación del trabajo escrito y 40 puntos al desempeño en la sustentación pública, "donde es oportuno mencionar que el trabajo de grado presentó calidad excepcional con respecto a la obtención y argumentación científica de los resultados con un carácter sobresaliente en el contexto del tema: Procesos avanzados de oxidación – Catálisis heterogénea y optimización del proceso de degradación de contaminantes orgánicos para aplicaciones ambientales. Adicionalmente se resalta los productos derivados de la investigación como la participación relevante en eventos de divulgación científica y principalmente la aceptación del artículo científico titulado "CWPO degradation of methyl orange at

circumneutral pH: multi-response statistical optimization, main intermediates and by-products" en la revista Frontiers in Chemistry: Green and Sustainable Chemistry".

Que con base en los anteriores considerandos por la calificación obtenida por el estudiante es de 100 puntos, sugieren otorgar al trabajo de grado la distinción de tesis **LAUREADA**;

Que este organismo considero viable la petición y;

ACUERDA:

PRIMERO: Otorgar la distinción de **LAUREADO** al Trabajo de grado denominado "OPTIMIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PCFH EN LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN PRESENCIA DE CATALIZADORES TIPO Al/Fe-PILC" desarrollado por la estudiante **VIVIANA ALEXANDRA GÓMEZ OBANDO** como requisito parcial para optar el título de Química, bajo la Asesoría del docente **LUIS ALEJANDRO GALEANO** de la Universidad de Nariño, según la parte motiva del presente acuerdo.

SEGUNDO: **COMUNÍQUESE** esta determinación compulsando las respectivas copias del presente Acuerdo al Departamento de Química, la oficina de Registro Académico y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

San Juan de Pasto, a los 8 días del mes de noviembre de 2019.


HERNÁN ABDON GARCÍA
Presidente


MARÍA JOSÉ SEVILLA SÁNCHEZ
Secretaria Académica

Elaboró: María José Sevilla Sánchez.

AGRADECIMIENTOS

A Dios porque sin él nada de esto hubiera sido posible, por darme la vida y demostrarme que a pesar de los obstáculos para él nada es imposible y darme la fortaleza necesaria para salir adelante a lo largo de la carrera.

A mi director de trabajo de grado el Dr. Luis Alejandro Galeano por darme la oportunidad de desarrollar esta investigación y de formar parte de su grupo de trabajo, por su constante acompañamiento, todo su apoyo, dedicación, comprensión y confianza depositada en mí lo cual hizo posible la realización de este trabajo. Por hacer de mí una buena profesional.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño, en especial a Catherine Yela, Jessica Basante, Lucero Cabrera y Ana María García por transmitirme sus conocimientos y experiencia durante todo este tiempo.

A la Universidad de Nariño, por permitir la formación de profesionales con excelencia y calidad.

Al Departamento de Química y todos los docentes por transmitirme sus conocimientos y formarme como profesional, también agradezco a Carolina Luna y a mis compañeros de carrera, por su amistad, ayuda constante y cada uno de los buenos y malos momentos vividos que me hicieron crecer como persona.

Al personal de Laboratorios especializados de la Universidad de Nariño por su colaboración en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo. De manera especial, a David Arturo por brindarme su amistad y facilitarme en muchas ocasiones los materiales necesarios para la continuación y fluidez de este trabajo.

A los jurados por su valioso tiempo dedicado a la revisión y evaluación de este trabajo.

A mis padres, familiares y amigos, especialmente a mis primas Paola Concha, Marcela Concha, Jenny Concha y a mi gran amiga Johanna Rosero gracias por su ejemplo, apoyo incondicional, paciencia, cariño y consejos para salir adelante siendo la fortaleza para nunca desistir y continuar día a día con mis más grandes anhelos.

Al Fondo de Ciencia Tecnología e Innovación del Sistema General de Regalías (SGR) y al proyecto “Desarrollo y Aplicación de la Tecnología de Oxidación Avanzada PCFH Para Mejorar la Calidad del Agua Potable en el Departamento de Nariño”, por el apoyo financiero y logístico para el desarrollo de esta investigación.

Se agradece asimismo el soporte financiero del Departamento de Nariño que a través de la fundación CEIBA, me dio la oportunidad de ser joven investigadora durante la ejecución de este trabajo.

DEDICATORIA

Dedicado a mis padres Emerita Obando y Francisco Gómez por ser esos seres ejemplares, trabajadores y luchadores que, con sus enseñanzas, cuidados y su valiosa compañía me demuestran todos los días que el amor no tiene límites.

RESUMEN

Se optimizaron las principales variables de la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) del naranja de metilo (NM) activada con un catalizador tipo Al/Fe-PILC. El NM, como molécula modelo permitió estimar el comportamiento de la fracción nitrogenada de los contaminantes orgánicos del agua, incluyendo la materia orgánica natural (MON). Cuatro arcillas fueron evaluadas como materiales de partida en la preparación de Al/Fe-PILCs bajo condiciones idénticas de reacción y se seleccionó el material más promisorio (C2R) para la preparación del mejor catalizador (C2-Ext-PILC) con el que se realizó la optimización. Se ejecutaron tres diseños experimentales secuenciales (DOE-x) empleando la metodología de superficie de respuesta (RSM), con un diseño central compuesto (DCC) y una técnica de optimización multi-respuesta basada en la función Deseabilidad. Los diseños DOE-1 y DOE-2 indicaron que la reacción PCFH se favoreció a mayor cantidad de catalizador y tiempo de reacción (180 min). Por lo tanto, con DOE-3 se encontró que los óptimos fueron: $\text{H}_2\text{O}_2 = 50\%$ y catalizador = 5.0 g/L con las siguientes respuestas: 75 % de eliminación de COD, 78 % de eliminación de NT, 97 % de H_2O_2 reaccionado y 95% de decolorización. La deseabilidad fue capaz de explicar el 99,32 % de las respuestas alcanzadas. Además, un análisis estadístico adicional de las covariables; TOC inicial (2-20), temperatura (5,0-25,0) y pH (6,0-9,0), reveló que no hay significancia estadística (valor-P > 0,05) en ningún caso, lo cual implica que no afectan al sistema y se puede implementar a futuro en mayor escala. Finalmente, mediante técnicas cromatográficas (HPLC/PDA y GC/FID), se identificaron y cuantificaron fenol, *p*-benzoquinona, anilina, *N*-metilanilina y *N,N*-dimetanilina en bajas concentraciones como principales intermediarios de la reacción PCFH los cuales desaparecieron después de los 90 minutos de reacción. Sin embargo, prevalecieron ácido sulfanílico y oxálico como subproductos con menor toxicidad que la molécula inicial.

Palabras clave: Naranja de metilo, Al/Fe-PILC, Optimización estadística, PCFH, MSR.

ABSTRACT

The main variables of the Wet Phase Catalytic Peroxidation (CWPO) of methyl orange (MO) activated with an Al/Fe-PILC type catalyst were optimized. MO, as a model molecule, allowed us to estimate the behavior of the nitrogen fraction of organic pollutants in water, including natural organic matter (MON). Four clays were evaluated as starting materials in the preparation of Al/Fe-PILCs under identical reaction conditions and the most promising material (C2R) was selected for the preparation of the best catalyst (C2-Ext-PILC) with which it was made optimization. Three sequential experimental designs (DOE-x) were executed using the Response Surface Methodology (RSM), with a Central Composite Design (DCC) and a multi-response optimization technique based on the Desirability function. The DOE-1 and DOE-2 designs indicated that the CWPO reaction favored a greater amount of catalyst and reaction time (180 min). Therefore, with DOE-3 it was found that the optimal ones were: H_2O_2 = 50 % and catalyst = 5.0 g/L with the following responses: 75 % DOC removal, 78 % TN removal, 97 % reacted H_2O_2 and 95 % decolorization. Desirability was able to explain 99.32 % of the responses achieved. Besides, an additional statistical analysis of covariates; initial TOC (2-20), temperature (5.0-25.0) and pH (6.0-9.0), revealed that there is no statistical significance ($P\text{-value} > 0.05$) in any case, which implies that they do not affect the system and can implement in the future on a larger scale. Finally, by chromatographic techniques (HPLC/PDA and GC/FID), phenol, p-benzoquinone, aniline, *N*-methylaniline and *N*, *N*-dimethylaniline were identified and quantified as the main intermediates of the CWPO reaction which disappeared after of the 90 minutes of reaction. However, sulfanilic and oxalic acid prevailed as by-products with lower toxicity than the initial molecule.

Keywords: Methyl orange, Al/Fe-PILC, Statistical optimization, CWPO, RSM.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	22
OBJETIVOS.....	24
1.1. OBJETIVO GENERAL.	24
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
ESTADO DEL ARTE.....	25
2.1. Marco teórico	25
2.1.1. Catalizador Al/Fe PILC.	25
2.1.2. Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs)	26
2.1.3. Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH).....	28
2.1.4. Tratamiento de contaminantes en medio acuoso mediante la tecnología PCFH con Al/Fe-PILCs.....	29
2.1.5. Naranja de metilo (NM).....	30
2.1.6. Productos intermediarios y subproductos de oxidación del naranja de metilo.	31
2.1.7. Definiciones básicas del diseño estadístico de experimentos.	35
2.1.8. Diseño estadístico de experimentos Central Compuesto (DCC).	36
2.1.9. Optimización de procesos con herramientas estadísticas.	37
2.1.10. Optimización simultánea de múltiples respuestas.	38
2.1.11. Análisis estadístico.....	40
ANTECEDENTES.....	41
METODOLOGÍA.....	45
3.1. Catalizadores tipo Al/Fe-PILC.....	45
3.2. Sistema experimental	45
3.3. Experimentos catalíticos	46
3.4. Métodos analíticos.....	47
3.4.1. Espectrofotometría Vis ($\lambda = 466 \text{ nm}$) para la decolorización del naranja de metilo.	47
3.4.2. Determinación de peróxido de hidrógeno remanente mediante método yodométrico.	48

3.4.3.	Determinación de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT).....	48
3.4.4.	Estimación de la estabilidad de los catalizadores.	49
3.5.	Evaluación catalítica de los catalizadores C1-P, C2-P, C3-P, BV-P en la degradación PCFH de NM en solución acuosa	49
3.6.	Diseños estadísticos de experimentos para la optimización de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH en la degradación de NM.....	50
3.6.1.	Primer diseño estadístico experimentos (DOE-1).....	51
3.6.2.	Segundo diseño estadístico de experimentos (DOE-2).....	52
3.6.2.1.	 Ensayos catalíticos blanco para estimar efectos colaterales.	53
3.6.3.	Tercer diseño estadístico de experimentos (DOE-3).	55
3.7.	Titulación potenciométrica para determinar el Punto de Cero Carga (PZC) del catalizador C2-Ext-PILC	55
3.8.	Identificación y cuantificación de los principales intermediarios y subproductos de oxidación del naranja de metilo	56
3.8.1.	Análisis cromatográfico mediante HPLC-PDA.....	56
3.8.2.	Análisis cromatográfico de intermediarios y subproductos volátiles de la oxidación del NM mediante GC-FID.....	56
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		59
4.1.	Evaluación de catalizadores Al/Fe–PILC en la degradación PCFH de NM: selección de la mejor arcilla de partida.....	59
4.2.	Optimización de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH en la degradación de NM en presencia del catalizador C2-Ext-PILC.	63
4.2.1.	Análisis estadístico (DOE-1).	63
4.2.2.	Análisis estadístico (DOE-2).	68
4.3.	Ensayos blancos en la peroxidación catalítica en fase húmeda de NM	76
4.4.	Punto de Cero Carga (PZC) del catalizador C2-Ext-PILC	82
4.5.	Análisis estadístico (DOE-3).....	84
4.5.1.	Verificación experimental de la optimización estadística multi-respuesta (DOE-3).	93

4.6. Identificación y cuantificación de los principales intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM	96
CONCLUSIONES	105
RECOMENDACIONES	107
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	108
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXOS	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas involucradas en la preparación de un catalizador tipo Al/Fe-PILC.....	25
Figura 2. Tecnologías de oxidación avanzada.	26
Figura 3. Estructura molecular del naranja de metilo en función del pH.	31
Figura 4. Esquema reportado para degradación de NM mediante sonofotocatálisis.....	32
Figura 5. Posible ruta de mineralización del naranja de metilo por el proceso Fenton.	33
Figura 6. Ruta oxidativa de naranja de metilo mediante el proceso electro-Fenton heterogéneo..	34
Figura 7. Variables de proceso en el diseño estadístico de experimentos.	36
Figura 8. Diseño estadístico de experimentos central compuesto para la optimización.....	37
Figura 9. Óptimo simultáneo multi-respuesta.....	39
Figura 10. Montaje experimental de los ensayos catalíticos PCFH.....	46
Figura 11. Procedimiento para la preparación de las muestras previo al análisis GC.	57
Figura 12. Esquema de análisis GC-FID de los subproductos e intermediarios volátiles de la oxidación PCFH del NM.	58
Figura 13. Comportamiento catalítico de Al/Fe-PILCs en términos de decolorización de naranja metilo y eliminación de COD.	60
Figura 14. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la degradación PCFH de NM en presencia de diferentes Al/Fe-PILCs..	61
Figura 15. Comportamiento catalítico del mejor catalizador Al/Fe-PILC (C2-P) en términos de decolorización de naranja metilo y eliminación de COD o NT.....	62
Figura 16. Diagramas de Pareto (DOE-1) para la mineralización de NM	65
Figura 17. Superficie multi-respuesta (DOE-1).....	66
Figura 18. Diagramas de Pareto (DOE-2) para las respuestas (a) Eliminación de NT, (b) H ₂ O ₂ reaccionado.	73
Figura 19. Superficie multi-respuesta (DOE-2).	75
Figura 20. Actividad del catalizador C2-Ext-PILC en términos de decolorización de naranja metilo y eliminación de COD para los ensayos blanco B1 (adsorción), B2 (efecto del H ₂ O ₂), B3 (efecto Fe estructural), B4 (Fenton homogéneo), B5 (atmosfera inerte), B6 (sin burbujeo), B8 (con burbujeo) y ensayo bajo condiciones óptimas del DOE-2.	80
Figura 21. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la reacción PCFH con catalizador C2-Ext-PILC.	81
Figura 22. Variación del pH durante los ensayos blanco de NM.	82
Figura 23. Determinación potenciométrica del PZC del catalizador C2-Ext-PILC.	83
Figura 24. Diagramas de Pareto (DOE-3) para las respuestas a) Eliminación de COD, b) Eliminación de NT, c) H ₂ O ₂ reaccionado, d) Decolorización de NM.	90

Figura 25. Superficies de una sola respuesta (DOE-3): (a) Eliminación de COD, (b) Eliminación de NT, (c) H ₂ O ₂ reaccionado, (d) Decolorización.	92
Figura 26. Superficie multi-respuesta (DOE-3).	92
Figura 27. Respuesta catalítica del sólido C2-Ext-PILC en términos de decolorización, eliminación de COD y NT de NM, bajo condiciones óptimas de reacción multi-respuesta.	94
Figura 28. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la PCFH para el ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción.	95
Figura 29. Espectros UV-Vis de NM durante el ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción.	97
Figura 30. Cromatogramas HPLC/PDA en función del tiempo de reacción para el ensayo PCFH de NM bajo condiciones óptimas de reacción	99
Figura 31. Cromatogramas GC/FID en función del tiempo de reacción (t_{Rx}) para el ensayo catalítica bajo condiciones óptimas.	100
Figura 32. Intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM: porcentajes de carbono durante ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción.	102
Figura 33. Intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM porcentajes de nitrógeno durante ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción.	103
Figura 34. Ruta oxidativa propuesta para la degradación PCFH de NM en presencia de Al/Fe-PILCs a pH circumneutro.	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Intermediarios altamente tóxicos identificados en la degradación de NM mediante diferentes TOAs.....	35
Tabla 2. Ensayos catalíticos realizados bajo condiciones idénticas de reacción	50
Tabla 3. Niveles de factores y covariables en el diseño estadístico de experimentos DOE-1.....	52
Tabla 4. Niveles de los factores en el diseño estadístico de experimentos (DOE-2).....	53
Tabla 5. Ensayos blanco para estimar efectos colaterales en la degradación PCFH de NM.....	54
Tabla 6. Factores experimentales del diseño estadístico tipo superficie de respuesta DOE-3	55
Tabla 7. Hierro lixiviado después de la evaluación catalítica de NM	60
Tabla 8. Resultados del diseño estadístico DOE-1.	64
Tabla 9. Resumen ANOVA para las covariables del DOE-1 (95% de confianza).....	66
Tabla 10. Relaciones ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Contaminante}$) reportadas para el proceso Fenton homogéneo en la degradación de colorantes y heterogéneo para eliminación de MON	68
Tabla 11. Relaciones ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Contaminante}$) correspondientes a los puntos axiales del (DOE -1).	68
Tabla 12. Resultados del diseño estadístico de experimentos (DOE-2).	70
Tabla 13. Covariables aleatorizadas para el diseño DOE-2.....	71
Tabla 14. Resumen ANOVA para cada respuesta.	72
Tabla 15. Coeficientes de determinación para cada respuesta.....	73
Tabla 16. Condiciones óptimas para cada respuesta y de múltiples respuestas determinadas a partir de (DOE-2).....	74
Tabla 17. Respuestas generadas a partir de la combinación de factores óptimos.....	74
Tabla 18. Resumen ANOVA para las covariables en función de todas las respuestas	75
Tabla 19. Resultados de los ensayos blanco para observar efectos colaterales en la PCFH de NM con Al/Fe-PILC.....	77
Tabla 20. Resultados del diseño estadístico de experimentos (DOE-3)	86
Tabla 21. Variables no controlables en el DOE-3	87
Tabla 22. Resumen ANOVA para cada respuesta.	88
Tabla 23. Coeficientes de determinación de los modelos estadísticos para cada respuesta.	88
Tabla 24. Condiciones óptimas para cada respuesta y de múltiples respuestas determinadas a partir de (DOE-3).....	91
Tabla 25. Respuestas generadas a partir de la combinación de factores óptimos.....	91
Tabla 26. Resumen ANOVA del efecto de las covariables (95 % de confianza).....	93
Tabla 27. Comparación entre las respuestas del modelo estadístico y las experimentales.....	96

Tabla 28. Cuantificación de los principales intermediarios y subproductos generados durante la degradación PCFH de NM bajo condiciones óptimas de reacción.....	98
---	----

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Artículo científico aceptado	120
ANEXO B. Seguimiento espectrofotométrico de la decolorización de naranja de metilo	150
ANEXO C. Determinación de H ₂ O ₂ remanente en la reacción PCFH mediante el método yodométrico	152
ANEXO D. Determinación de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT).....	155
ANEXO E. Revisión bibliográfica de la carga orgánica en fuentes de agua superficial.....	160
ANEXO F. Análisis mediante HPLC-PDA de compuestos intermediarios y subproductos de NM	161
ANEXO G. Determinación de aminas producto de la oxidación de NM mediante GC-FID.....	173
ANEXO H. Resultados de los diseños de experimentos expresados por unidad de masa del catalizador C2-Ext-PILC para la optimización estadística	179
ANEXO I. Espectros UV-Vis blanco 4 (DOE-2-B4)	181

LISTA DE ABREVIATURAS

EAA: Espectroscopía de Absorción Atómica

ANOVA: Análisis de Varianza

COT: Concentración de Carbono Orgánico Total

COD: Carbono Orgánico Disuelto

C2-Ext-PILC: Arcilla Colombiana Clase 2, intercalada y pilarizada a escala 1,5 kg con Al/Fe

DCC: Diseño estadístico de experimentos Central Compuesto

GC/MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

GC/FID: Cromatografía de gases con detector de ionización a la llama

GIMFC: Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis

HPLC-PDA: Cromatografía líquida de alta eficiencia con detector de arreglo de fotodiodos

MON: Materia Orgánica Natural

MSR: Metodología de Superficie de Respuesta

NM: Naranja de Metilo

NT: Nitrógeno Total

PCFH: Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda

PILCs: Arcillas pilarizadas (Pillared Interlayered Clays).

SPDs: Subproductos de Desinfección

TOAs: Tecnologías de Oxidación Avanzada

UV-Vis: Ultravioleta – visible

GLOSARIO

ARCILLA: es una roca sedimentaria compuesta de aluminosilicatos hidratados con tamaño de partícula en promedio inferior a 2 μm , contienen óxidos de hierro y magnesio, su estructura es laminar y presenta una variedad de propiedades fisicoquímicas.

ADSORCIÓN: La adsorción es el proceso en la cual átomos o moléculas de una sustancia son retenidas en la superficie de otra sustancia.

BIOREFRACTARIO: compuesto tóxico que tiende a persistir en el medio ambiente indefinidamente y representa una amenaza.

CATÁLISIS: es un proceso cíclico en el que una especie, el catalizador, aumenta la velocidad de conversión de los reactantes en productos y se regenera constantemente. La catálisis es crucial para cualquier forma de vida, ya que hace que las reacciones químicas ocurran mucho más rápido, a veces por un factor de varios millones de veces más de lo que sería "por sí mismas"

CATALIZADOR: Compuesto que aumenta la velocidad en la reacción química, sin modificar las condiciones del equilibrio de ésta.

COLORANTE: es una sustancia que imparte color a un material incoloro, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz.

MINERALIZACIÓN: es el proceso por el cuál la materia orgánica se degrada y se transforma en CO_2 , H_2O y compuestos minerales básicos como N_2 .

OPTIMIZACIÓN: Consiste en determinar la región de los factores importantes que conduzca a la mejor respuesta posible.

INTRODUCCIÓN

La presencia cada vez mayor de Materia Orgánica Natural (MON) en las fuentes de abastecimiento está generando enormes problemas en los sistemas de tratamiento para la producción de agua potable, ya que presenta una mezcla de compuestos alifáticos y aromáticos altamente coloreados, dentro de los cuales el nitrógeno se distribuye de manera más o menos uniforme con una relación (C/N) entre 15 a 50 en muchos sistemas de agua dulce (Reemtsma, 2009). En este contexto, el nitrógeno total promedio en los ríos de Colombia es de 65 mg N/L, de los cuales 43,4 mg N/L esta como nitrógeno orgánico y 21,6 mg N/L como nitrógeno amoniacal (Gutiérrez, 2011).

Los elevados contenidos de nitrógeno presentes principalmente en la fracción hidrofóbica de la MON (Sustancias húmicas: ácidos húmicos y fúlvicos) representan uno de los retos más grandes a la hora de eliminar compuestos orgánicos de origen natural de los suministros de agua potable, debido a que provienen de actividades agrícolas, fuentes industriales y domésticas. La contaminación también puede provenir de proteínas animales o vegetales que se liberan por hidrólisis o por la biodegradación de ciertos aminoácidos, pero no se pueden notar fácilmente porque su carácter iónico los hace muy solubles en un medio acuoso (Bamba, Coulibaly & Robert, 2017).

Los tratamientos convencionales empleados en la potabilización del agua logran básicamente eliminar sólidos en suspensión, algunos metales y algunos agentes patógenos de los afluentes de abasto en los acueductos. Sin embargo, la presencia de MON afecta seriamente la eficiencia de estos sistemas de tratamiento y por ende la calidad del agua potable, ya que persisten compuestos orgánicos hidrofóbicos que producen modificaciones organolépticas indeseables como color, sabor y olor (Mohora et al., 2012; Sillanpää, Ncibi & Matilainen, 2018), al mismo tiempo, actúan durante el proceso de cloración como precursores para la formación de subproductos de desinfección altamente cancerígenos (Bond et al., 2014; Zheng et al., 2016), como los trihalometanos halogenados, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilos, halocetonas y tricloronitrometano. Estos, además de ocasionar efectos nocivos para la salud deterioran el medio ambiente (Galvin, 2015).

Dado que la estructura de la MON es bastante compleja, con una significativa contribución de fenoles y aminas aromáticas (Goslan et al., 2017), los colorantes diazoicos como el naranja de metilo (NM) pueden servir como moléculas modelo para anticipar el comportamiento de la fracción nitrogenada presente en la MON ya que el NM, además de contener nitrógeno (grupo azo -N=N-), presenta también azufre y aromaticidad, lo que le confiere una coloración intensa, toxicidad (mutagénesis y carcinogénesis), alta estabilidad química y baja biodegradabilidad, razones por las cuáles también ha sido empleada como molécula modelo en diversos estudios para

el tratamiento de aguas residuales (Galeano, Gil & Vicente, 2010; Panda, Sahoo & Mohapatra, 2011; Youssef et al., 2016).

Por lo anterior, el diseño y el funcionamiento de nuevas plantas de producción de agua potable deberían involucrar nuevas tecnologías que garanticen la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos y no biodegradables. Una alternativa al tratamiento convencional de aguas contaminadas son las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs), dentro de las cuales se encuentra la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH). Esta tecnología puede emplear arcillas modificadas tipo Al/Fe-PILC para catalizar la activación del peróxido de hidrógeno hacia especies radicales altamente reactivas como el radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) (Galeano, Vicente & Gil, 2014).

En el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño se han realizado varios estudios tanto a escala de laboratorio como piloto para la obtención de catalizadores de tipo Al/Fe-PILC a partir de arcillas de origen colombiano tipo esmectita, los cuales han demostrado una alta eficiencia como sólidos activos en la reacción PCFH (Cabrera, 2017; Galeano, Vicente & Gil, 2014). No obstante, la aplicación de esta tecnología a escala real requiere la optimización de los principales parámetros de reacción, reducir la formación de compuestos tóxicos y nocivos en concentraciones similares a las del agua real contaminada, al más bajo consumo de peróxido posible.

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo tuvo como objetivo optimizar la PCFH en la degradación de NM mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR); una herramienta estadística confiable en la investigación de diferentes procesos químicos y ampliamente utilizados para el diseño experimental. Para evaluar el efecto de las principales variables de la reacción (concentración de catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno) sobre la mineralización del Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Nitrógeno Total (NT), la decolorización y el peróxido de hidrógeno reaccionado. Se empleó un Diseño estadístico de experimentos Central Compuesto (DCC) (Arslan-Alaton, Tureli & Olmez-Hanci, 2009; Azami, Bahram & Nouri, 2013). Finalmente, se identificaron y cuantificaron los principales compuestos intermediarios y subproductos de la reacción PCFH mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) y Cromatografía de Gases (GC) para garantizar que la estrategia de tratamiento adoptada no genere moléculas finales de toxicidad comparable o incluso superior a la del NM.

Los resultados de este trabajo de grado han contribuido significativamente a la consecución de los objetivos del macroproyecto "Desarrollo y aplicación de la tecnología de oxidación avanzada PCFH para mejorar la calidad del agua potable en el Departamento de Nariño" financiado por el Fondo de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sistema General de Regalías al Departamento de Nariño.

OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL.

Optimizar los principales parámetros de operación en la reacción de la PCFH en la degradación de NM catalizada con una Al/Fe-PILC en un reactor estacionario bajo régimen semi-batch de 1,0 L.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a. Evaluar la actividad catalítica de arcillas colombianas pilarizadas con Al y Fe (Al/Fe-PILC) en la degradación PCFH del NM bajo condiciones estándar de reacción.
- b. Determinar los principales parámetros de operación de la reacción PCFH en la degradación de NM en presencia del mejor catalizador tipo Al/Fe-PILC, empleando la metodología de superficies de respuesta (MSR).
- c. Identificar y cuantificar los principales subproductos de oxidación del NM durante la reacción PCFH empleando HPLC/PDA y GC/FID.

ESTADO DEL ARTE

2.1. Marco teórico

2.1.1. Catalizador Al/Fe PILC.

Las arcillas pilarizadas son materiales tipo tamiz molecular generadas a partir de arcillas expandibles (tipo esmectita). El término "pilarizada" y "pilarización" fue empleado para designar el proceso en el cual moléculas inorgánicas robustas se intercalan entre las láminas de las arcillas mediante un mecanismo de intercambio iónico seguido de remoción del solvente. Posteriormente el sólido se calcina, preservando la estructura laminar del mineral arcilloso y dando lugar a la formación de pilares en el espacio interlaminar (Muñoz et al., 2018). La introducción de pilares, además de aumentar la resistencia y estabilidad térmica del material arcilloso, proporciona micro y mesoporosidad, aumenta el área superficial, da mayor acceso a los sitios ácidos presentes en la interlámina de la arcilla natural y genera especies potencialmente activas para catalizar ciertas reacciones (Sanabria, Molina & Moreno, 2009).

Las arcillas pilarizadas con Al/Fe (Al/Fe-PILC, PILC es la abreviatura de pillared inter layered clays) han demostrado ser catalizadores muy eficientes en la oxidación de diversos compuestos orgánicos en condiciones muy suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica), exhibiendo elevada estabilidad química, lo cual hace que estos materiales sean considerados como una alternativa eficaz en aplicaciones ambientales. En este tipo de sólidos, la eficiencia de especies activas incorporadas de Fe^{3+} es mejorada mediante la intercalación con disoluciones polihidroxicationicas de mezclas de Al/Fe (Figura 1), incrementando su microporosidad (Carriazo, Molina & Moreno, 2008).

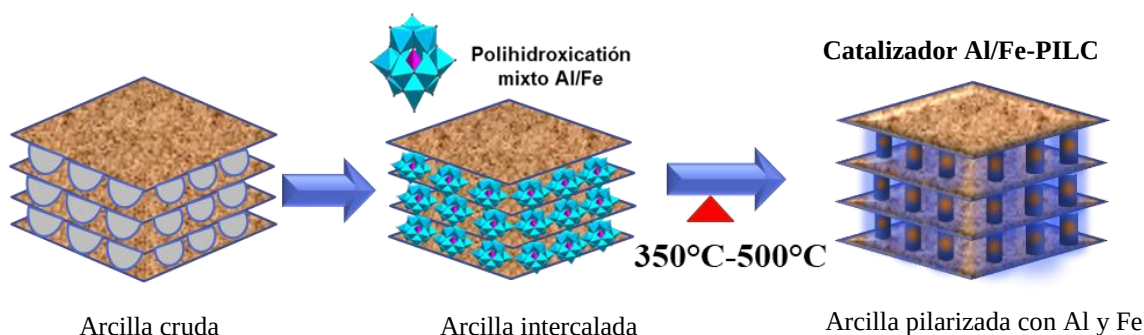


Figura 1. Etapas involucradas en la preparación de un catalizador tipo Al/Fe-PILC. Modificado de: Galeano y colaboradores 2014.

2.1.2. Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs)

Las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) son buenas alternativas a las técnicas fisicoquímicas convencionales, para eliminar compuestos orgánicos tóxicos de aguas contaminadas. Las TOAs combinan un agente oxidante con un catalizador y/o una radiación para generar radicales hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) y otras especies altamente oxidantes que logran la mineralización completa a CO_2 , o al menos la degradación parcial de los sustratos liberando subproductos menos biorefractarios (Ramírez & Galeano, 2017).

La versatilidad de las TOAs se debe al hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales oxidantes y puede escogerse cual utilizar, dependiendo de los requerimientos específicos de cada matriz. Entre los métodos desarrollados e investigados a la fecha están la ozonización ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), sonólisis, irradiación UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (O_3/UV), fotocátalisis ($\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), tipo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) y foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$), oxidación electroquímica y Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH), así como sus combinaciones (Figura 2) (Galeano et al., 2014).

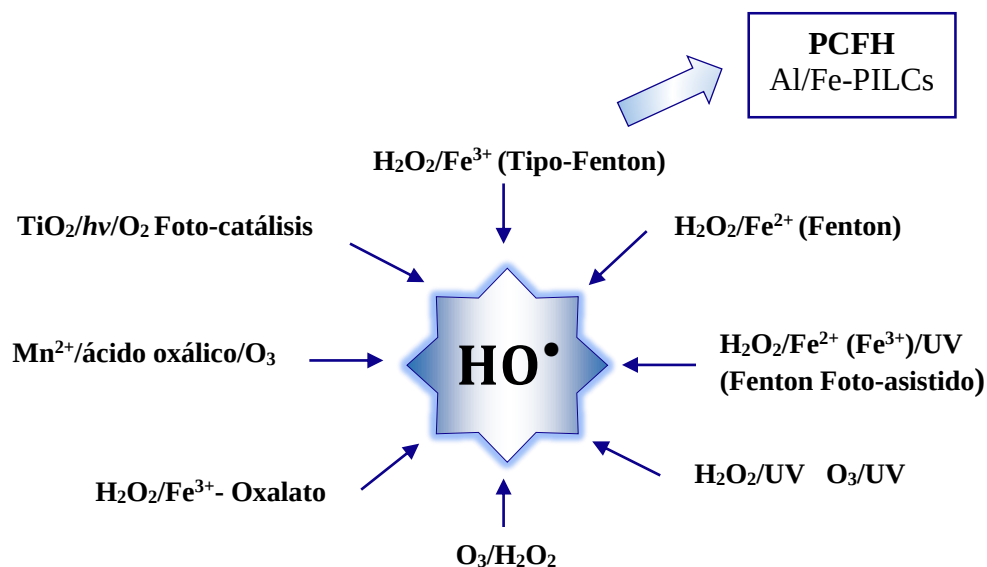
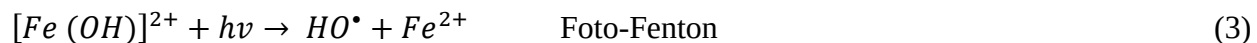
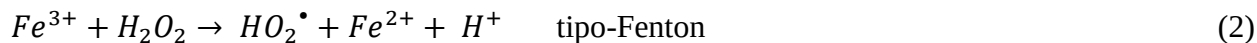


Figura 2. Tecnologías de oxidación avanzada. Modificado de: Galeano y colaboradores 2014.

El punto de partida de las TOAs fue la reacción de Fenton catalizada por Fe^{2+} donde se generan radicales hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) por la ruptura homolítica del enlace O-O en la molécula de peróxido de hidrógeno. Cuando la reacción se inicia por $\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac.})}$, el primer paso consiste en la formación del radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2^\bullet$) junto con la generación in situ del catión ferroso. La reacción 1 se produce alrededor de 10^3 a 10^4 veces más rápido que la Reacción 2. Por otra parte, la radiación UV

($\lambda > 300$ nm) también puede activar otra variante de la reacción, denominada foto-Fenton (Reacción 3), aunque sigue siendo más lenta que la Reacción 1.



Los radicales hidroxilo tienen una alta reactividad sobre cualquier sustrato orgánico y también muy baja selectividad de ataque, lo que facilita la eliminación de contaminantes de composición compleja; el ataque se da sobre los enlaces C-H, dando lugar a la formación de radicales orgánicos $R^\bullet$, donde se extrae un átomo de hidrógeno o se da la adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos. (Reacciones 4 y 5).



Los radicales orgánicos reaccionan muy rápidamente con el oxígeno disuelto de acuerdo con el mecanismo de Dorfman (Reacción 6), que conducen a radicales per-hidroxilo $HO_2^\bullet$ (Reacción 7), oxi-radicales orgánicos $RO^\bullet$ (Reacción 9) o peroxi-radicales $ROO^\bullet$ (Reacción 10) orgánicos, que a su vez pueden participar en la propagación mediante ataque a otros sustratos (Reacción 8) y para la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} con generación de radicales hidroxilo (Reacciones 11 y 12).





Todas estas reacciones dependen del ciclo redox del hierro que se lleva a cabo entre sus estados de oxidación (2+) y (3+), por esto se debe tener en cuenta la concentración de cada especie que interviene en las reacciones para no alterar la formación de radicales hidroxilo o disminuir la eficiencia de reacción del peróxido de hidrógeno en la generación de los radicales de interés (Galeano et al., 2014).

En resumen, los sustratos orgánicos en solución se someten a la mineralización total o parcial a CO₂ y agua por el proceso de Fenton global (Reacción 13).



2.1.3. Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH).

La peroxidación catalítica en fase húmeda ha sido reportada como una de las tecnologías mas prometedoras para la eliminación de compuestos tóxicos en aguas residuales y superficiales, porque atacan un amplio rango de compuestos no biodegradables bajo condiciones suaves de presión atmosférica y temperatura ambiente (Zhou et al., 2014). En esta TOA particular, el peróxido de hidrógeno es activado por materiales funcionales con metales de transición, principalmente Fe o Cu, incorporado en su estructura, ya que estos sólidos no sólo deben exhibir una alta actividad catalítica sino también elevada estabilidad química frente a la lixiviación bajo el entorno agresivamente oxidante de reacción (Bautista et al., 2011; Navalón, Alvaro & García, 2010). El empleo de este tipo de materiales por lo general permite además, un funcionamiento adecuado en condiciones variables de pH que el sistema catalítico no puede ofrecer bajo el régimen homogéneo (Timofeeva et al., 2009). La reacción procede con alto rendimiento incluso en condiciones bastante suaves de temperatura y presión (por lo general atmosférica), y el proceso se puede implementar fácilmente sin inversiones de alto costo. Así, entre las TOAs, la PCFH constituye una de las tecnologías disponibles con mayor potencial en aspectos técnicos y económicos, útiles en el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes en efluentes acuosos. Adicionalmente, el catalizador sólido evita costosas etapas para retirar el metal disuelto del efluente de reacción.

Al igual que en otras TOAs, en la PCFH existen diversos parámetros de reacción que juegan un papel importante sobre el proceso catalítico. Influyen el pH de reacción, la temperatura, el tiempo, la dosis de agente oxidante, la concentración y tipo de catalizador sólido, la naturaleza de los sustratos orgánicos a ser tratados, la concentración de los mismos, la forma iónica o neutra que adopten en disolución en las condiciones de pH de reacción, superficie específica y distribución de ancho de poros del catalizador empleado, y la afinidad entre los sustratos orgánicos con la superficie del catalizador. Esto conlleva a que la puesta a punto de estas tecnologías en el tratamiento de un efluente dado requiera un elevado número de experimentos que dificulte

comparar los datos disponibles en la literatura. Por otro lado, prestando atención al mecanismo, se cree que la reacción catalizada por hierro en fase heterogénea se lleva a cabo de forma similar a la reacción de Fenton convencional; es decir, la reacción comienza en presencia del metal inmovilizado de acuerdo a las reacciones 1 y 2, se propaga favorecida por el oxígeno molecular disuelto (Reacciones 6-12) y fácilmente procede a través del ataque de los radicales activos a los sustratos orgánicos (Reacciones 4 y 5), produciendo la mineralización parcial o total hacia CO₂ y agua (Reacción 13) (Zhao et al, 2011). Teniendo en cuenta que la mayoría de los procedimientos de preparación del catalizador a base de Fe implican un tratamiento térmico final bajo atmósfera oxidante con el fin de mejorar la estabilidad química (Molina et al, 2010) por lo general el metal se estabiliza en su estado de oxidación más elevado y estable, y la vía principal para el inicio de la reacción se convierte en tipo-Fenton.

2.1.4. Tratamiento de contaminantes en medio acuoso mediante la tecnología PCFH con Al/Fe-PILCs.

El alto rendimiento demostrado por los catalizadores de tipo Al/Fe-PILC en la reacción PCFH ha motivado el tratamiento de una mayor variedad de fuentes hídricas contaminadas. Por ejemplo, se han evaluado catalizadores Al/Fe-PILC a escala de laboratorio para la eliminación de materia orgánica natural (MON) a partir de agua superficial empleada en la planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de Pasto, donde se logró eliminar hasta el 96,3 % de la demanda química de oxígeno (DQO) inicial en 240 min y hubo decolorización total en menos de 1 hora de reacción, bajo condiciones muy suaves de temperatura ambiente y presión atmosférica (Galeano et al., 2012). Así mismo, estos catalizadores también han sido empleados en la eliminación de colorantes sintéticos como el NM y la tartrazina (Banković et al., 2012; Galeano et al., 2010). En el primer caso, se decoloró más del 90 % de NM en menos de 1 h de reacción bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, incluso las concentraciones de Fe lixiviado estuvieron por debajo de 1,0 mg/L. En el caso de la tartrazina, la máxima decolorización de las soluciones se alcanzó en 4 h de reacción a 75 °C; donde se estudiaron los efectos ejercidos por varios parámetros de reacción en el rendimiento global del proceso; en general el aumento de la temperatura o de la carga de Fe en el catalizador llevaron a niveles más elevados de eliminación del tinte.

En otro estudio reciente (Kipcak & Kalpazan, 2017) donde se empleó un catalizador tipo Al/Fe-PILC, el proceso fue muy eficiente en la reacción de oxidación de naranja de metilo en medio acuoso bajo condiciones experimentales (25 °C y presión atmosférica); se logró decolorar el 90,68 % en 4 horas de reacción empleando solo 1,0 g/L de catalizador con 8 % de metal activo, calcinación a 500 °C, pH de reacción = 3,7 y concentración inicial de H₂O₂ de 0,15 mol/L.

2.1.5. Naranja de metilo (NM).

El Naranja de metilo (NM) es un compuesto que se caracteriza por tener un grupo funcional azo unido a dos anillos aromáticos, consistente en un doble enlace nitrógeno ($-N=N-$), unido a átomos de carbono con hibridación sp^2 (Figura 3). En cuanto a su color, aporta un rango de matices prácticamente completo y una alta intensidad. Además, presenta buena estabilidad frente a la luz, al calor, al agua y a otros disolventes. A escala industrial el NM es usado como tinte con un elevado rendimiento, debido a la naturaleza de los procesos utilizados en su fabricación. Por esta razón frecuentemente se emplea como modelo en el estudio del tratamiento de efluentes coloreados y por ser un compuesto de difícil degradación, altamente irritante y nocivo al contacto con la piel, ojos, membranas mucosas y tracto respiratorio; además es, mutagénico en concentraciones mayores a 4,0 mg/L (Panda et al., 2011).

En este contexto, el NM además de ser una sustancia orgánica no biodegradable, proporciona color a aguas residuales e industriales, razón por la que la PCFH es una alternativa para su eliminación de efluentes acuosos. El NM que también se emplea como indicador ácido-base; en efecto, el doble enlace del grupo funcional azo cambia a enlace simple al disminuir el pH del medio facilitando la ruptura del enlace $-N=N-$. La molécula de NM puede adoptar diferentes formas en función del pH; las formas zwitteriónica más estables: (i) La forma diazonio (Figura 3a). (ii) La estructura tautomérica que contiene el grupo amonio (Figura 3b) y la forma alcalina (Figura 3c) en la cual el doble enlace del grupo azo actúa como una barrera efectiva contra la isomerización *cis-trans*. (de Oliveira et al., 2006).

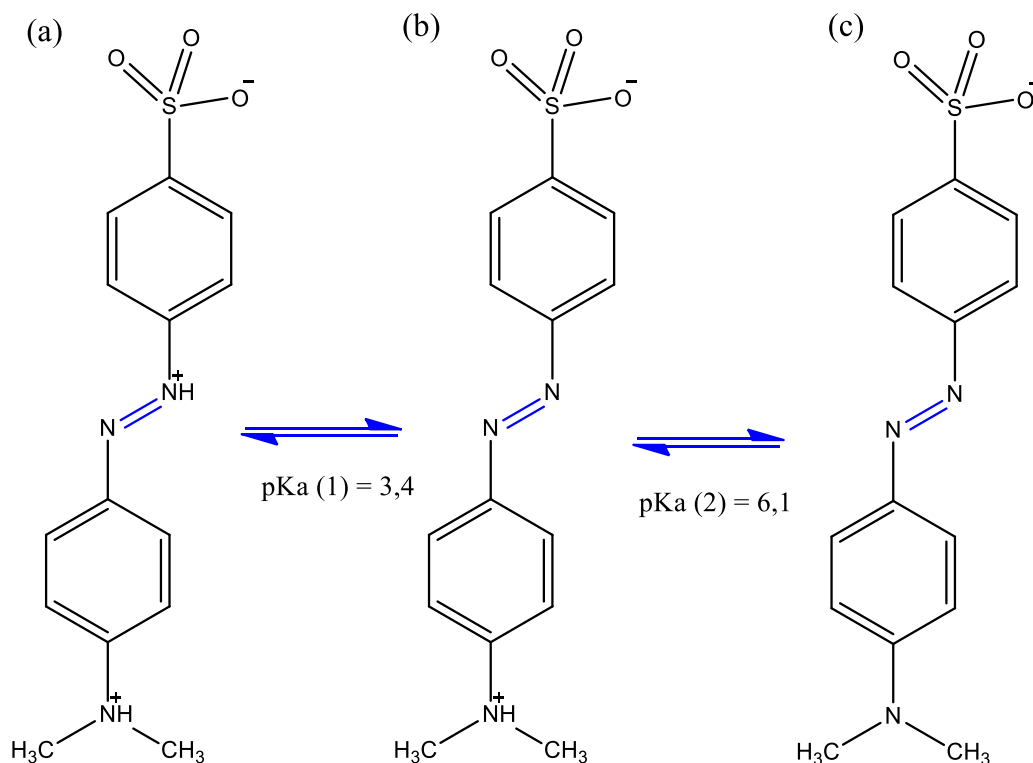


Figura 3. Estructura molecular del naranja de metilo en función del pH: (a) Forma resonante diazonio (b) Tautómero de amonio y (c) Forma alcalina. Tomado de: Barka y colaboradores 2008.

2.1.6. Productos intermediarios y subproductos de oxidación del naranja de metilo.

El seguimiento a los intermediarios y subproductos durante el proceso de oxidación de NM es fundamental para determinar la eficiencia real y grado de mineralización de los compuestos contaminantes. Así como descartar que durante la oxidación no se estén formando compuestos altamente tóxicos y peligrosos para la flora, la fauna, el ser humano y el medio ambiente en general. Por lo tanto, durante el seguimiento del contaminante, es igualmente importante medir la eliminación de COT y NT, lo cual permita determinar la distribución real cualitativa y cuantitativa de las especies en el sistema.

En algunas investigaciones se han propuesto posibles rutas oxidativas del NM mediante diferentes TOAs. He, Grieser y Ashokkumar (2011) propusieron una vía oxidativa para el NM utilizando sonofotocatálisis, donde la vía de degradación se centra principalmente en la transformación de las especies intermedias, que preceden la apertura del anillo aromático tal como se muestra en la Figura 4.

Naranja de Metilo

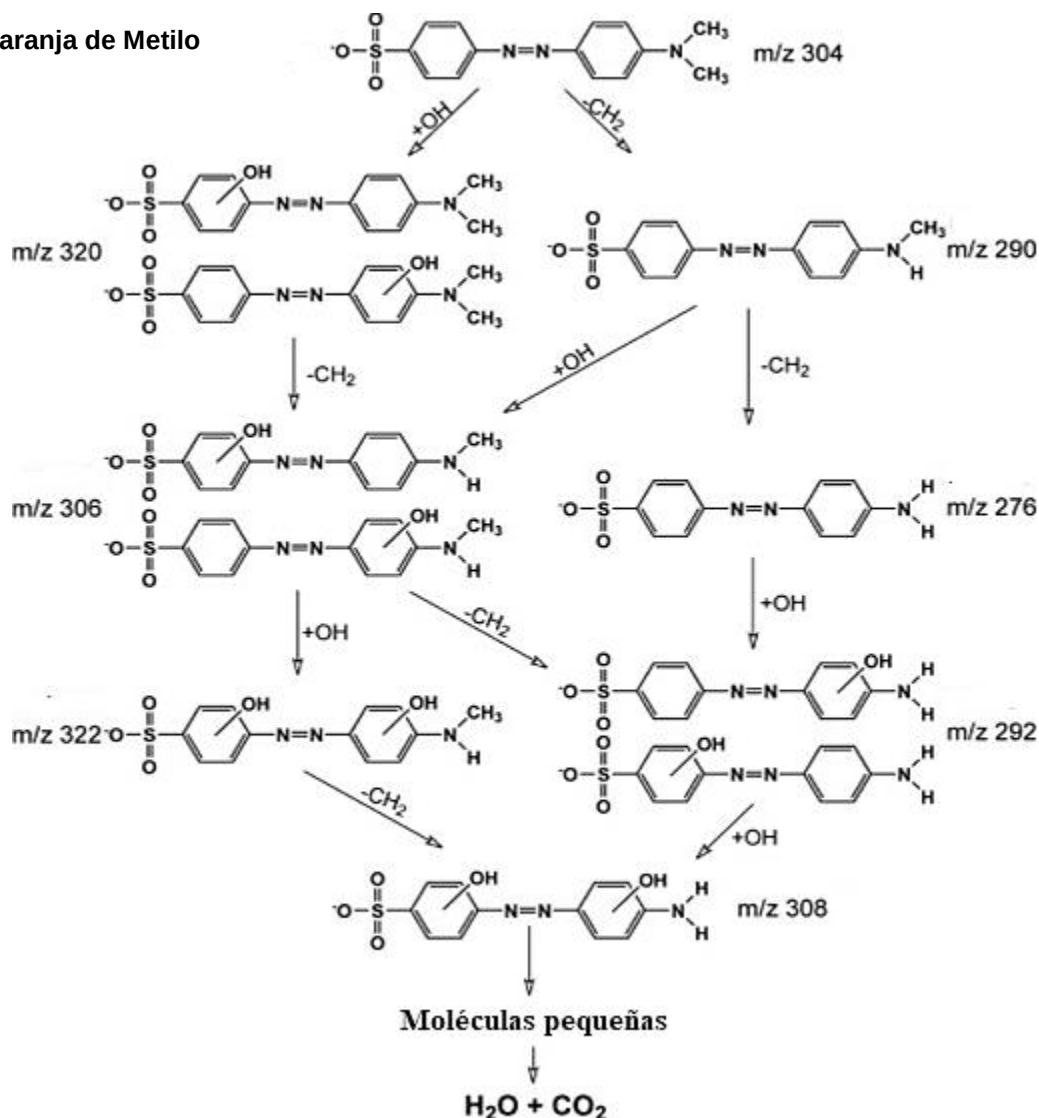


Figura 4. Esquema reportado para degradación de NM mediante sonofotocatálisis. Tomado de: He y colaboradores 2011.

Otros autores Gamarra-Güere y Gómez (2014) plantearon una vía de degradación del NM como una parte de las reacciones asociadas al descenso de la DQO y de la mineralización de todo el compuesto orgánico hasta CO_2 . En la Figura 5, se muestra la ruta de mineralización en la cual se observa que la molécula de NM inicia la reacción de oxidación con los radicales hidroxilo producidos por el proceso Fenton convencional (Ecuación 1) y mediante la ruptura del puente diazo prosigue generando intermediarios orgánicos, rompiendo los anillos aromáticos hasta su mineralización completa con la formación de CO_2 y H_2O como productos terminales.

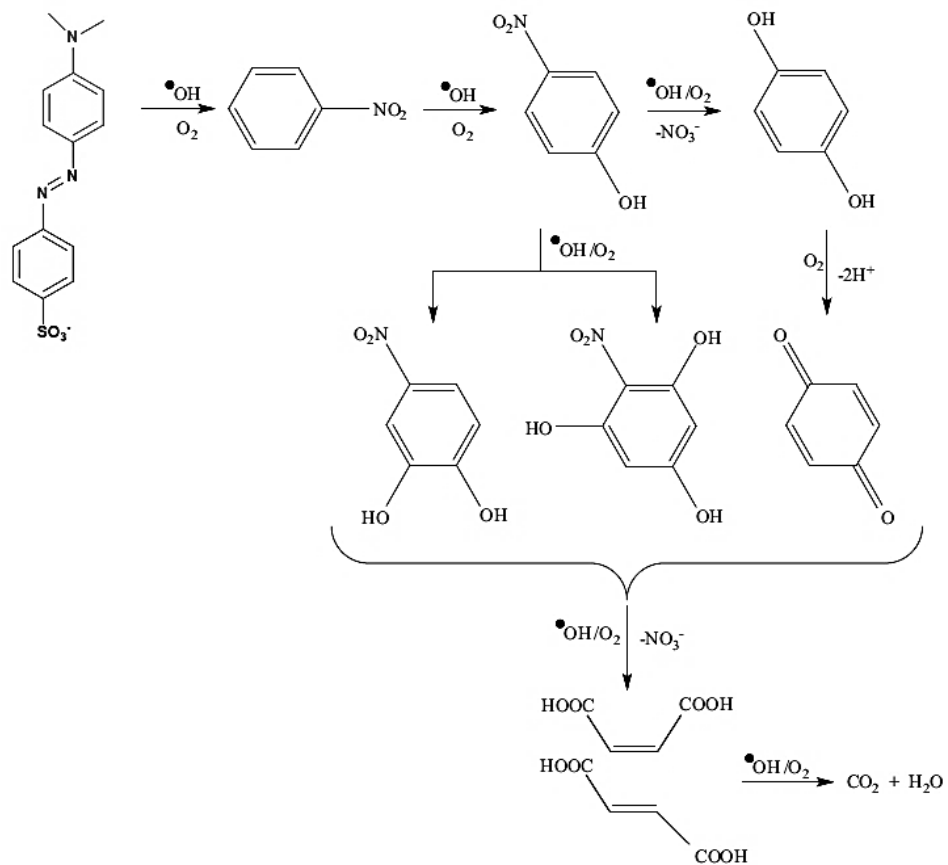


Figura 5. Posible ruta de mineralización del naranja de metilo por el proceso Fenton. Tomado de: Gamarra-Güere y Gómez, 2014.

También, la degradación de NM ha sido reportada empleando TOAs electroquímicas, tales como la oxidación electro-Fenton heterogénea (Jiang et al., 2016), donde se identificaron nueve intermediarios y se propusieron cuatro posibles rutas las cuales involucran diferentes procesos como ruptura de enlaces, sustitución e hidroxilación como se indica en la Figura 6.

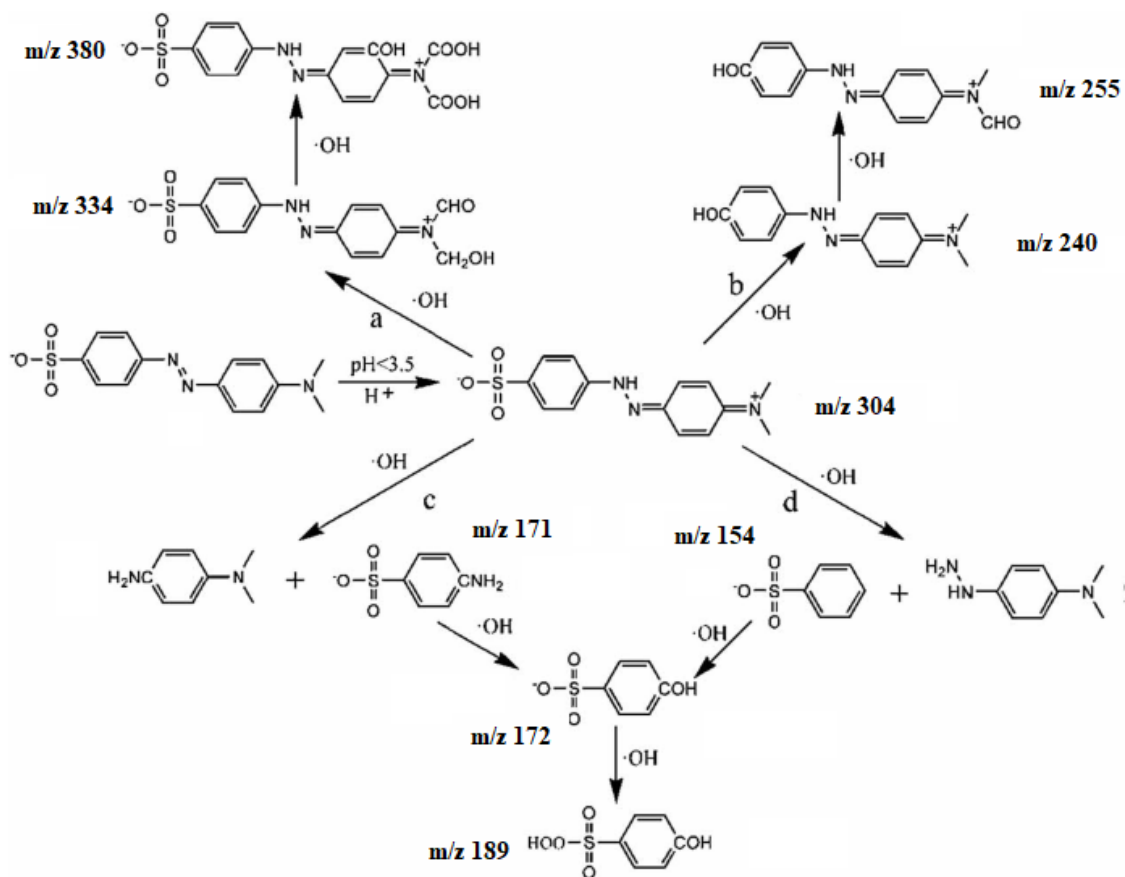


Figura 6. Ruta oxidativa de naranja de metilo mediante el proceso electro-Fenton heterogéneo. Tomado de: Jiang y colaboradores 2016.

Por consiguiente, otras investigaciones han demostrado que durante la degradación de NM en la escisión reductora del grupo azo, se pueden producir compuestos altamente tóxicos como las aminas aromáticas (Tabla 1).

Tabla 1. Intermediarios altamente tóxicos identificados en la degradación de NM mediante diferentes TOAs.

TOAs	Técnica	Compuestos	Referencia
Foto-Fenton	GC/MS	4-dimetilaminoanilina N-Metilbencenamina	(Chen et al., 2001)
Radiación inducida	GC/MS	4-(Dimetilamino)fenol Anilina 4-Hidracinil N,N-dimetilbencenamina N-metilanilina	(Chen et al., 2008)
Oxidación electroquímica	HPLC/ESI-MS	Anilina 4-Aminofenol 4-Dimetilaminofenol	(Pillai, Gupta & Tiwari, 2015)

2.1.7. Definiciones básicas del diseño estadístico de experimentos.

Diseñar un experimento significa planearlo de modo que reúna la información pertinente al problema bajo investigación; es la secuencia completa de pasos para asegurar que los datos permitan un análisis objetivo que conduzca a deducciones válidas con respecto al problema establecido (Myers, Montgomery & Anderson-Cook, 2016). En el diseño experimental se determinan cuáles variables (denominadas comúnmente x) tienen mayor influencia en la respuesta (y). Enseguida se describen brevemente, los conceptos más utilizados dentro del diseño estadístico de experimentos (Pulido et al., 2012).

- Experimento. Es un cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, que se hace con el objetivo de medir el efecto del cambio sobre una o varias propiedades del producto o resultado.
- Unidad experimental. Es la pieza(s) o muestra(s) que se utiliza para generar un valor que sea representativo del resultado del experimento o prueba.
- Variable(s) de respuesta. A través de esta (s) variable (s) se conoce el efecto o los resultados de cada prueba experimental (Figura 7), por lo que pueden ser características de la calidad de un producto y/o variables que miden el desempeño de un proceso. El objetivo de muchos estudios experimentales es encontrar la forma de mejorar la(s) variable(s) de respuesta.

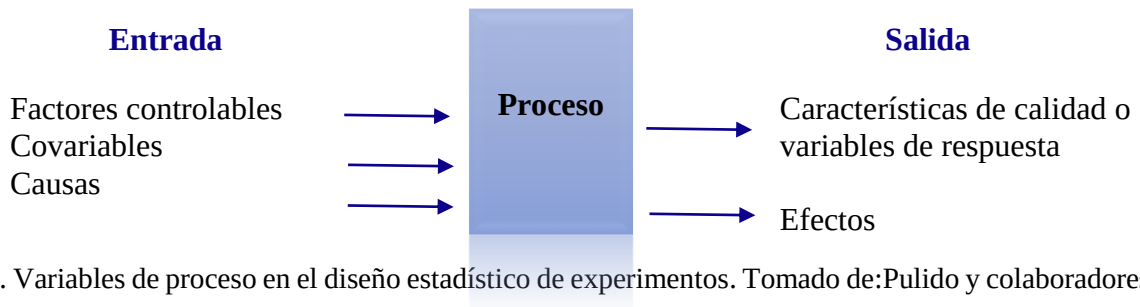


Figura 7. Variables de proceso en el diseño estadístico de experimentos. Tomado de: Pulido y colaboradores 2012).

- Factores controlables. Son variables de proceso que se pueden fijar en un nivel dado. Algunos de estos son los que usualmente se controlan durante la operación normal del proceso, y se distinguen porque, para cada uno de ellos, existe la manera o el mecanismo para cambiar o manipular su nivel de operación. Algunos factores o características que generalmente se controlan son: temperatura, tiempo de residencia, cantidad de cierto reactivo, velocidad, presión, etc.
- Factores no controlables o de ruido. Son covariables o características de materiales y métodos que no se pueden controlar durante el experimento o la operación normal del proceso. Por ejemplo, algunos factores que suelen ser no controlables son las variables ambientales (luz, humedad, temperatura, ruido, etc.). Un factor que ahora es no controlable puede convertirse en controlable cuando se cuenta con el mecanismo o la tecnología para ello.
- Factores estudiados. Son las variables que se investigan en el experimento, respecto de cómo influyen o afectan a la(s) variable(s) de respuesta. Para que un factor pueda ser estudiado es necesario que durante el experimento se haya probado en, al menos, dos niveles o condiciones diferentes.
- Niveles y tratamientos. Los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en un diseño experimental se llaman niveles. Una combinación de niveles de todos los factores estudiados se llama tratamiento o punto del diseño.
- Error aleatorio y error experimental. Siempre que se realiza un estudio experimental, parte de la variabilidad observada en la respuesta no se podrá explicar por los factores estudiados. Esto es, siempre habrá un remanente de variabilidad que se debe a causas comunes o aleatorias, que generan variabilidad natural del proceso. Esta variabilidad constituye el llamado error aleatorio. Sin embargo, el error aleatorio también absorberá todos los errores que el experimentador comete durante los experimentos y si estos son graves será un error experimental.

2.1.8. Diseño estadístico de experimentos Central Compuesto (DCC).

El Diseño Central Compuesto (DCC) es un tipo de diseño flexible, el cual se puede construir a partir de un diseño factorial 2^k o fraccionado 2^{k-p} con puntos centrales y axiales o estrella, para ajustarse a un modelo cuadrático con propiedades como ortogonalidad y/o rotabilidad.

Los diseños centrales compuestos son especialmente útiles en los experimentos secuenciales, porque permiten ampliar experimentos factoriales anteriores en la búsqueda de un modelo de segundo orden y se emplean cuando se requiere explorar una región que se espera sea más compleja o cuando se cree que el punto óptimo ya se encuentra dentro de la región experimental. Además, en cuanto al número de corridas, este diseño es sin duda una de las opciones más económicas que se pueden tener para ajustar el modelo de segundo orden. La Figura 8, ilustra el diseño central compuesto completo para la optimización de dos y tres variables.

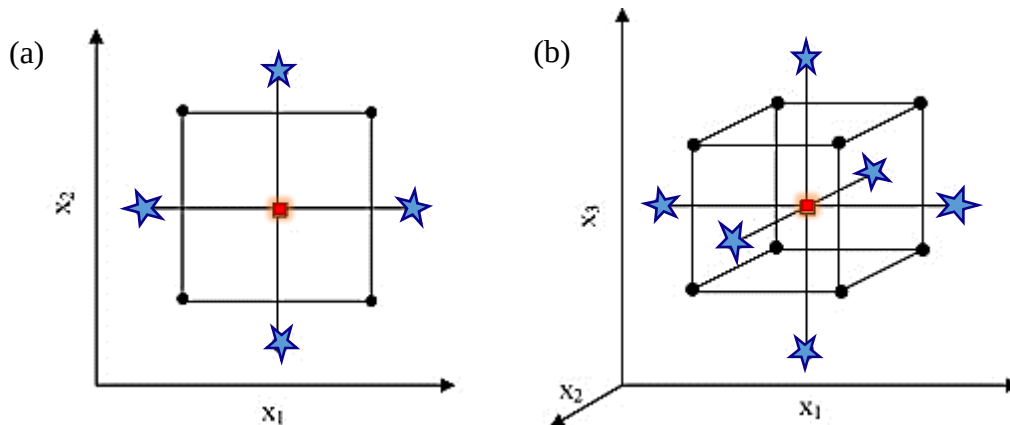


Figura 8. Diseño estadístico de experimentos central compuesto para la optimización de: (a) dos variables ($\alpha=1,41$) y b) tres variables ($\alpha=1,68$). (●) puntos de diseño factorial, (★) puntos axiales, y (■) punto central. Tomado de: Pulido y colaboradores 2012.

Los diseños centrales compuestos presentan las siguientes características: (i) requieren un número de experimentos según $N = k^2 + 2k + c_p$, donde k es el número de factor y (c_p) es el número de puntos o repeticiones al centro del diseño; (ii) la distancia de los puntos axiales (α) dependen del número de variables y pueden calcularse mediante $\alpha = 2^{(k-p)/4}$. Para dos, tres y cuatro variables, son respectivamente: 1,41, 1,68 y 2,00; (iii) todos los factores se estudian en cinco niveles ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) (Pulido et al., 2012).

2.1.9. Optimización de procesos con herramientas estadísticas.

La optimización busca mejorar el rendimiento de un sistema, un proceso o un producto con el fin de obtener el máximo beneficio. El término optimización se ha utilizado comúnmente como medio para descubrir las condiciones donde al aplicar un procedimiento se produce la mejor respuesta posible.

Tradicionalmente, los procesos de optimización de las TOAs y otros procesos catalíticos se han llevado a cabo mediante la determinación de la influencia de un factor a la vez sobre una respuesta experimental. Si bien solo se cambia un parámetro, otros se mantienen en un nivel constante. Esta técnica de optimización se llama univariable. Sin embargo, su desventaja es que no incluye los

efectos de interacción entre las variables estudiadas y, como consecuencia, esta técnica no representa todos los efectos del parámetro sobre la respuesta. Otra desventaja es el aumento en el número de experimentos necesarios para llevar a cabo la investigación, lo que conduce a un aumento de tiempo, gastos y el consumo de reactivos y materiales (Bezerra et al., 2008).

Para superar este problema, la optimización se puede llevar a cabo empleando técnicas estadísticas multivariadas. Los diseños de optimización multivariable implican que los niveles de las variables de todo el sistema se cambien simultáneamente. En el primer paso de la optimización multivariable se realiza el análisis de los factores estudiados (factorial completo o diseño factorial fraccionado) con el fin de obtener los efectos significativos del sistema analítico. Después de determinar los factores más importantes, las condiciones de operación óptimas se pueden establecer mediante el uso de la metodología de superficie de respuesta, aplicada a diseños experimentales más complejos, tales como Matriz Doehlert, diseños Centrales Compuestos y diseños de tres niveles como el Box-Behnken (BBD) (Preciado, 2003).

2.1.9.1 Metodología de superficie de respuesta (MSR)

La Metodología de Superficies de Respuesta (MSR) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influenciada por varios factores cuantitativos. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta. Algunas propiedades deseables en los diseños para aplicar la MSR son la ortogonalidad y la rotabilidad. Estas propiedades aumentan la eficiencia de los diseños experimentales, en el sentido que facilitan la interpretación de los parámetros estimados en el modelo y de la superficie de respuesta (Chen et al., 2014; Mortazavian, Saber & James, 2019).

Se considera que un diseño es ortogonal cuando los coeficientes estimados en el modelo ajustado no están correlacionados entre sí, lo cual hace que el efecto de cada término, representado por el parámetro correspondiente, se estime de la manera más precisa. Por otra parte, un diseño rotable es aquel en el que la varianza de la respuesta estimada sobre un punto depende de la distancia de éste al centro del diseño y no de la dirección en la que se encuentra (Piña, Rodríguez & Benavides, 2015).

2.1.10. Optimización simultánea de múltiples respuestas.

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 multi-respuesta radica en que, por lo general, los óptimos individuales no presentan las mismas combinaciones de

los factores de control ($X_1, X_2, \dots, X_k$). Esto obliga a buscar un óptimo simultáneo, donde todas las variables tengan un nivel satisfactorio de ajuste. Por ejemplo, en la Figura 9 se muestran las superficies de dos respuestas en una misma región experimental. Si en ambas respuestas interesa el mínimo, es claro que los óptimos individuales se encuentran en extremos opuestos de la región experimental. Por lo tanto, habrá que buscar otra combinación punto donde las dos variables adquieran al mismo tiempo los mínimos valores posibles. En la Figura 9 se localiza tal óptimo simultáneo.

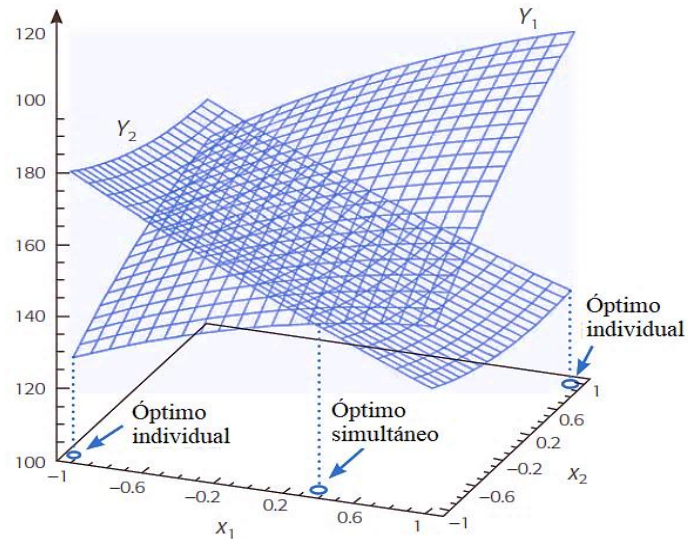


Figura 9. Óptimo simultáneo multi-respuesta. Tomado de: Pulido y colaboradores 2012.

Uno de los métodos de optimización simultánea más empleados está basado en la función Deseabilidad, donde cada una de las m respuestas ($Y_1, Y_2, \dots, Y_m$) a optimizar, está modelada adecuadamente por un modelo de segundo orden en términos de los mismos factores de control ($X_1, X_2, \dots, X_k$). No necesariamente tienen que ser modelos cuadráticos, pero se recomienda que sean modelos jerárquicos, es decir, que, por cada interacción o término cuadrático en el modelo, éste también incluya los términos más simples que se pueden formar con los factores involucrados.

El método de la función Deseabilidad 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 $\hat{Y}_i(X)$ en un valor de Deseabilidad individual $d_i(X)$ que cae en el intervalo de 0 a 1.

2.1.11. Análisis estadístico.

Existen varias técnicas para realizar el análisis estadístico de los datos; entre las más utilizadas están los paquetes estadísticos. Un paquete estadístico es un programa informático de cálculo de análisis estadístico, diseñado para el análisis de datos, con el objetivo de resolver problemas de estadística descriptiva, inferencial o ambos. Incluye la confección de gráficos para tener una interpretación más visual de los resultados. En la actualidad existen muchos y variados paquetes estadísticos en el mercado, desde los más simples que solo incluyen la estadística descriptiva, hasta los más complejos que realizan todo tipo de cálculos, incluso algunos de ellos se han especializado en concreto para el desarrollo de las técnicas más avanzadas (Pulido et al., 2012). Entre los paquetes estadísticos más difundidos se destacan: Statgraphics, Statistical Analysis System (SAS), Minitab Statistical Software, Microsoft Excel, entre otros.

ANTECEDENTES

La metodología de superficie de respuestas se ha aplicado ya en varios estudios para optimizar el tratamiento de los tintes textiles presentes en efluentes acuosos. No obstante, a nuestro entender hasta el momento no se ha publicado ningún trabajo científico relacionado con la aplicación de la MSR para el tratamiento de moléculas que simulen el comportamiento del nitrógeno en la MON con catalizadores Al/Fe-PILC aplicando la tecnología PCFH. Además, en la mayoría de las investigaciones realizadas hasta el momento únicamente se tiene en cuenta el porcentaje de decolorización como respuesta principal a optimizar. Sin embargo, además de la coloración es necesario evaluar otras respuestas que afectan al sistema, por ejemplo: las concentraciones relativamente bajas típicamente encontradas en las aguas superficiales, el pH neutro a ligeramente ácido, temperatura y principalmente el contenido de COD y NT presente en efluentes contaminados, así como la cantidad de H_2O_2 reaccionado a lo largo de todo el proceso.

Emplear el NM para modelar la parte nitrogenada de la MON hace que sea una molécula modelo ideal para optimizar el tratamiento con esta TOA, siendo necesario analizar otras respuestas que garanticen una verdadera degradación del contaminante. En este sentido, se presentan los estudios más recientes, donde se aplicaron herramientas estadísticas para optimizar diferentes parámetros de operación en varios tipos de TOAs con NM: la concentración de Fe (catalizador), concentración de H_2O_2 (oxidante), pH de la reacción, la concentración inicial de contaminante entre otros.

Azami y colaboradores (2013), optimizaron la degradación del NM, mediante la reacción de Fenton utilizando un Diseño Central Compuesto con MSR. Los efectos de varios parámetros experimentales de la reacción fueron investigados con 28 experimentos, 4 factores y 5 niveles para cada factor. Las condiciones óptimas obtenidas para cada factor estudiado fueron: 0,3 mmol/L para la concentración inicial de Fe^{2+} , 11 mmol/L para la concentración inicial de H_2O_2 equivalente al 158,73 % estequiométrico, 6,5 mmol/L para la concentración inicial de oxalato y 65 min para el tiempo de reacción. La respuesta a maximizar dentro del diseño de experimentos fue el porcentaje de decolorización que bajo condiciones óptimas logró un 96,2 % empleando una concentración inicial de NM = 0,161 mmol/L, un pH de 3,5 y condiciones de temperatura y presión ambiente. Además, mostraron que los valores optimizados pueden utilizarse para el tratamiento de muestras reales de agua residual y dar lugar a una decolorización del 79,87 %.

Más tarde, Saldaña y colaboradores (2014), utilizaron naranja de metilo como modelo contaminante de aguas residuales textiles y optimizaron su decolorización empleando la reacción de Fenton homogénea con un DCC aplicando la MSR. Para el diseño se ejecutaron 52 experimentos y las condiciones óptimas para los factores evaluados fueron concentraciones iniciales de Fe^{2+} (0,285 mmol/L) y H_2O_2 (8,90 mmol/L) equivalente al 59 % estequiométrico), concentración inicial de NM = 0,351 mmol/L y tiempo de reacción 20 min; bajo estas condiciones

óptimas la eficiencia de decolorización del NM fue del 84,95 % a temperatura y presión ambiente empleando un pH de 2,5.

Por su parte, Aguilar (2015), realizó un estudio de los principales parámetros de operación de la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) del naranja de metilo (NM) empleado como molécula modelo de aguas residuales textiles. La optimización, se hizo aplicando un diseño de experimentos multifactorial; el cual permitió el modelamiento matemático y análisis de los resultados. Se utilizó un diseño multifactorial 2^4 con 16 experimentos en el cual se evaluaron 4 factores: concentración de catalizador ($[Al/Fe-PILC]$), pH, concentración inicial de NM ($[NM]_i$) y concentración de H_2O_2 inicial ($[H_2O_2]_i$) que maximizaron la eliminación del NM y minimizaron la concentración remanente de H_2O_2 . Los valores óptimos fueron determinados con la función Deseabilidad obteniendo un pH de 3,7, $[NM]_i = 200$ mg/L, $[Al/Fe-PILC] = 5,0$ g/L y $[H_2O_2]_i = 10,96$ mmol/L equivalente al 50 % estequiométrico, bajo los cuales se logró una decolorización de NM del 81,6 % y 0,58 mmol/L de H_2O_2 remanente. Además, identificó algunos compuestos intermediarios mediante GC-MS como: 1,2,3-trimetilbenceno, 2-etil-2-hexenal, Etil-2-etilhexanoato y posteriormente ácidos carboxílicos por HPLC/PDA (sulfanílico, malónico, oxálico y acético) como subproductos de reacción.

Más tarde, Abdullah, Zubir y Hassan (2018), investigaron las condiciones operativas óptimas para la degradación oxidativa de NM mediante la reacción tipo-Fenton utilizando como catalizador una montmorillonita inmovilizada con hierro (Fe-MKSF). Se ejecutaron 30 experimentos empleando un diseño central compuesto para determinar los efectos de cuatro factores: (i) pH, (ii) carga de catalizador, (iii) concentración inicial de H_2O_2 y (iv) concentración inicial de naranja de metilo. La respuesta a maximizar fue el porcentaje de decolorización de NM. Basado en el Análisis de Varianza (ANOVA), el modelo presentó un alto coeficiente de determinación (R^2) de 0,9589 que demostró aproximadamente el 96 % de la variación de la respuesta. Las condiciones óptimas fueron: pH = 2,8, carga de catalizador = 0,8 g/L, concentración inicial de $H_2O_2 = 15$ mmol/L equivalente al 459 % estequiométrico y concentración inicial de naranja de metilo = 0,076 mmol/L que posteriormente alcanzaron el 98 % de decolorización de NM a temperatura ambiente.

Posteriormente, Xu y colaboradores (2018), emplearon un DCC con la MSR como una estrategia satisfactoria para optimizar la decolorización de NM con un nanocompuesto de Fe_3O_4 anclado en óxido de grafeno reducido (RGO) como catalizador heterogéneo de tipo-Fenton ($Fe_3O_4/RGO-H_2O_2$). Se realizaron 30 experimentos con 4 factores y 5 niveles. Además, se estableció un modelo polinomial de segundo orden para predecir los valores óptimos de la decolorización de NM. Con base en la predicción del modelo, las condiciones óptimas y factores evaluados para la decolorización en el sistema fueron: pH = 2,9, concentración inicial de $H_2O_2 = 16,5$ mmol/L equivalente al 126 % estequiométrico, carga de catalizador = 2,5 g/L y tiempo de reacción = 33,5 min. La decolorización obtenida fue del 99,98 %, empleando una concentración inicial de NM = 3,054 mmol/L con una temperatura típica de aguas residuales textiles donde se realizó el estudio fijada en 50 °C.

Por otra parte, se han realizado varios estudios sobre la posible vía de degradación del NM con diferentes TOAs empleando técnicas cromatográficas. Sin embargo, hasta donde se conoce, no se ha realizado un análisis detallado sobre la mineralización de C y N alcanzados durante el proceso, el cual es importante porque permite saber cuánto C y N realmente es transformado en otro tipo de moléculas que provienen de la oxidación. En cuanto al seguimiento oxidativo del NM únicamente se reportan posibles rutas que conducen a la formación de productos intermediarios más tóxicos que la molécula de partida como aminas aromáticas (escasamente estudiadas) y algunos subproductos de reacción generados.

Joseph y colaboradores (2000), estudiaron la degradación sonóquímica de NM usando como condiciones óptimas 500 kHz y 50 W con Argón a 15 °C y reportaron una ruta de fragmentación empleando HPLC-PDA acoplado a espectrometría de masas con interfase electroespray (ES-MS). Las condiciones cromatográficas empleadas fueron: barrido de 50 a 1000 m/z unidades a 3 s/scan, voltaje de 3,5 kV, la columna usada fue BDS-C18 (5 µm, 100 x 2,1 mm) y la fase móvil fue acetonitrilo/agua en proporción de 15/85 con flujo de 0,3 mL/min. Los resultados indicaron que la degradación inicia con la escisión del grupo azo -N=N-, el cual se descompone principalmente en NO₂ y la oxidación además hace que se formen intermediarios como el ion nitrato (NO₃⁻). Así mismo, determinaron ácido acético, ácido succínico, *p*-benzoquinona, nitrobenzeno, dinitrobenzeno, nitrofenol, nitrocatecol, dinitrofenol, *N,N*-nitrodimetilanilina y ácidos carboxílicos sustituidos con grupos nitro como subproductos orgánicos. La presencia del grupo sulfonato (SO₃⁻) en el NM también determina la existencia de intermediarios sulfonados tales como hidroxibencensulfonato y nitrohidroxibencensulfonato.

Más tarde, Dai y colaboradores (2007), estudiaron la fotodegradación de naranja de metilo en suspensión acuosa con nanopartículas de óxido de titanio (m-TiO₂) bajo irradiación UV. Los resultados experimentales demostraron que se logró una mineralización del 98% de NM empleando 1,0 g/L de m-TiO₂ después de 45 min iluminación a pH 2,0. Posteriormente, identificaron la ruta de mineralización del NM la cual implica principalmente tres procesos intermediarios: desmetilación, metilación e hidroxilación. Entre esos procesos, la desmetilación es más favorable que la hidroxilación, pero la hidroxilación da como resultado la mayor cantidad de compuestos intermedios. Los intermediarios fueron analizados a través de HPLC-MS (Agilent 1100 series) con bomba binaria y detector de diodos 1100 UV-Vis con una columna Zorbax SB-C18 (150 mm x 2,1 mm), una fase móvil 10 mmol/L de acetonitrilo-formato de amonio (20:80 v/v a pH 6,8 y flujo de 0,3 mL/min).

Arshadi y colaboradores (2016), investigaron un proceso Fenton empleando grupos de ferroceno inmovilizados sobre nanopartículas de aluminio-silicato y nanotubos de carbono de pared múltiple (Si/Al@Fe/MWCNT), los cuales mostraron una alta degradación y eficiencia de decolorización de naranja de metilo bajo las siguientes condiciones óptimas: [H₂O₂]_i = 60 mmol/L equivalente al 449 % estequiométrico, [catalizador] = 0,15 g/L, [NM]_i = 0,305 mmol/L, temperatura = 25 °C y

pH=4,0. Además, propusieron una vía de oxidación para NM. Los compuestos intermediarios fueron detectados después de la extracción líquido-líquido con 2,0 mL de n-hexano por GC/FID-MS, donde se confirmó que la escisión del enlace -N=N-, se convierte en benceno, fenol y eventualmente en ácido acético y CO₂ al seguir el ataque por los radicales hidroxilo generados durante la interacción de H₂O₂ con el catalizador.

Finalmente, Han y colaboradores (2016), evaluaron la degradación de NM empleando la PCFH con catalizadores tipo CuMgAlO. Las condiciones óptimas para este experimento fueron: carga de catalizador de 1,5 g/L, [NM]_i = 0,305 mmol/L, [H₂O₂]_i = 36,5 mmol/L equivalente a 273,2 % estequiométrico. Posteriormente, investigaron la eficiencia de esta reacción y estudiaron la ruta oxidativa mediante UV-Vis y GC-MS bajo las siguientes condiciones: columna HP-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), temperatura inicial del horno = 50 °C por 2 min y luego se incrementa de 50 hasta 240 °C a 10 °C/min, el detector de masas se programó con un barrido de 70-350 m/z a flujo de 0,3 mL/min, 70 eV y He como gas carrier. Los resultados indicaron que la mineralización del naranja de metilo procede primero a través de la escisión del grupo azo -N=N- por la formación de radicales hidroxilo y se identificaron compuestos intermediarios como ácido 4-minosulfónico, *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamina, *N*-dimetilbencenammina, *N,N*-dimetilfenilamina, 3,5-dialilamida, 1,4-paradioxibenceno y fenol. Posteriormente, se obtuvieron ácidos orgánicos de cadena corta tales como ácido maléico, ácido oxálico, ácido acrílico, ácido acético y ácido fórmico como subproductos de reacción con el transcurso del tiempo.

METODOLOGÍA

En primer lugar, se comparó la respuesta catalítica de la PCFH en la degradación de NM bajo “condiciones estándar” término que se refiere a idénticas condiciones de reacción, empleando cuatro catalizadores Al/Fe-PILC preparados con diferentes arcillas colombianas, con el fin de determinar el material de partida más promisorio para la preparación del mejor catalizador Al/Fe-PILC a optimizar.

3.1. Catalizadores tipo Al/Fe-PILC

Los catalizadores C1-P, C2-P, C3-P y BV-P fueron proporcionados por el grupo de investigación GIMFC y preparados de acuerdo a un procedimiento ampliamente documentado en literatura (Aguilar, 2015; Cabrera, 2017; Galeano et al., 2010; Muñoz et al., 2017). Estos catalizadores presentan una relación atómica molar de hierro ($RAM_{(Fe)}$) del 5,0 % del metal activo y una concentración total de metales (CTM) de 0,06 mol/L. La solución intercalante se preparó a partir de NaOH 0,2 mol/L a 70 °C, relación de hidrólisis RH ($OH^-/(Al^{3+}+Fe^{3+})$) = 2,4, calcinación a 500 °C y Fe activo para C1-P (0,80 % p/p), C2-P (2,37 % p/p), C3-P (1,57 % p/p) y BV-P (1,61 % p/p).

Para optimizar los principales parámetros de operación de la PCFH en la degradación de NM a escala de laboratorio se ejecutaron tres series secuenciales de experimentos (DOE) empleando el mejor catalizador tipo Al/Fe-PILC preparado de acuerdo al método adaptado de Galeano et al., 2012. El catalizador empleado para optimizar el proceso se preparó a partir de bentonita previamente refinada por tamaño de partícula y posteriormente modificada con Al y Fe mediante un proceso de auto-hidrólisis con aluminio metálico y pilarización con las siguientes características: $RAM_{(Fe)} = 5,0$ %; CTM = 5,73 mol/dm³; solución intercalante con relación (Al^{3+}/Al^0) = 14/86; calcinación: 400 °C; Fe activo = 0,62 % p/p.

3.2. Sistema experimental

Para realizar los ensayos catalíticos se tenía previsto inicialmente trabajar en un reactor de 1,0 L de capacidad. Sin embargo, por el diseño del mismo y para poder adaptar el reactor a flujo continuo a futuro, se empleó un reactor semi-batch de vidrio (Pyrex®) con capacidad de 1,5 L (Figura 10), provisto con una chaqueta que se conecta a un termostato para el control de la temperatura ($\pm 0,1$ °C). El reactor cuenta con cinco entradas empleadas para: (i) introducir el agitador mecánico para la mezcla homogénea entre el catalizador y el contaminante en el medio de reacción; (ii) adicionar el peróxido de hidrógeno (agente oxidante) a través de una bomba peristáltica a flujo controlado desde un recipiente ambar; (iii) inmersión de electrodo para el seguimiento de pH, (iv) entrada de

aire que suministra burbujeo constante para mantener saturada la fase líquida de O_2 y evitar la acumulación del CO_2 ; y (v) toma periódica de muestras de la solución reaccionante.

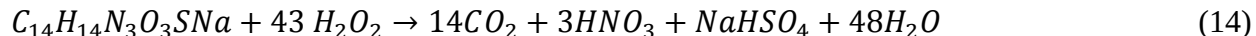


Figura 10. Montaje experimental de los ensayos catalíticos PCFH: (1) reactor, (2) agitador, (3) burbujeo de aire, (4) pH metro, (5) bomba peristáltica, (6) Jeringa, (7) Filtros PVDF de $\phi = 0,45 \mu m$, (8) termostato. Fuente: Esta investigación.

3.3.Experimentos catalíticos

Las condiciones de reacción empleadas para la evaluación catalítica comparativa PCFH de los 4 catalizadores Al/Fe-PILC y la optimización con el mejor catalizador en la degradación de NM, se establecieron con base en investigaciones previas realizadas en grupo GIMFC (Aguilar, 2015; Cabrera, 2017; Galeano et al., 2010; Muñoz et al., 2017), así: presión atmosférica de la ciudad de Pasto = 0,76 atm, burbujeo de aire = 2L/h, agitación mecánica (600 rpm), temperatura = $25,0 \pm 0,1$ °C y diferentes temperaturas presentes en cada DOE como se explicará más adelante, pH = 3,4 (controlado durante toda la reacción con NaOH y HCl 0,1 mol/L) y pH inicial presente en la matriz de experimentos (solo se controló al inicio de la reacción); Volumen inicial de NM = 1,025 L o 500 mL en algunos experimentos; $[NM]_i = 0,119$ mmol/L (Sigma Aldrich, 85 %), equivalente a 20 mg/L de COD y diferentes concentraciones de NM calculadas a partir de los valores de COD

presentes en cada diseño estadístico de experimentos (DOE); $[Al/Fe-PILC] = 0,05 \text{ g/L}$ y concentraciones diferentes presentes en cada DOE; Volumen total de H_2O_2 adicionado = 100 mL, $[H_2O_2]_{ad} = 51,19 \text{ mmol/L}$ (Panreac, 50 %) equivalente al 100 % estequiométrico y para la optimización se emplearon diferentes concentraciones de H_2O_2 para proveer en un volumen constante una determinada cantidad del agente oxidante, expresada respecto a la cantidad necesaria para la oxidación estequiométrica completa de la carga inicial de NM hasta CO_2 , de acuerdo a la ecuación 14.



Para los ensayos catalíticos bajo condiciones idénticas de reacción y ensayos para la optimización estadística de experimentos, la adición de H_2O_2 se llevó a cabo a flujo constante de 2,22 mL/min y 0,56 mL/min respectivamente; tiempo de reacción = 60 y 180 min con 15 y 30 minutos de pre-equilibrio entre catalizador y solución de NM antes del inicio de la reacción. y posterior a la adición de H_2O_2 , para que el agente oxidante remanente en el medio reaccione por completo.

Cada muestra se microfiltró (filtros PVDF de $\phi = 0,45 \mu m$) inmediatamente después de ser extraída y se reservó para los siguientes análisis: (i) colorimétrico, (ii) peróxido remanente, (iii) carbono orgánico disuelto y nitrógeno total. Únicamente para los ensayos bajo condiciones óptimas de reacción producto del DOE-3 se reservó muestra para Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplada a Detector de Arreglo de Diodos (HPLC/PDA) y Cromatografía de Gases acoplada a Detector de Ionización a la Llama (GC/FID). Al final de cada ensayo catalítico se realizó una filtración al vacío de la solución de NM para el análisis de Fe lixiviado mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) realizado por el Laboratorio Quimicontrol Ltda mediante Stándar Methods 3030 H, 3111 B (Federation & Association, 2005).

3.4. Métodos analíticos

Los métodos analíticos que se emplearon para analizar las muestras tomadas en los ensayos catalíticos fueron las siguientes:

3.4.1. Espectrofotometría Vis ($\lambda = 466 \text{ nm}$) para la decolorización del naranja de metilo.

Espectrofotometría Vis ($\lambda = 466 \text{ nm}$) de la decolorización de naranja de metilo se midió para determinar la concentración de NM. Todas las muestras fueron diluidas antes de realizar las medidas en un factor 1:10 (previamente filtradas con un filtro de $0,45 \mu m$), para que la absorbancia se encontrara dentro del intervalo lineal de la calibración para este contaminante. Los espectros se tomaron en un espectrofotómetro Shimadzu uv-2600 con una celda de cuarzo de 10 mm de peso óptico en un rango de 200 a 700 nm a distintos tiempos de reacción.

En el caso de los análisis de muestras para la optimización estadística se tomó 1,0 mL de muestra, se le adicionaron 0,5 mL de buffer fosfato pH=7,0 (para evitar efectos batocrómicos o hipsocrómicos durante la reacción), se aforó a 10 mL. El método con las curvas de calibración, límites de detección y cuantificación se encuentra detallado en el Anexo B.

El porcentaje de decolorización de NM representa de manera cuantitativa la eliminación del grupo cromóforo durante la reacción PCFH. Este se calculó mediante la ecuación 20, en donde C_0 y C_t son las concentraciones iniciales y en tiempo t (min) de NM, respectivamente (Ecuación 15):

$$\text{Decolorización (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (15)$$

3.4.2. Determinación de peróxido de hidrógeno remanente mediante método yodométrico.

La determinación del peróxido de hidrógeno remanente se llevó a cabo mediante el método yodométrico, midiendo la absorbancia de la solución amarilla formada por la reacción entre el H_2O_2 libre y el yoduro de potasio. Para ello se tomaron 0,5 mL de muestra, se agregaron 0,2 mL de molibdato de amonio 0,01 mol/L (Merck 81-83 %), que actúa como catalizador y estabilizador de la reacción, 0,3 mL de ácido sulfúrico, 1,0 mol/L (Panreac al 98 %) y 2,0 mL de yoduro de potasio 0,1 mol/L (Carlo Erba 99,99 %). La solución resultante se aforó a 10 mL, se dejó reposar por 10 minutos para desarrollar color y se midió la absorbancia a $\lambda = 361$ nm en un espectrofotómetro Shimadzu uv-2600. El método con la curva de calibración, límites de detección y cuantificación se encuentran detallados en el Anexo C.

Por su parte, el porcentaje de peróxido de hidrógeno reaccionado (Ecuación 19), se calculó teniendo en cuenta el volumen total de la solución de NM ($V_{\text{total NM}}$), la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en cada tiempo de reacción ($[H_2O_2 \text{ rem}]_t$), el volumen total de H_2O_2 adicionado ($V_{\text{total ad } H_2O_2}$) y los parámetros que se indican en las ecuaciones 16, 17 y 18.

$$(\text{mmol } H_2O_2 \text{ rem})_t = (V_{\text{total NM}})_t \times [H_2O_2 \text{ rem}]_t \quad (16)$$

$$\text{mmol } H_2O_2 \text{ total ad} = (V_{\text{total ad } H_2O_2}) \times [H_2O_2]_i \quad (17)$$

$$(\text{mmol } H_2O_2 \text{ reaccionado})_t = (\text{mmoles } H_2O_2 \text{ total ad}) - (\text{mmoles } H_2O_2 \text{ rem})_t \quad (18)$$

$$H_2O_2 \text{ reaccionado (\%)} = \frac{(\text{mmol } H_2O_2 \text{ reaccionado})_t}{(\text{mmol } H_2O_2 \text{ total ad})_t} \times 100 \quad (19)$$

3.4.3. Determinación de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT).

La determinación de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT) se llevó a cabo para evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el tratamiento PCFH. Las medidas fueron realizadas sobre 16 mL de muestra empleando un equipo TOC-L CPH Analyzer marca Shimadzu. Este dispositivo mide el Carbono Total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT) de la muestra; la diferencia de ambos parámetros (CT-CIT) corresponde al COT. Para la cuantificación

de CT se realizaron curvas de calibración con diferentes soluciones estándar de ftalato ácido de potasio (Panreac, 99,95 %). No obstante, para cuantificar CIT se utilizaron estándares de carbonato de sodio (Sigma Aldrich, 99 %) y bicarbonato de sodio (Sigma Aldrich, 99,5 %). Así mismo, se realizó la medición simultánea de nitrógeno total (NT) calibrada con estándares de nitrato de potasio (Panreac, 99 %). El método y las curvas de calibración se encuentra detallado en el Anexo D.

El COT de las muestras extraídas durante los ensayos catalíticos, al ser previamente filtradas se denomina Carbono Orgánico Disuelto (COD). No obstante, antes de realizar esta medición se adicionaron 0,2 mL de sulfito de sodio (0,5 mol/L) a la muestra para desactivar el peróxido de hidrógeno libre y detener la oxidación durante los análisis.

Las respuestas eliminación de COD y NT se calcularon mediante la ecuación (20), expresadas en porcentaje:

$$\text{COD ó NT (\%)} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (20)$$

Donde c_0 y c_t representan la concentración de COD ó NT inicial y después de un tiempo t de reacción (min) respectivamente.

3.4.4. Estimación de la estabilidad de los catalizadores.

Un parámetro importante para evaluar la verdadera utilidad de los catalizadores, además de la actividad catalítica, es la estabilidad de los mismos frente a la lixiviación química del metal activo involucrado (Fe^{3+}) en el medio de reacción, de lo contrario se estaría ante una reacción que ocurre mediante un mecanismo tipo-Fenton homogéneo convencional. Por lo tanto, se calculó el porcentaje de Fe lixiviado al final de cada ensayo catalítico con las concentraciones de Fe activo incorporado en cada catalizador ([Fe] activo) y la concentración de Fe lixiviado ([Fe] lix.) con la ecuación 21.

$$\text{Fe lixiviado (\%)} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{lix.}}(\text{mg/L})}{[\text{Fe}]_{\text{activo}}(\text{mg/L})} \times 100 \quad (21)$$

3.5. Evaluación catalítica de los catalizadores C1-P, C2-P, C3-P, BV-P en la degradación PCFH de NM en solución acuosa

La evaluación catalítica de los materiales C1-P, C2-P, C3-P, BV-P en la degradación PCFH de NM en solución acuosa, se llevó a cabo por medio de 7 ensayos, incluidos los blancos de reacción especificados en la Tabla 2, para estimar efectos de adsorción, ataque directo del H_2O_2 sobre el contaminante y el Fe estructural de la arcilla de partida sobre las respuestas.

Tabla 2. Ensayos catalíticos realizados bajo condiciones idénticas de reacción

Número de ensayos	Tipo de ensayo	Convenciones
		BV-P
4	Ensayo catalítico bajo idénticas condiciones con 4 catalizadores.	C1-P
		C2-P
		C3-P
1	Blanco 1. Efecto de adsorción: ensayo catalítico con catalizador C2-P sin adición de H_2O_2 .	B1 (cat.)
1	Blanco 2. Efecto del agente oxidante: ensayo catalítico con H_2O_2 sin catalizador.	B2 (peróxido)
1	Ensayo catalítico bajo condiciones idénticas de reacción con C2-R (material C2 sin pilarizar, es decir; arcilla refinada)	C2-R

3.6. Diseños estadísticos de experimentos para la optimización de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH en la degradación de NM.

Para la optimización de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH en la degradación de NM con el mejor catalizador, se ejecutaron tres diseños estadísticos de experimentos (DOE); el primero y el segundo se realizaron como estudios secuenciales para aproximarse a la región óptima y el tercero y último en el cual se logró optimizar la reacción PCFH de NM. La dosis de H_2O_2 (H_2O_2)_d fue calculada a partir del COT teórico de aguas superficiales para obtener el H_2O_2 estequiométrico de acuerdo a la ecuación 14, la concentración de catalizador y el tiempo de reacción se consideraron como las variables independientes o factores específicos del proceso, mientras que la eliminación de COD y NT, la decolorización (Dec.) de NM y la fracción reaccionada del H_2O_2 fueron las variables dependientes (respuestas) a maximizar. Además, se incluyeron COD inicial, temperatura y pH como covariables debido a que no es posible realizar un control detallado de variables como la temperatura, el contenido de carga orgánica inicial que ingresa en un efluente real y el pH que generalmente se encuentra neutro y es de gran interés para entender que sucede con las fracciones nitrogenadas presentes en la MON.

La elaboración y análisis de los diseños estadísticos de experimentos se realizaron con el software Statgraphics® Centurion XV.II versión 15.2.06; un paquete estadístico libre que ofrece numerosas posibilidades en cuanto al análisis estadístico y gestión de bases de datos y no requiere conocimiento especializado en programación, el cual contiene una biblioteca completa de diseño de experimentos clásicos, posee también una capacidad de diseño innovadora que adapta el diseño para responder preguntas específicas. Una vez que se han recolectado los datos en el software, se realiza el análisis y se construye el modelo, en el que se puede observar el patrón de respuesta, se identifican factores activos y respuestas óptimas.

3.6.1. Primer diseño estadístico experimentos (DOE-1).

La primera serie de experimentos consistió en un diseño central compuesto de tipo factorial 2^3 (2 niveles y 3 factores) con 9 puntos centrales, 2 puntos axiales, ortogonal y rotatable. Se ejecutaron 23 ensayos catalíticos empleando como factores experimentales la dosis de H_2O_2 entre 50 y 150 %, concentración de catalizador tipo Al/Fe-PILC ([C2-Ext-PILC]) entre 0,34 y 1,21 g/L y tiempo de reacción (t_r) entre 60 y 120 minutos (Tabla 3). Además, se definieron tres variables no controlables: pH inicial, concentración de COD inicial y temperatura, las cuales se simularon empleando la técnica de Montecarlo suponiendo una distribución normal y de Cauchy (Tabla 3). La temperatura se registró entre 1,0 y 35,0 °C, distribución Normal ($18,0 \pm 5,67$); Concentración de COD dentro de un rango de 0 a 30 mg COD/L, distribución N ($15,2 \pm 5$); y la variable pH se simuló con una distribución de Cauchy: Moda = 7,03, escala = 0,15 de acuerdo a los datos registrados en el Sistema de Información de la Vigilancia de la Calidad del Agua para Consumo Humano (SIVICAP) para 113 muestras de agua cruda recolectadas en el municipio de Pasto en el año 2015. No obstante, para determinar los valores de COD, al no contar con información disponible en las bases de datos de la unidad de vigilancia en agua de consumo, se realizó una revisión bibliográfica de la carga orgánica típica en fuentes de agua superficial (Anexo E).

Tabla 3. Niveles de factores y covariables en el diseño estadístico de experimentos DOE-1

Factores	Unidad	Nivel bajo	Nivel alto	central	Axiales
(H ₂ O ₂) ^d	% estequiométrico	50,0	150	100	15,9-184
[C2-Ext-PILC]	g/L	0,34	1,21	0,78	0,05-1,50
t _r ^a	Minutos	60,0	120	90,0	39,5-140
Covariables					
Concentración de contaminante orgánico ^b	mg/L COD	0-30		-	-
Temperatura ^c	°C	1-35		-	-
pH ^d	Adimensional	6-9		-	-

^a Tiempo de reacción contado a partir del tiempo 0 de adición de peróxido de hidrógeno.

^b Simulada con Distribución Normal, con base en revisión de literatura de la carga orgánica en fuentes de agua superficial.

^c Los valores de la región experimental se han generado aleatoriamente en el rango señalado simulados con distribución normal.

^d Simulada con Distribución Cauchy, según datos de 113 muestras de agua registrados en el SIVICAP 2015.

3.6.2. Segundo diseño estadístico de experimentos (DOE-2).

Para continuar con el proceso de optimización se formuló un segundo diseño central compuesto de tipo factorial 2² con 4 puntos centrales, 2 puntos axiales y rotatable con base en el DOE-1. Para esto, se ejecutaron 10 ensayos catalíticos y se evaluaron dentro del diseño 2 factores: (i) concentración de catalizador en intervalo (0,5-6,0 g/L) y (ii) la dosis de peróxido de hidrógeno entre 25 y 100 % estequiométrico (Tabla 4). El tiempo de reacción se fijó en 180 minutos, debido a que en el DOE-1, se evidenció un incremento en el tiempo de reacción, lo que condujo a una mayor eficiencia. Por otra parte, para el análisis estadístico de DOE-2 todas las variables respuesta; se expresaron por unidad de masa de catalizador empleado en cada ensayo, con el fin de eliminar la influencia de la adsorción del contaminante sobre las respuestas, la cual se encuentra directamente relacionada con el factor concentración de catalizador utilizado.

Las variables no controlables se aleatorizaron en los siguientes rangos: pH inicial (6,0-9,0), concentración de COD (2,0-20 mg/L) y temperatura (5,0-25,0 °C), las cuales permitieron realizar un análisis estadístico para observar la influencia de las mismas en el sistema. Estos valores se seleccionaron con base en las características de todas las aguas muestreadas en el marco del proyecto agua Potable Nariño-SGR en fuentes de aguas municipales y naturales de Pasto, Ipiales, Túquerres y Tumaco.

Tabla 4. Niveles de los factores en el diseño estadístico de experimentos (DOE-2)

Factores	Unidad	Nivel Bajo	Nivel Alto	central	Axiales
(H ₂ O ₂)d	% estequiométrico	36,0	89,0	62,5	25,0-100
[C2-Ext-PILC]	g/L	1,30	5,20	3,25	0,50-6,00

Finalmente se realizó un ensayo catalítico bajo las condiciones óptimas obtenidas en este diseño y se comparó con una serie de ensayos de referencia denominados blancos de reacción para observar diferentes efectos colaterales que se presentan durante la reacción PCFH.

3.6.2.1. Ensayos catalíticos blanco para estimar efectos colaterales.

Se realizaron 8 ensayos catalíticos adicionales denominados blancos de NM, los cuales se especifican en la Tabla 5. Para cada ensayo se emplearon los valores axiales superiores del DOE-2 con el mayor valor de COD inicial (15,7 mg/L), temperatura (25,0 °C) y tiempo de reacción (180 min).

Tabla 5. Ensayos blanco para estimar efectos colaterales en la degradación PCFH de NM

Número de ensayos	Descripción del ensayo	Abreviatura
1	Blanco 1: Blanco de adsorción, para conocer la contribución de la adsorción al proceso. Sin H_2O_2 y en presencia del catalizador en la mayor concentración evaluada (axial superior DOE-2). La concentración de COD se tomó en base a la mayor concentración evaluada (axial superior DOE-2).	DOE2-2-B1
2	Blanco 2: Con H_2O_2 en la mayor concentración evaluada (axial superior DOE-2) sin catalizador para estimar la oxidación directa con el agente oxidante sin activación catalítica.	DOE2-2-B2
3	Blanco 3: Con arcilla de partida (C2-R) y H_2O_2 , ambos en la mayor concentración evaluada (axial superior DOE-2) para estimar el efecto del Fe estructural presente en el mineral de partida).	DOE2-2-B3
4	Blanco 4: Reacción de Fenton en fase homogénea con $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck, 99 %) usando el equivalente de Fe inmovilizado en el material C2-Ext-PILC para establecer un comparativo respecto al desempeño del metal en la fase homogénea vs heterogénea inmovilizado en una Al/Fe-PILC.	DOE2-2-B4
5	Blanco 5: En presencia de la máxima concentración tanto de H_2O_2 como de catalizador (puntos axiales DOE-2), pero con burbujeo de nitrógeno en lugar de aire para estimar el papel del oxígeno sobre la eficiencia del proceso Fenton heterogéneo, aproximadamente al mismo flujo empleado con aire.	DOE2-2-B5
6	Blanco 6: En presencia de la concentración máxima tanto de H_2O_2 como de catalizador (puntos axiales DOE-2), pero sin burbujeo.	DOE2-2-B6
7	Blanco 7: En presencia de Agua tipo I (sin contaminante) y la mayor concentración tanto de H_2O_2 como de catalizador (puntos axiales superiores DOE-2) con burbujeo, para determinar la eficiencia de la descomposición del H_2O_2 por parte del catalizador en ausencia de sustrato orgánico.	DOE2-2-B7
8	Blanco 8: En presencia de la concentración máxima tanto de H_2O_2 como de catalizador (puntos axiales DOE-2), con burbujeo.	DOE2-2-B8

3.6.3. Tercer diseño estadístico de experimentos (DOE-3).

El tercer diseño estadístico de experimentos 2^2 constó de 10 experimentos con un arreglo similar al (DOE-2) en el cual se aumentó la cantidad de catalizador al rango (6,50-13,5 g/L) y se disminuyó el rango de la dosis de H_2O_2 entre 53,7 y 71,3 % estequiométrico (Tabla 6) con el fin de encontrar la curvatura que permitiera observar los puntos óptimos en la superficie de respuesta y maximizar aún más las variables respuesta de la degradación PCFH del colorante. Las covariables pH, COD y temperatura fueron aleatorizadas en los mismos intervalos que para (DOE-2).

Los ensayos catalíticos para este diseño se realizaron con catalizador C2-Ext-PILC reciclado con el fin de establecer igualmente estabilidad del catalizador frente al reuso. Para esto, se separó por filtración después de los experimentos realizados en los diseños anteriores, se lavó con abundante agua tipo I y se secó a 60 °C

Tabla 6. Factores experimentales del diseño estadístico tipo superficie de respuesta DOE-3

Factores	Unidad	Nivel Bajo	Nivel Alto	central	Axiales
(H_2O_2)d	% estequiométrico	53,7	71,3	62,5	50-75
[C2-Ext-PILC]	g/L	6,50	13,5	10,0	5,0-15

3.7. Titulación potenciométrica para determinar el Punto de Cero Carga (PZC) del catalizador C2-Ext-PILC

Con base en la metodología reportada por Ijagbemi y colaboradores (2009), se preparó un par de soluciones 0,01 mol/L de HCl y NaOH y se estandarizaron. A continuación, a una muestra de 50 mL de agua tipo I con 5,0 g/L de C2-Ext-PILC se le midió la conductividad y se ajustó a un pH=10 usando NaOH. Posteriormente, se inició la titulación con pequeños incrementos de HCl (agitación suave y constante cada 10 minutos) hasta que se alcanzó pH = 2,0. Se repitió el mismo procedimiento anterior, pero en ausencia de catalizador ajustando la fuerza iónica a un valor lo más cercano posible al de la suspensión del catalizador con gotas de solución de KCl hasta alcanzar un valor de conductividad idéntico.

3.8. Identificación y cuantificación de los principales intermediarios y subproductos de oxidación del naranja de metilo

3.8.1. Análisis cromatográfico mediante HPLC-PDA.

El análisis cromatográfico de los intermediarios aromáticos y ácidos de cadena corta obtenidos durante la degradación PCFH del naranja de metilo bajo condiciones óptimas de reacción, se realizaron en un equipo HPLC-PROMINENCE marca Shimadzu con detector de arreglo de fotodiodos entre 190 nm y 700 nm. Estos análisis se llevaron a cabo sobre las muestras (2,0 mL) previamente filtradas (PVDF de $\phi = 0,45 \mu\text{m}$) sobre viales HPLC y se insertaron en el automuestreador del equipo (SIL-20AC). Como fase estacionaria se empleó un columna Premier C18 (5 μ 250 x 4,6 mm) marca Shimadzu a 30 °C, volumen de inyección 30 μL y flujo de 0,8 mL/min, empleando un método gradiente con una fase móvil de metanol (grado HPLC) y agua tipo I acidificada con ácido fosfórico (Panreac, 85 %) a pH 2,3 (inicia 5 minutos 0/100 v/v, 10 minutos 10/90 v/v, 15 min 40/60 v/v, 20 min 60/40 v/v y a los 30 min 70/30 v/v) (método modificado de (Aguilar, 2015)).

Para poder cuantificar los compuestos obtenidos se inyectaron previamente patrones más probables de la oxidación del NM encontrados en literatura (Arshadi et al., 2016; Gamarra-Güere & Gómez, 2014; Joseph et al., 2000), con el fin de establecer las longitudes de onda analíticas, los tiempos de retención y las curvas de calibración de cada analito con sus correspondientes límites de detección y cuantificación.

Los compuestos analizados mediante esta técnica fueron: naranja de metilo, ácido sulfanílico, ácido malónico, ácido maléico, ácido succínico, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido bencensulfónico, hidroquinona, *p*-benzoquinona, fenol, *p*-nitrofenol, y catecol. Las condiciones de análisis, el gradiente empleado y las curvas de calibración para la cuantificación, se muestran en el Anexo F.

3.8.2. Análisis cromatográfico de intermediarios y subproductos volátiles de la oxidación del NM mediante GC-FID.

Para realizar el seguimiento a los posibles intermediarios volátiles de mayor riesgo producto de la oxidación de NM (aminas aromáticas), las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases GC-2010 PLUS marca Shimadzu con detector de ionización por llama (FID) equipado con autoinyector AOC-20i e automuestreador AOC-20s e inyección Split. Para el análisis cromatográfico, se llevó a cabo el procedimiento de la Figura 11.

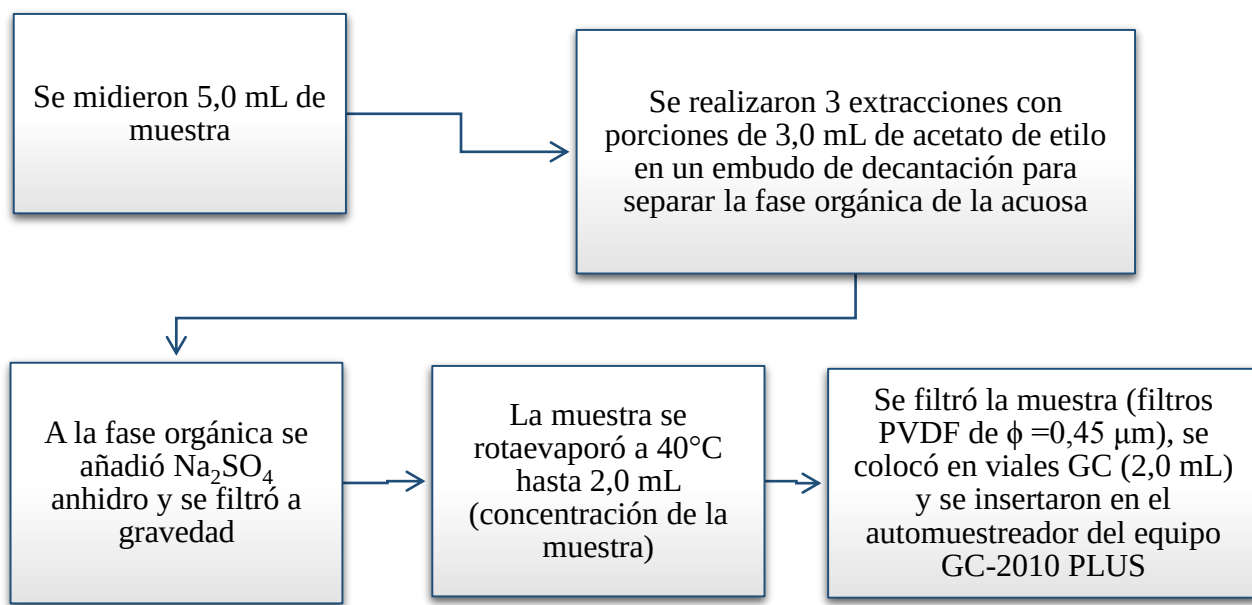


Figura 11. Procedimiento para la preparación de las muestras previo al análisis GC. Fuente: Esta investigación.

El seguimiento cromatográfico de los analitos de interés mediante GC-FID se realizó empleando un método con temperatura programada. Las condiciones de análisis se muestran en el diagrama de flujo (Figura 12), las cuales permitieron mejorar la simetría y la detección de cada uno de los analitos en los cromatogramas.

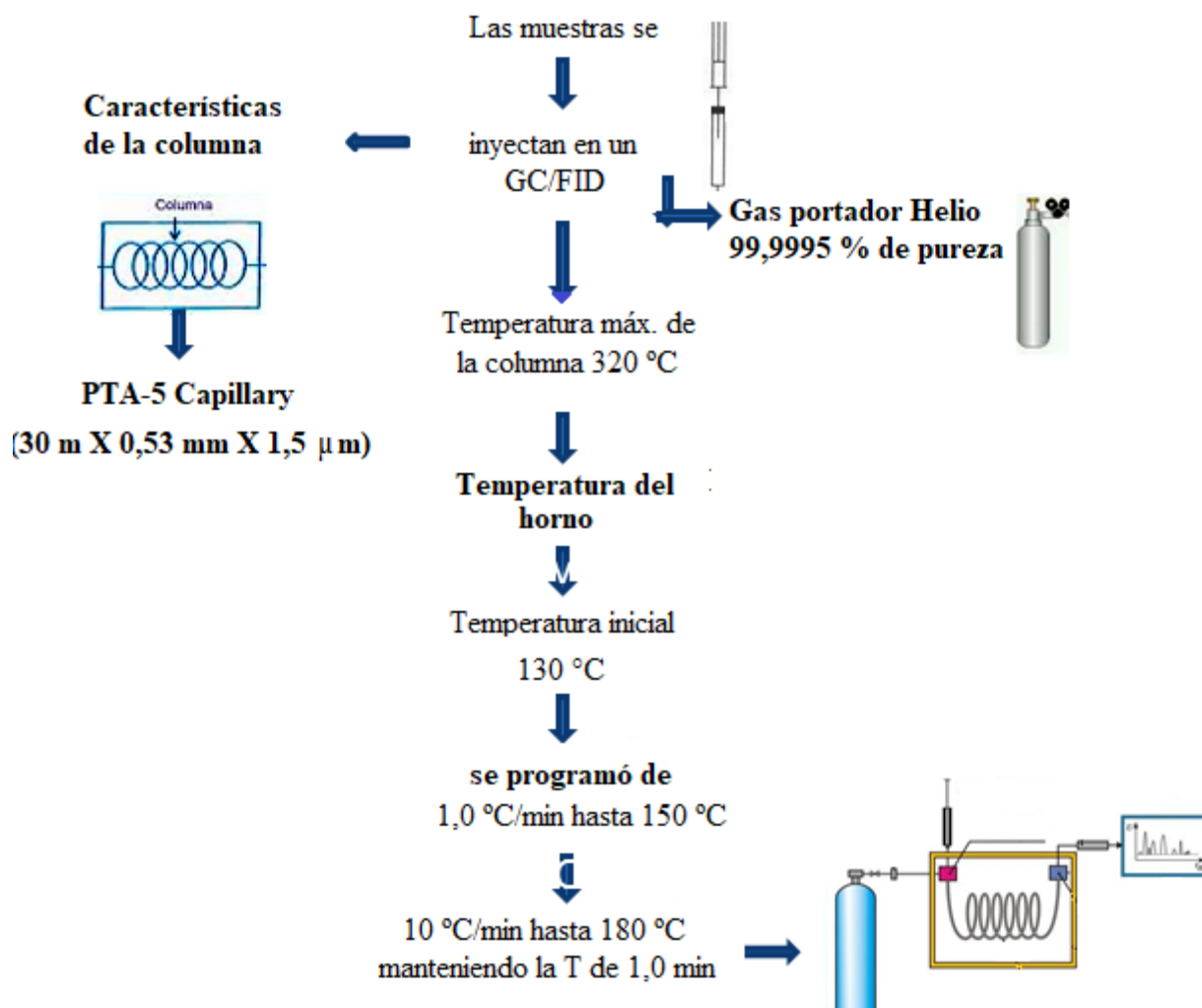


Figura 12. Esquema de análisis GC-FID de los subproductos e intermediarios volátiles de la oxidación PCFH del NM. Fuente: Esta investigación

Los compuestos analizados mediante esta técnica se eligieron con base en investigaciones anteriores encontradas aplicando diferentes tipos de TOAs (Chen et al., 2008; Han et al., 2016; Pillai et al., 2015; Ramírez et al., 2013) las cuales fueron: anilina, *N*-metilanilina, dimetanilina, *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamina y 3-dimetilaminofenol. El análisis de las muestras, así como la identificación de los intermediarios generados se realizó por comparación de los tiempos de retención con los compuestos reportados y hasta aquí mencionados. La cuantificación de los analitos se ejecutó con las curvas de calibración que se muestran en el Anexo G.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Evaluación de catalizadores Al/Fe–PILC en la degradación PCFH de NM: selección de la mejor arcilla de partida

En primera medida, cada material tipo Al/Fe-PILC fue evaluado catalíticamente en la degradación PCFH de NM, a condiciones idénticas de reacción con el fin de seleccionar el material pilarizado más promisorio preparado a escala 1,5 kg y ser empleado en la optimización estadística. El comportamiento catalítico de las arcillas pilarizadas en términos de porcentaje de decolorización y la caída en la concentración del COD se compara en la Figura 13. El catalizador C2-P exhibió la mayor eficiencia en función de ambos parámetros: decolorización del 70 % y contenido final de COD de 10 mg/L, equivalente al 50 % de eliminación de carbono, en solamente 1,0 hora de reacción a condiciones muy suaves de temperatura y presión (25,0 °C, 76 atm) a un pH de 3,4. Por su parte, si se comparan los resultados de los demás catalizadores se evidenció que el catalizador BV-P, si bien alcanzó una decolorización del 55 % obtuvo una eliminación de COD únicamente del 28 % mientras los catalizadores C3-P y C1P lograron una decolorización del 47 y 44 %, respectivamente. Sin embargo, el catalizador C3-P presentó una mayor eliminación de COD mayor (35 %), debido a que este presentó una mayor eliminación de los contaminantes durante los primeros 15 minutos similar a la del catalizador C2-P correspondiente a la etapa de adsorción durante el pre-equilibrio, pero después se estabilizó durante la reacción propiamente dicha. Por otra parte, cabe mencionar que el catalizador C3-P presentó el mayor porcentaje de Fe lixiviado (36,93 %) después del ensayo catalítico, mientras el menor porcentaje se obtuvo con el catalizador C2-P (15,67 %) (Tabla 7), lo cual indica que prevaleció Fe extra-estructural en este material y su actividad catalítica puede estar relacionada con la reacción Fenton activada en fase homogénea (Catrinescu, Arsene & Teodosiu, 2011). De igual forma en la Figura 14, se muestra la evolución de la fracción de H₂O₂ reaccionado durante los ensayos catalíticos. Los resultados indican que el catalizador C2-P también presentó el mayor porcentaje de H₂O₂ reaccionado (73 %) al final de la reacción; es decir, presentó la menor cantidad de peróxido de hidrógeno remanente con respecto a los demás catalizadores, lo cual demuestra que la eliminación del contaminante y sus intermediarios se llevó a cabo predominantemente mediante el mecanismo previsto (formación de radicales hidroxilo) como se vio igualmente reflejado en el porcentaje de eliminación de COD y decolorización. De acuerdo a esto, se confirmó que el material más eficiente en la activación catalítica del peróxido de hidrógeno adicionado fue C2-P, seguido de BV-P, C3-P y C1-P, los cuales alcanzaron porcentajes del 56, 50 y 47, respectivamente.

Tabla 7. Hierro lixiviado después de la evaluación catalítica de NM.

Catalizador	[Fe] lix. (mg/L)	*Fe lix. (%)
BV-P	0,08	20,50
C1-P	0,21	18,16
C2-P	0,12	15,67
C3-P	0,29	36,93

*Calculado a partir de los porcentajes de Fe activo presente en cada catalizador (Ec.21): C1-P (0,80 % p/p), C2-P (2,37 % p/p), C3-P (1,57 % p/p) y BV-P (1,61 % p/p)

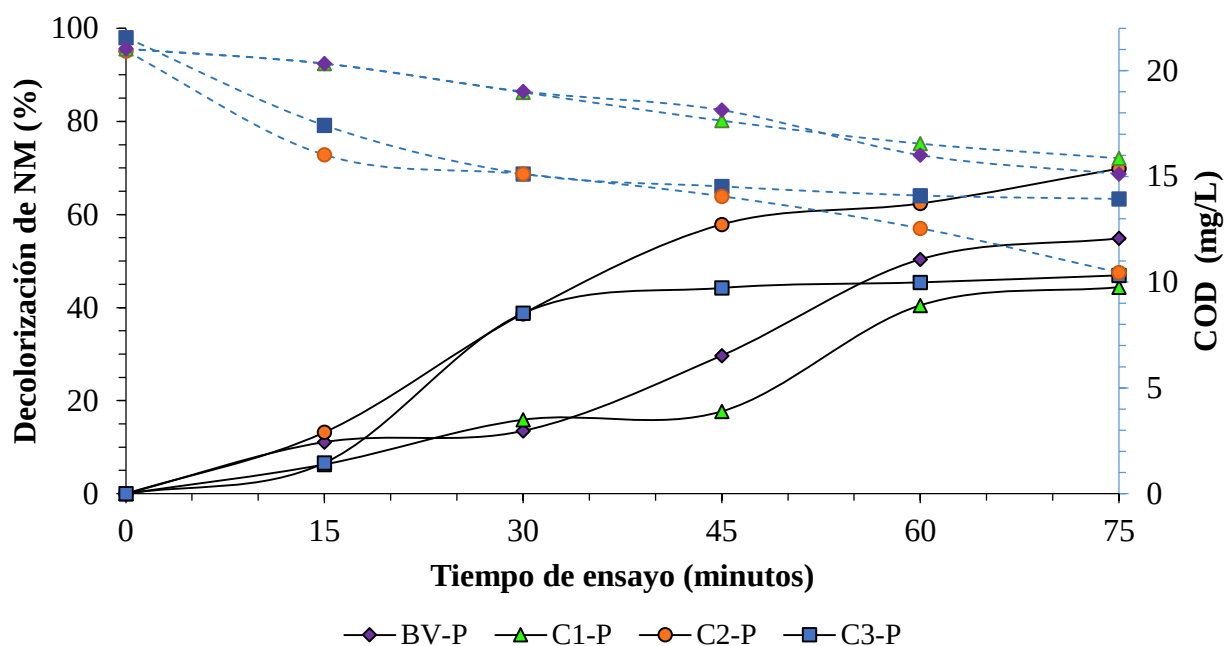


Figura 13. Comportamiento catalítico de Al/Fe-PILCs en términos de decoloración de naranja metilo (líneas continuas) y eliminación de COD (líneas punteadas): Carga de catalizador = 0,05 g/L; $[NM]_i = 0,119$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 20$ mg/L; $[H_2O_2]_{ad.} = 51,2$ mmol/L, $V H_2O_2 ad. = 100$ mL; caudal constante de $H_2O_2 = 2,22$ mL/min; pH = 3,4; $T = 25,0 \pm 0,1$ °C; presión ambiente = 0,76 atm, tiempo de reacción= 60 minutos, tiempo de ensayo = 75 minutos (15 min iniciales de pre-equilibrio y al final de la reacción sin adición de H_2O_2). Fuente: Esta investigación.

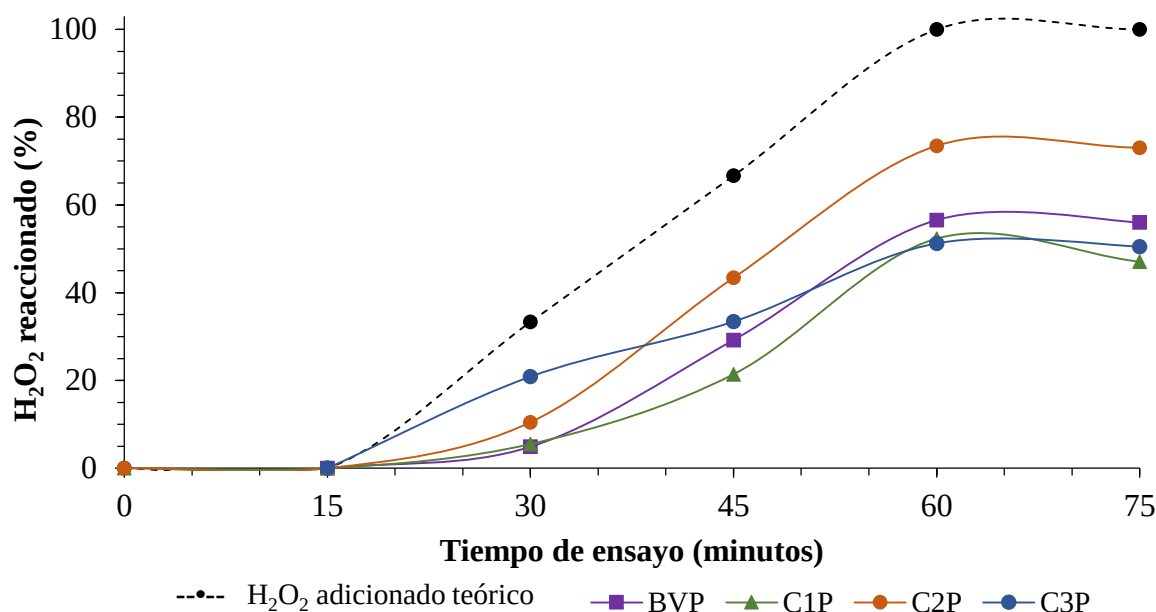


Figura 14. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la degradación PCFH de NM en presencia de diferentes Al/Fe-PILCs. Comparación entre la cantidad de H₂O₂ adicionado teórico en cada tiempo (líneas punteadas) y el H₂O₂ reaccionado con respecto a la dosis total adicionada (líneas continuas): Carga de catalizador = 0,05 g/L; [NM]_i = 0,119 mmol/L equivalente a [COD]_i = 20 mg/L; [H₂O₂] ad. = 51,2 mmol/L, V H₂O₂ ad. = 100 mL; caudal constante de H₂O₂ = 2,22 mL/min; pH = 3,4; T = 25,0 ± 0,1°C; presión ambiente = 0,76 atm, tiempo de reacción = 60 minutos, tiempo de ensayo = 75 minutos (15 min iniciales de pre-equilibrio y al final de la reacción sin adición de H₂O₂). Fuente: Esta investigación.

En la Figura 15, se compara la actividad catalítica del catalizador C2-P frente a un blanco de adsorción (B1: catalizador C2-P sin H₂O₂) y un blanco de peróxido de hidrógeno (B2: solamente H₂O₂ sin añadir catalizador). Además, se incluyó la respuesta catalítica del material C2 únicamente refinado (C2-R), es decir, la arcilla natural purificada antes de ser utilizada como material presente en el mineral antes del proceso de pilarización. Como se observa, el catalizador C2-P presentó un porcentaje de decolorización significativamente superior al porcentaje alcanzado en el blanco de adsorción (B1), oxidación directa (B2) o de arcilla refinada (C2-R), lo que sugiere que la eliminación de NM se lleva predominantemente vía activación catalítica del H₂O₂ con formación de radicales hidroxilo y no por oxidación directa del agente oxidante o simple adsorción, lo cual se confirma con los resultados de mineralización de NM tanto en función de la eliminación de carbono como de nitrógeno logrando cerca de un 50 % en ambos casos. De estos resultados, se puede inferir que el material más promisorio para la preparación del catalizador Al/Fe-PILC (C2-P) fue el mineral C2-R.

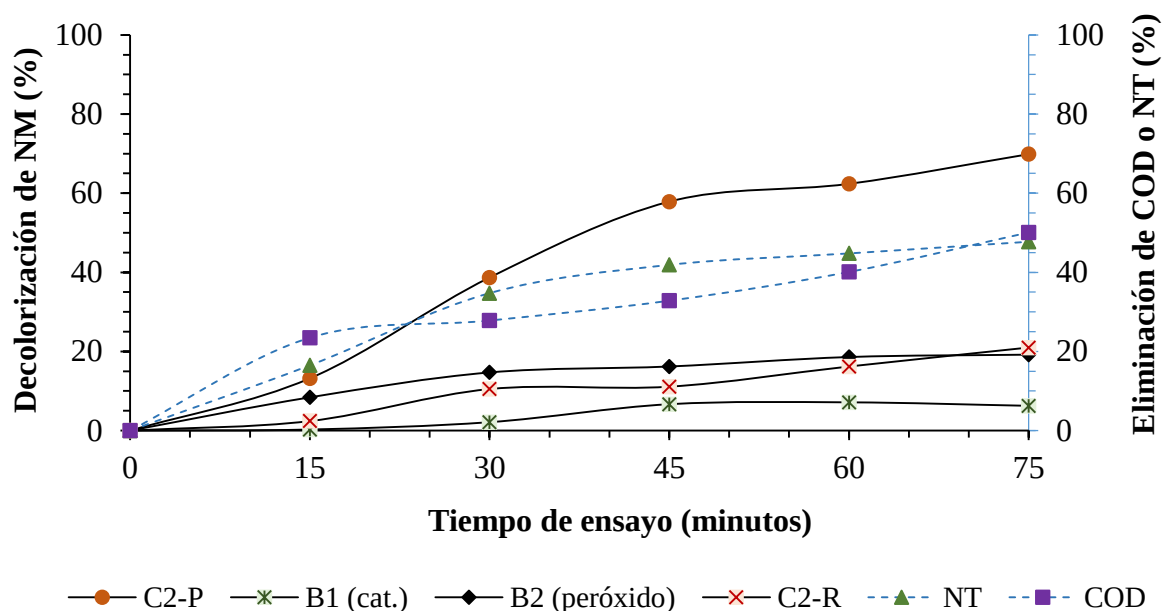


Figura 15. Comportamiento catalítico del mejor catalizador Al/Fe-PILC (C2-P) en términos de decolorización de naranja metilo (líneas continuas) y eliminación de COD o NT (líneas punteadas): Carga de catalizador = 0,05 g/L; $[NM]_i = 0,119$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 20$ mg/L; $[H_2O_2]_{ad.} = 51,2$ mmol/L, $V_{H_2O_2 ad.} = 100$ mL; caudal constante de $H_2O_2 = 2,22$ mL/min; pH = 3,4; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ C$; presión ambiente = 0,76 atm, tiempo de reacción= 60 minutos, tiempo de ensayo = 75 minutos (15 min iniciales de pre-equilibrio y al final de la reacción sin adición de H_2O_2). Fuente: Esta investigación

Estos resultados también se correlacionaron con las propiedades fisicoquímicas analizadas por (Cabrera, 2017). La mayor respuesta catalítica de C2-P se debió primordialmente a la mayor cantidad de Fe incorporado como fase activa, así como a la mayor área superficial (representada principalmente como contenido microporoso), lo cual favorece la difusión interna tanto del agente oxidante como del contaminante hacia los sitios activos presentes principalmente en la región microporosa del catalizador, generando así mayor eficiencia en la producción de radicales hidroxilo como lo afirman diversos autores (De León et al., 2008; Guélou et al., 2003).

Por otra parte, cabe resaltar que para todos los ensayos se empleó una muy baja concentración de catalizador en comparación con otros estudios (Galeano et al., 2010; Galeano et al., 2011; Ramírez et al., 2008), donde se obtuvieron máximos de decolorización y mineralización de NM incluso en menores tiempos de reacción; no obstante, en este estudio se necesitaba obtener la mayor diferencia posible entre las respuestas catalíticas en presencia de los diferentes catalizadores. También se tuvo en cuenta que al emplear una alta concentración de NM aumenta la probabilidad de colisión entre el contaminante y las especies oxidantes, lo que lleva a un aumento en la eficiencia de la degradación (Daud, Ahmad & Hameed, 2010).

4.2. Optimización de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH en la degradación de NM en presencia del catalizador C2-Ext-PILC.

4.2.1. Análisis estadístico (DOE-1).

Los resultados del diseño central compuesto DOE-1 se encuentran resumidas en la Tabla 8. Estos experimentos fueron claves para lograr una aproximación a la región de respuestas óptimas y poder continuar con la optimización. En estos ensayos debido a que se utilizó una nueva preparación del catalizador definido como C2-Ext-PILC a partir de la arcilla C2-R con la que se preparó el catalizador C2-P pero a escala 1,5 kg.

Si bien se obtuvieron porcentajes de eliminación bajos en todas las respuestas evaluadas ($\leq 25\%$), se determinó que, a mayor cantidad de catalizador y menor cantidad de H_2O_2 la mineralización de naranja de metilo (NM) incremento. Por lo tanto, el factor más influyente en la aplicación de la tecnología PCFH para el NM dentro de los rangos experimentales evaluados fue la concentración de catalizador.

Tabla 8. Resultados del diseño estadístico DOE-1.

Nombre de ensayo	Factores		Covariables				Respuestas			
	(H ₂ O ₂)d ^a (% esteq.)	[Cat.] ^b (g/L)	Tiempo de reacción (min)	pH inicial	COD (mg/L)	T (°C)	Mineralización		H ₂ O ₂ reaccionado (%)	Dec. ^c (%)
							COD (%)	NT (%)		
DOE-1-1	150	0,78	90	6,7	13,13	17	17	18	46	15
DOE-1-2	50	1,21	60	7,1	17,88	19	14	17	27	14
DOE-1-3	150	0,78	90	7,0	11,57	17	12	12	36	15
DOE-1-4	50	0,78	90	7,3	9,94	28	19	7	12	20
DOE-1-5	150	0,05	90	7,2	14,90	16	13	17	75	12
DOE-1-6	50	0,78	90	7,0	14,62	17	18	9	71	13
DOE-1-7	50	0,78	90	7,5	16,53	18	6	7	64	22
DOE-1-8	150	0,34	120	7,0	13,67	8	4	8	53	10
DOE-1-9	100	1,21	60	7,5	9,87	6	11	5	61	17
DOE-1-10	100	1,21	120	7,0	11,56	19	17	25	55	23
DOE-1-11	100	0,78	90	7,3	17,92	21	15	7	44	9
DOE-1-12	100	1,50	90	7,2	5,97	19	14	12	38	25
DOE-1-13	100	0,78	90	6,6	20,47	18	14	10	48	24
DOE-1-14	100	0,34	60	7,3	7,37	12	7	7	28	14
DOE-1-15	100	0,78	90	7,2	21,29	11	10	8	63	14
DOE-1-16	184	0,34	60	7,0	7,10	12	9	11	42	12
DOE-1-17	100	0,78	90	7,3	12,14	28	7	13	50	20
DOE-1-18	100	0,78	90	7,3	13,68	11	12	4	50	7
DOE-1-19	100	0,78	40	7,4	15,09	15	13	7	44	24
DOE-1-20	100	0,34	120	7,1	14,11	21	6	8	55	10
DOE-1-21	100	1,21	120	8,1	11,29	10	22	18	45	24
DOE-1-22	16	0,78	140	6,9	20,23	25	11	10	39	17
DOE-1-23	100	0,78	90	9,0	18,88	10	11	10	48	15

^a Dosis de H₂O₂ en porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización

El análisis de varianza para las respuestas que presentaron significancia estadística fue representado en los diagramas de Pareto (Figura 16). El diagrama de Pareto permite resaltar aquellos factores (A, B y C) y sus interacciones que exhiben un mayor efecto acumulativo sobre cada variable respuesta y representa gráficamente los efectos estandarizados para cada factor, desde el más significativo hasta el menos. Aquellos factores que son estadísticamente significativos son los que sobrepasan la línea vertical y los signos positivo (+) y negativo (-) indican si al modificar un nivel de un factor este tiene un efecto directamente o inversamente proporcional sobre la variable respuesta (Myers et al., 2016). De acuerdo a lo anterior, en la Figura 16a se puede observar un efecto positivo para el factor [B: C2-Ext-PILC], el cual indica que un aumento de la concentración de catalizador permite alcanzar mayores porcentajes de eliminación de COD. En la Figura 16b se observó un comportamiento similar para la respuesta eliminación de NT la cual incrementó a medida que la interacción B:C, el tiempo de reacción y el factor B alcanzaron mayores valores.

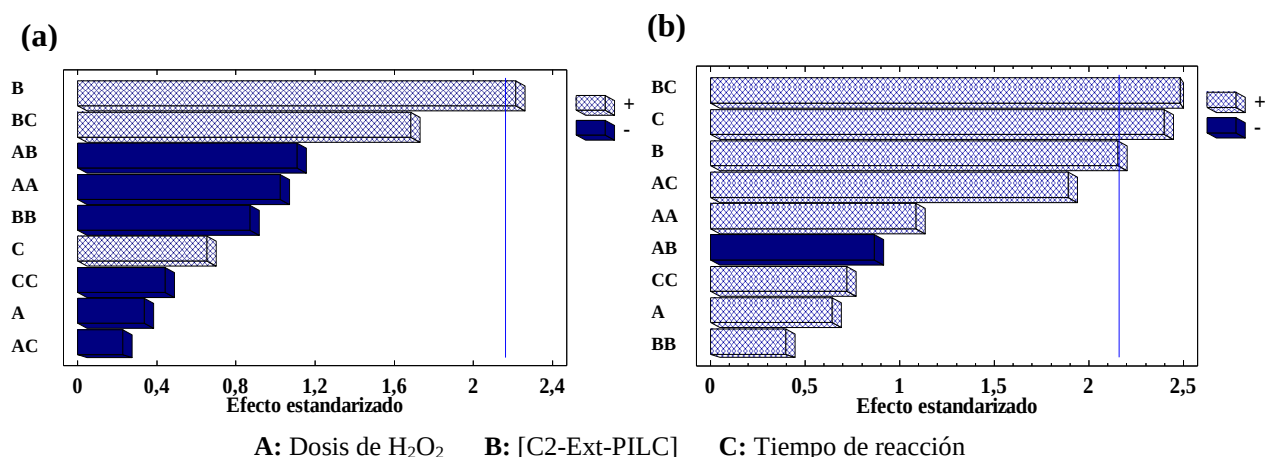


Figura 16. Diagramas de Pareto (DOE-1) para la mineralización de NM (a) Eliminación de COD, (b) Eliminación de NT. Fuente: Esta investigación

Confirmando lo anterior, la superficie de multi-respuesta (Figura 17) con una Deseabilidad máxima del 0,868 permitió determinar la configuración de los factores experimentales [C2-Ext-PILC] y tiempo de reacción que cubren las características deseadas de las cuatro respuestas experimentales en simultánea manteniendo constante la dosis de H₂O₂ en 100%. Se observa claramente que a mayor cantidad de catalizador y tiempo de reacción mejoró la eficiencia global de la reacción.

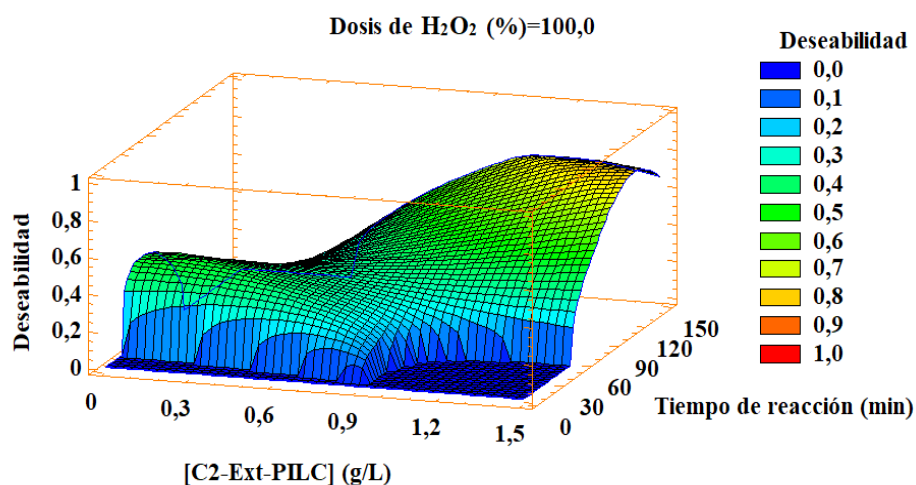


Figura 17. Superficie multi-respuesta (DOE-1). Fuente: Esta investigación

Finalmente, se realizó un análisis estadístico al efecto de las variables no controlables en función de cada respuesta en DOE-1. Los resultados de la Tabla 9 indican que ninguna de las covariables del diseño DOE-1 presentaron significancia estadística sobre ninguna de las respuestas. En otras palabras, el COD inicial, el pH inicial y la temperatura no afectaron al sistema dentro del rango de condiciones ambientales evaluadas en DOE-1, por lo que tampoco requieren ser considerados como factores principales dentro del diseño estadístico.

Tabla 9. Resumen ANOVA para las covariables del DOE-1 (95% de confianza)

Variable	Valor-P			
	^a Elim. COD	Elim. NT	^b Perox. Reac.	^c Dec.
pH inicial	0,8634	0,4671	0,1286	0,8736
COD _i	0,6368	0,8095	0,5175	0,3644
Temperatura	0,7298	0,6968	0,1240	0,4865

^aElim. = Eliminación - ^bPerox. Reac. = H₂O₂ reaccionado - Dec. = Decolorización.

A partir de lo anterior y para realizar un análisis químico más detallado de los resultados, se llevó a cabo una revisión bibliográfica de las concentraciones de Fe y peróxido de hidrógeno empleadas en la degradación de efluentes coloreados, compuestos azo y MON durante el proceso Fenton homogéneo o heterogéneo (Tabla 10). Se calcularon las relaciones (Fe/H₂O₂) las cuales varían entre 0,030 y 0,448; valores mucho mayores en comparación a las relaciones empleadas para los puntos axiales del diseño DOE-1 (Tabla 11), lo cual podría explicar la baja degradación del NM obtenida, esto quiere decir que se evaluaron cargas de catalizador muy bajas en comparación con las dosis de peróxido de hidrógeno empleadas. Aunque existen numerosos estudios, todavía no se ha encontrado la fórmula universal con la cual determinar la relación ideal en cada proceso, por lo tanto, todo proceso es diferente y depende de su naturaleza, composición del agua a tratar y principalmente del grado de oxidación que se desea alcanzar (Cerro et al., 2013).

Por lo anterior se planteó un nuevo diseño para complementar los datos de NM, estableciendo niveles para los factores (H₂O₂)_d y [C2-Ext-PILC] que satisficieran una relación (Fe/H₂O₂) entre 0,009 y 0,116, rango cercano a los valores reportados en la Tabla 9 para NM (0,107) y para MON (0,119) en donde se aproveche al máximo la cantidad de Fe activo que posee el catalizador C2-Ext-PILC y la cantidad de peróxido de hidrógeno agregada. Asimismo, se verificó que el rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno respecto a las cargas orgánicas empleadas (contaminante) si cubrieron la región de óptima respuesta reportada para el sistema Fenton homogéneo.

De acuerdo a la citada bibliográfica, se determinó que la cantidad de catalizador ejerce especial influencia sobre la cinética del proceso y es de gran importancia estimar la concentración óptima que contenga la cantidad de Fe activo necesario para obtener una mayor eficiencia y aprovechamiento del peróxido de hidrógeno adicionado. Igualmente se tuvieron en cuenta varios aspectos para la determinación de la dosis de agente oxidante ya que a concentraciones muy elevadas pueden dar lugar a la degradación del mismo por parte de los radicales hidroxilo (Arslan-Alaton, Tureli & Olmez-Hanci, 2009; Galeano et al., 2014), es decir, a que el H₂O₂ comience a actuar como “scavenger” de los radicales oxidantes, disminuyendo la eficiencia del proceso. Además de los inconvenientes desde un punto de vista económico, dado el coste del reactivo, y de la concentración residual de peróxido indeseable en el efluente tratado. Por tanto, la dosis de agente oxidante óptima debe ser la precisa para generar la mayor cantidad posible de radicales hidroxilo sin los efectos indeseables del exceso de peróxido de hidrógeno (Ecuaciones 22-24).



Tabla 10. Relaciones (Fe/H₂O₂) y (H₂O₂/Contaminante) reportadas para el proceso Fenton homogéneo en la degradación de colorantes y heterogéneo para eliminación de MON

Contaminante	Catalizador (mg/L)	(H ₂ O ₂ /Contaminante) (mg/mg COT)	(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)	Fuente
Colorante Azorrubina	FeSO ₄ .7H ₂ O	6,60	0,030	(Wakrim et al., 2018)
Agua residual real efluente textil	FeSO ₄ .7H ₂ O	10,6	0,044	(Blanco Jurado, 2009)
Acid Red 33	FeSO ₄ .7H ₂ O	2,18	0,031	(Shokri, 2017)
Naranja de metilo	FeSO ₄ .7H ₂ O	11,0	0,107	(Youssef et al., 2016)
Colorante RR45	FeSO ₄ .7H ₂ O	3,00	0,188	(Bayar & Erdogan, 2019)
Materia orgánica natural en agua potable	BVAIFe ₂ C-EtOH25	133	0,119	(Galeano et al., 2012)
Colorante Red 198	FeSO ₄ .7H ₂ O	112	0,448	(JAFARI, Bazrafshan, YARI, & Alizadeh, 2014)
Colorante Amaranth Red	FeCl ₃	8,50	0,123	(Abou-Gamra, 2014)

Tabla 11. Relaciones (Fe/H₂O₂) y (H₂O₂/Contaminante) correspondientes a los puntos axiales del (DOE - 1).

Ensayo	(H ₂ O ₂ /Contaminante) (mg/mg COT)	(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)
DOE 1-16, (H ₂ O ₂)d = 184 % (Axial superior)	156	0,0020
DOE-1-17, (H ₂ O ₂)d = 16 % (Axial inferior)	14	0,0299
DOE 1-12, [C2-Ext-PILC] = 1,5 g/L (Axial superior)	85	0,0188
DOE 1-5, [C2-Ext-PILC] = 0,05 g/L (Axial inferior).	127	0,0002
DOE-1-22, t _r = 140 min (Axial superior)	14	0,0179
DOE-1-19 t _r = 40 min (Axial inferior)	85	0,0038

4.2.2. Análisis estadístico (DOE-2).

Con los resultados del diseño (DOE-1) se realizaron los siguientes ajustes en el diseño estadístico de experimentos: (i) el tiempo de reacción se estableció en 180 minutos para todos los ensayos,

teniendo en cuenta que a mayor tiempo incrementó la eficiencia de la reacción en todos los casos así como se menciona también en algunos estudios donde emplean incluso hasta 4 horas de reacción (Galeano et al., 2010; Kipcak & Kalpazan, 2017) y no se estableció como factor en este caso debido a que para emplear la tecnología a mayor escala es fundamental el tiempo de residencia; (ii) se incrementó la cantidad de catalizador al rango (0,5 g/L y 6,0 g/L), (iii) la dosis de peróxido de hidrógeno se reajustó al rango (25-100 % estequiométrico); (iv) se evaluaron las mismas respuestas que en (DOE-1). Sin embargo, con el fin de eliminar la influencia de la adsorción sobre todas las respuestas, que se encuentran directamente relacionada con la cantidad de catalizador utilizada, se dividió cada respuesta entre los gramos de catalizador empleado en cada ensayo. Esto; permitió comparar objetivamente los resultados eliminando de forma implícita el efecto de adsorción que obviamente se incrementó en la concentración del catalizador sólido (Carriazo et al., 2008).

Con base en los resultados de DOE-2 (Tabla 12), se realizó una comparación entre los ensayos DOE-2-2 y DOE-2-7 en los cuales se trabajó con una dosis baja de H_2O_2 (36 % esteq.) y diferente [C2-Ext-PILC]. Así, cuando se utilizó menor cantidad de catalizador (1,30 g/L), se favoreció comparativamente la mineralización de NM en función de COD y NT. Igualmente, al comparar los ensayos DOE-2-3 y DOE-2-4 a la misma dosis de H_2O_2 (62,5 %), los porcentajes de mineralización y decolorización fueron mayores empleando la menor concentración de catalizador (0,5 g/L). No obstante, la fracción de H_2O_2 reaccionado también fue menor, lo cual evidencia que hubo mayor fracción de H_2O_2 remanente en el sistema y es probable que bajo tales condiciones exista un efecto predominante de ataque directo del agente oxidante en la reacción, como se verá más adelante.

Tabla 12. Resultados del diseño estadístico de experimentos (DOE-2).

Nombre de ensayo	Factores		Respuestas				(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)	[Fe lix.] ^d (mg/L)	Fe lix. ^e (%)
	(H ₂ O ₂)d ^a (% esteq.)	[Cat] ^b (g/L)	Mineralización		H ₂ O ₂ reaccionado (%)	Dec. ^c (%)			
			COD (%)	NT (%)					
DOE-2-1	62,5	3,25	35	24	64	43	0,041	2,05	9,94
DOE-2-2	36,0	5,20	41	28	68	52	0,083	0,12	0,36
DOE-2-3	62,5	0,50	6	8	4	22	0,007	0,23	7,16
DOE-2-4	62,5	6,00	55	31	76	90	0,116	0,41	1,06
DOE-2-5	25,0	3,25	11	9	4	18	0,074	0,18	0,86
DOE-2-6	89,0	5,20	31	27	63	39	0,037	0,57	1,74
DOE-2-7	36,0	1,30	14	15	8	18	0,017	0,42	5,07
DOE-2-8	89,0	1,30	13	17	35	20	0,009	0,97	11,71
DOE-2-9	62,5	3,25	32	21	55	51	0,047	1,09	5,25
DOE-2-10	100	3,25	39	31	68	46	0,020	2,50	12,09
Óptimo	89,6	7,77	57	38	81	65	0,004	0,49	15,48

^a Porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización; ^d Fe lixiviado a tiempo final de reacción; ^e Calculado a partir del Fe activo presente en el catalizador 0,62% (p/p).

Las respuestas divididas por unidad de masa del catalizador para la optimización estadística de DOE-2 se encuentran en el Anexo H

En la Tabla 13, se encuentran los valores de las covariables aleatorizadas en el programa estadístico Statgraphics ® Centurion XV.II en los rangos previamente detallados en la metodología (Numeral 3.6.1.).

Tabla 13. Covariables aleatorizadas para el diseño DOE-2.

Nombre de ensayo	[COD] _i (mg C/L)	pH _i	Temperatura (°C)
DOE-2-1	9,40	8,3	11,6
DOE-2-2	13,1	7,0	13,0
DOE-2-3	8,00	7,0	13,8
DOE-2-4	6,20	7,1	22,8
DOE-2-5	13,2	6,9	8,9
DOE-2-6	11,7	7,1	15,9
DOE-2-7	15,7	7,0	15,9
DOE-2-8	12,0	6,9	15,5
DOE-2-9	8,30	8,1	12,5
DOE-2-10	12,4	7,0	23,9

Para encontrar las condiciones óptimas de reacción, inicialmente se maximizó cada parámetro de respuesta individualmente mediante MSR, para establecer la incidencia de los factores sobre cada uno de ellos y luego se realizó el análisis simultáneo de múltiples respuestas con base a la función Deseabilidad, para encontrar las condiciones óptimas de reacción.

Para predecir los valores óptimos de la degradación de NM dentro de las condiciones experimentales, se encontraron modelos de segundo orden para cada respuesta (Ecuaciones 25-28). A continuación, se muestran las ecuaciones que permitieron predecir cada respuesta en función de los valores que adopta cada uno de los factores experimentales, donde A: Dosis de H₂O₂ (% esteq.) y B: [C2-Ext-PILC](g/L).

$$\text{Eliminación de COD (\%/g de Cat.)} = 0,905464 + 0,332638A - 0,581645B - 0,00215587A^2 - 0,00542925AB + 0,0277375B^2 \quad (25)$$

$$\text{Eliminación de NT (\%/g de Cat.)} = 13,0664 + 0,110911A - 4,9202B - 0,000281752A^2 - 0,00758694AB + 0,532704B^2 \quad (26)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ reaccionado (\%/g de Cat.)} = -41,2876 + 1,07196A + 11,9819B - 0,00389988A^2 - 0,108922AB - 0,809903B^2 \quad (27)$$

$$\text{Decolorización de NM (\%/g de Cat.)} = 9,18056 + 0,911672A - 11,7216B - 0,00625452A^2 - 0,0222255AB + 1,48543B^2 \quad (28)$$

El análisis de varianza (ANOVA) es la técnica central en el análisis estadístico de datos experimentales. La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las

que contribuye cada fuente de variación en el experimento. En el ANOVA, la razón- F representa los valores Fisher para todas las respuestas. La razón- F indica que la mayor variación en la respuesta puede ser explicada por la ecuación de regresión. Por otra parte, el valor- P se utiliza para estimar si F es lo suficientemente grande para indicar la significancia estadística donde valores- P inferiores a 0,05 indican que el modelo es estadísticamente significativo para un 95 % de confianza (Myers et al., 2016).

El ANOVA para todas las respuestas mostrado en la Tabla 14, indica los parámetros más determinantes en el proceso. Como se observa, los factores estudiados no tuvieron significancia estadística sobre las respuestas eliminación de COD y decolorización. Sin embargo, el factor [C2-Ext-PILC] demostró una razón- F de 43,4 sobre la respuesta eliminación de NT. Por otra parte, es preciso verificar que cada modelo cumpla con un coeficiente de determinación R^2 mínimo de 0,7 para aplicar el método de la función Deseabilidad en la optimización multi-respuesta.

Tabla 14. Resumen ANOVA para cada respuesta.

Factores	Razón-F				Valor-P			
	^a Elim. COD	Elim. NT	^b Perox. Reac.	^c Dec.	Elim. COD	Elim. NT	Perox. Reac.	Dec.
A: (H ₂ O ₂)d	1,49	5,61	16,6	0,28	0,2886	0,0770	0,0152	0,6224
B:[C2-Ext-PILC]	2,14	43,4	0,01	5,51	0,2177	0,0028	0,9126	0,0788
AA	1,35	0,07	1,91	1,35	0,3100	0,8061	0,2392	0,3106
AB	0,04	0,24	7,04	0,08	0,8505	0,6529	0,0568	0,7910
BB	0,01	7,12	2,39	2,20	0,9397	0,0559	0,1973	0,2122

^aElim. = Eliminación - ^bPerox. Reac. = H₂O₂ reaccionado - Dec. = Decolorización.

Como se observa en la Tabla 15, el modelo presentó un coeficiente de determinación R^2 de 0,9362 y un R^2 ajustado de 0,8565, el cual es cercano a 1 y por lo tanto determina una buena correlación entre los valores experimentales y los valores previstos para la respuesta eliminación de NT. Además, se obtuvo un valor- P de 0,0028 indicando una gran influencia de la concentración de catalizador sobre esta respuesta. Respecto a la respuesta fracción de H₂O₂ reaccionado la razón F (16,6) y el valor- P (0,0152) indicaron significancia estadística por parte del factor dosis de H₂O₂. Esto indica que la dosis de H₂O₂ está directamente relacionada con el porcentaje de agente oxidante reaccionado y por lo tanto afecta la eficiencia neta del proceso. Los coeficientes de determinación para esta respuesta, indicaron igualmente una buena correlación entre los valores experimentales y predichos por el modelo.

Tabla 15. Coeficientes de determinación para cada respuesta.

Respuestas (%/g de Cat.)	R ² (%)	R ² ajustada (%)
Eliminación de COD	57,57	4,540
Eliminación de NT	93,62	85,65
H ₂ O ₂ reaccionado	86,95	70,64
Decolorización	65,02	43,79

En la Figura 18 se muestra el diagrama de Pareto para cada una de las respuestas que demostró significancia estadística. De acuerdo al diagrama de la Figura 18a, el factor [C2-Ext-PILC] tiene un efecto negativo sobre la eliminación de NT. Esto indica que, la eliminación de NT presente en NM incrementó a medida que disminuyó la concentración de catalizador. Del mismo modo en la Figura 18b. se observa que la cantidad de H₂O₂ reaccionado durante la PCFH aumentó cuando se emplea una mayor dosis de H₂O₂. El aumento de la dosis de H₂O₂ en un intervalo de operación adecuado, mejora la eficiencia del proceso generando mayor cantidad de radicales hidroxilo lo que a su vez aumenta la eficiencia de degradación de NM. No obstante, una dosis excesiva puede ocasionar una disminución de la degradación como se explicó anteriormente.

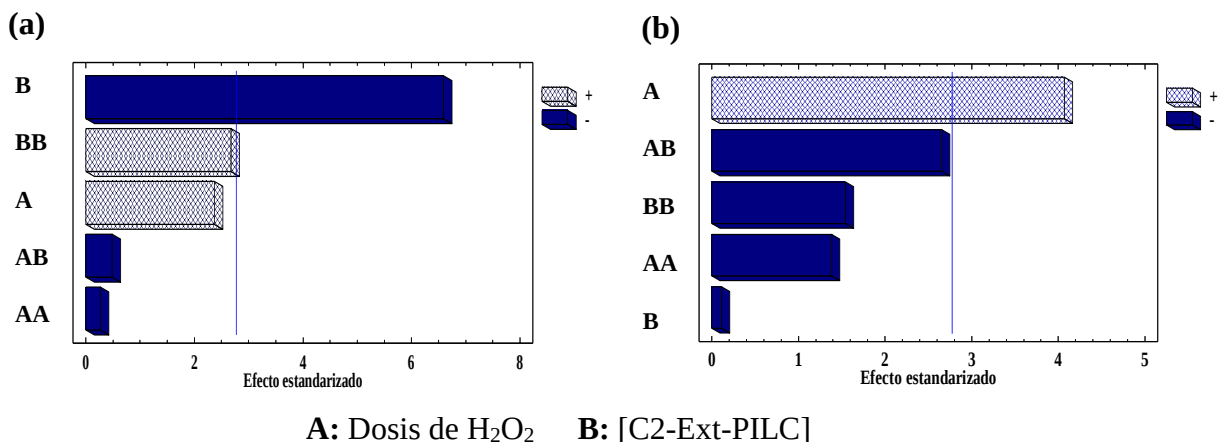


Figura 18. Diagramas de Pareto (DOE-2) para las respuestas (a) Eliminación de NT, (b) H₂O₂ reaccionado. Fuente: Esta investigación

Luego de establecer los modelos estadísticos que más se adaptan al comportamiento de los datos para cada variable, analizar el ANOVA y diagramas de Pareto, se empleó el método de la función de Deseabilidad para la optimización simultánea de todas las respuestas en una sola. En la Tabla 16 se resume la combinación de los factores para alcanzar los valores óptimos. La Deseabilidad global multi-respuesta fue de 0,892 empleando el nivel superior de la (H₂O₂)d de 89,6 % y la menor

concentración de catalizador de 0,5 g/L planteados en el diseño, lo cual implica un buen ajuste con respecto a los óptimos de cada respuesta.

Tabla 16. Condiciones óptimas para cada respuesta y de múltiples respuestas determinadas a partir de (DOE-2).

Variable respuesta	(H ₂ O ₂)d (% esteq.)	[C2-Ext-PILC] (g/L)	Valor óptimo
Eliminación de COD (%/g de Cat.)	76,5	0,50	13,24
Eliminación de NT (%/g de Cat.)	100	0,50	18,63
H ₂ O ₂ reaccionado (%/g de Cat.)	100	0,67	27,28
Decolorización (%/g de Cat.)	72,0	0,50	36,11
Optimización de todas las respuestas	89,6	0,50	
Deseabilidad global		0,892	

En la Tabla 17, se observan las respuestas óptimas aplicando los valores de los factores predichos por la optimización multi-respuesta basado en la función Deseabilidad. Esto indica que si se utiliza una dosis de H₂O₂ del 89,6 % esteq. y 0,5 g/L de catalizador se logra alcanzar un máximo teórico de 12,88 % de eliminación de COD por gramo de catalizador empleado, lo cual significa que para alcanzar un porcentaje del 100 % de mineralización de NM en este caso serían necesarios aproximadamente 7,77 g/L de Catalizador y una relación (Fe/H₂O₂) óptima del 0,003 (mg/mg) la cual es menor con respecto a una relación propicia para eliminar MON como se analizó anteriormente.

Tabla 17. Respuestas generadas a partir de la combinación de factores óptimos.

Respuesta	Óptimo
Eliminación de COD (%/g de Cat.)	12,88
Eliminación de NT (%/g de Cat.)	34,17
H ₂ O ₂ reaccionado (%/g de Cat.)	24,35
Decolorización (%/g de Cat.)	18,07

El diagrama de superficie de respuesta de la Figura 19 permite elucidar más claramente el comportamiento de los factores frente a la degradación del NM en función de todas las respuestas a la vez; así, muestra que se producirá un mayor porcentaje de degradación de NM con menor concentración de catalizador siempre y cuando se aumente la dosis de H₂O₂ dentro de los rangos estudiados, lo cual implica que solo habría ataque directo del agente oxidante sobre el NM.

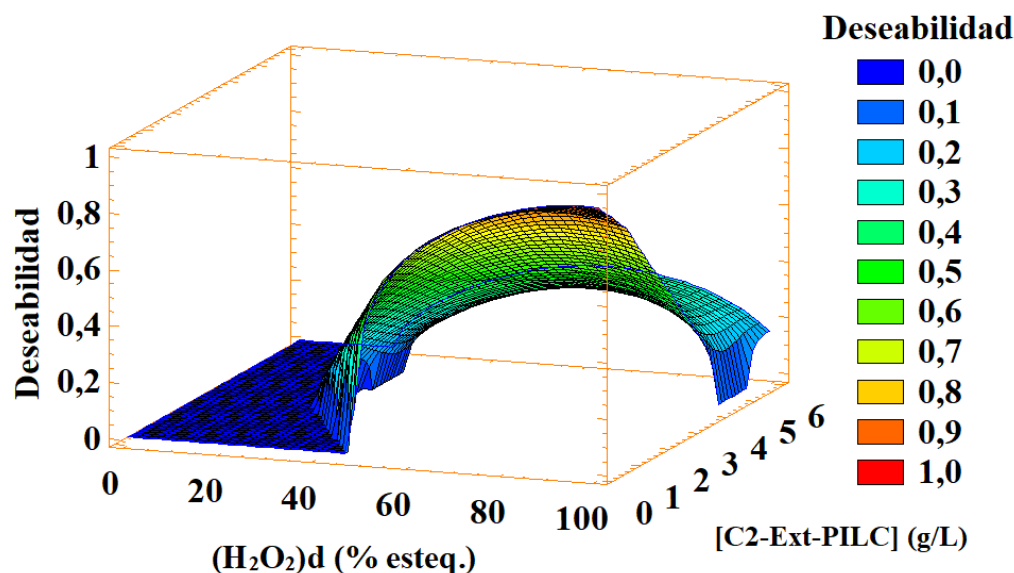


Figura 19. Superficie multi-respuesta (DOE-2). Fuente: Esta investigación

Finalmente se hizo una regresión múltiple de las covariables en función de cada respuesta del diseño y se observó que no existió una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0 %, debido a que los resultados de la Tabla 18 indicaron valores- $P > 0,05$, lo cual es importante y positivo en esta investigación puesto que el pH, COD y temperatura en un sistema real no se pueden controlar, y de acuerdo a estos resultados no afectan significativamente el proceso dentro del rango de condiciones ambientales evaluado.

Tabla 18. Resumen ANOVA para las covariables en función de todas las respuestas

Variable	Valor -P			
	^a Elim. COD	Elim. NT	^b Perox. Reac.	^c Dec.
pH inicial	0,3987	0,7085	0,2604	0,3771
COD	0,9190	0,9378	0,7796	0,1467
Temperatura	0,2045	0,8474	0,2242	0,6387

^aElim. = Eliminación; ^bPerox. Reac. = H_2O_2 reaccionado; ^c Dec. = Decolorización.

Estos resultados permitieron maximizar la degradación de NM. Sin embargo, lo que se busca en este estudio es lograr minimizar la cantidad de peróxido requerida manteniendo la máxima eficiencia posible en el proceso de degradación del contaminante, por lo tanto, se realizó una comparación entre el ensayo bajo condiciones óptimas obtenidas en DOE-2 y una serie de blancos (Tabla 19) para observar efectos colaterales durante el proceso y de esta manera lograr disminuir la cantidad de agente oxidante empleada.

4.3. Ensayos blancos en la peroxidación catalítica en fase húmeda de NM

Se llevó a cabo una serie de ensayos catalíticos adicionales con los valores axiales superiores del DOE-2, con el fin de analizar los siguientes efectos colaterales que se producen a lo largo del proceso catalítico: (i) efecto de adsorción sobre la superficie del catalizador, (ii) efecto ataque directo del agente oxidante, (iii) efecto del Fe estructural originalmente presente en el mineral de partida, y (iv) efecto del burbujeo con oxígeno o nitrógeno. Adicionalmente se realizaron otros dos ensayos con propósitos comparativos: (v) un ensayo con la misma concentración de Fe activo pero disuelto, para establecer el efecto de la heterogeneización del sitio activo y (iv) un ensayo sin contaminante (agua tipo I), para observar la eficiencia de la descomposición del H_2O_2 en contacto con el catalizador.

Tabla 19. Resultados de los ensayos blanco para observar efectos colaterales en la PCFH de NM con Al/Fe-PILC.

Nombre de ensayo	Condiciones de reacción a T= 25,0 °C y pH _i = 7,0; t _r = 180 min				Respuestas		
	(H ₂ O ₂) ^d (% esteq.)	[Cat.] ^b (g/L)	COD	Atmósfera	Mineralización		Dec. ^c (%)
					COD (%)	NT (%)	
DOE-2-B1	-	6,0	15,7	burbujeo con aire	13	10	22
DOE-2-B2	100	-			6	8	12
*DOE-2-B3		6,0			-	-	17
DOE-2-B4		* (0,68 mmol/L)			22	18	101
DOE-2-B5	100	6,0	-	Nitrógeno	42	31	51
DOE-2-B6				sin burbujeo	34	27	53
DOE-2-B7					-	-	-
DOE-2-B8	89,6	7,78	15,7	burbujeo con aire	48	33	71
DOE-2-OPT					57	38	80

^a Dosis de H₂O₂ en porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización

*En este ensayo no se midieron las respuestas COD y NT debido a hubo dificultad al filtrar las muestras.

Para el estudio del efecto de la adsorción sobre la degradación observada de NM, se eligió la concentración más alta de catalizador dentro del diseño DOE-2 (Axial superior). Los resultados que se encuentran graficados en la Figura 19 indican que para el ensayo DOE-2-B1, el efecto de adsorción del catalizador alcanzó una decolorización del 22 %. Es claro que un incremento en la concentración de catalizador sólido aumenta la adsorción del colorante debido a una mayor área superficial expuesta. No obstante, aún con el empleo de la mayor carga de catalizador, la adsorción no fue tan elevada, como para explicar los resultados de degradación de NM obtenidos en DOE-2 (Tabla 12) lo cual es importante ya que permite diferenciar este efecto de la reacción PCFH.

En el ensayo DOE-2-B2 donde solamente se adicionó H_2O_2 , evidencia que el ataque directo del peróxido no fue tan eficiente para la eliminación de NM (12 % Dec.), ya que no hubo generación catalítica de radicales hidroxilo. Por lo tanto, la presencia del catalizador es necesaria para mejorar la eficiencia del agente oxidante (Figura 20)

El ensayo DOE-2-B3, realizado en presencia de la arcilla refinada y H_2O_2 alcanzó una decolorización máxima del 17 % (Figura 20), lo cual demuestra que el Fe contenido de forma natural en la arcilla no presenta actividad catalítica significativa. La Figura 21 también demuestra una fracción más bien baja de H_2O_2 reaccionado en presencia del mineral refinado.

En el ensayo DOE-2-B4 se observó una decolorización del 100 % en menos de 1 hora de reacción, lo cual demuestra que la cantidad de Fe presente en el catalizador fue suficiente para que se lleve a cabo la reacción bajo el proceso Fenton homogéneo. Sin embargo, solo se alcanzó una baja eliminación de COD y NT, únicamente del 22 y 18 % respectivamente (Tabla 19), y se generó un precipitado debido a la presencia de hierro en forma de $Fe(OH)_3$ con alta capacidad adsorbente en la solución (Bouasla, Ismail & Samar, 2012), lo cual también podría explicar parcialmente la elevada eliminación de color. Además, si bien la banda a 466 nm desapareció a los 30 minutos de reacción (Anexo 1I), la banda a 254 nm no disminuyó con el tiempo debido a que los compuestos aromáticos prevalecieron al terminar la reacción y además se dificultó la filtración al final del proceso. Los trabajos de (Punzi, Mattiasson & Jonstrup, 2012; Singh et al., 2017) reportan que la reacción Fenton homogénea tiene como desventaja una alta producción de lodos con altas concentraciones de Fe, por lo que, la degradación catalítica en fase heterogénea del NM es una alternativa viable debido a la facilidad de separación del catalizador del medio de reacción, lo que potencializa el uso de especies sólidas activas para la oxidación del contaminante.

Se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos en los blancos 5,6 y 8 para observar el efecto del oxígeno y la atmósfera inerte (N_2) en la reacción PCFH. En el ensayo DOE-2-B8 el efecto del aire sobre la velocidad de la reacción fue el más favorable porque alcanzó mayores porcentajes de decolorización (71 %) y presentó los mayores porcentajes de mineralización en términos de COD y NT (48 y 33 %), mientras que la decolorización y mineralización para los ensayos DOE-2-B5 y DOE-2-B6 fue menor particularmente para el ensayo sin burbujeo, en el cual se favoreció la decolorización, pero no la mineralización (Tabla 19). Así mismo, en la Figura 21

se observa que el 85 % de H_2O_2 logró reaccionar eficientemente durante el ensayo en presencia de aire, mientras que en atmosfera inerte y sin burbujeo, el agente oxidante reaccionado fue un 15 % menor. Estos resultados evidenciaron que durante la reacción PCFH, la aireación permite que el oxígeno molecular actúe como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos (Baena López, 2005), por tanto, la presencia de oxígeno es esencial para que se produzca una oxidación más efectiva en la PCFH. Además, estos resultados demuestran que el efecto positivo de la aireación no solo obedece a la más rápida eliminación del $\text{CO}_{2(\text{g})}$ del medio de reacción, sino a la participación directa del O_2 en la propagación del mecanismo Fenton.

Por otra parte, cabe destacar que el ensayo DOE-2-opt realizado bajo condiciones óptimas multi-respuesta (DOE-2) presentó los mejores resultados en cuanto a decolorización, mineralización y H_2O_2 reaccionado, lo cual indica que la reacción PCFH empleando este tipo de catalizadores es eficiente y se demostró que se da vía Fenton heterogéneo y mejora en presencia de burbujeo constante de aire. Así mismo, la sola adición del agente oxidante, adsorción, y Fe estructural presente en la arcilla de manera individual no favorecieron a la degradación del contaminante.

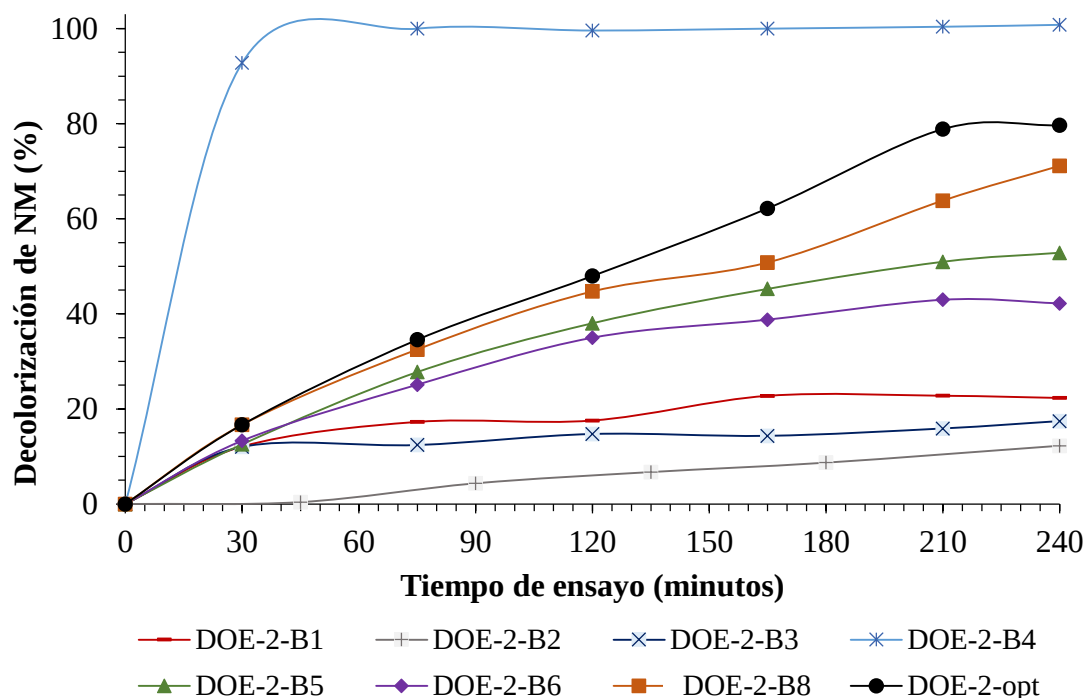


Figura 20. Actividad del catalizador C2-Ext-PILC en términos de decolorización de naranja metilo (líneas continuas) y eliminación de COD (líneas punteadas) para los ensayos blanco B1 (adsorción), B2 (efecto del H_2O_2), B3 (efecto Fe estructural), B4 (Fenton homogéneo), B5 (atmósfera inerte), B6 (sin burbujeo), B8 (con burbujeo) y ensayo bajo condiciones óptimas del DOE-2. Montaje: [C2 Ext PILC] = 6,0 g/L (ensayos blanco) y 7,8 g/L (ensayo DOE-2-Opt) $[NM]_i = 0,091$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 15,7$ mg/L; $[H_2O_2]$ ad. = 39,2 mmol/L (ensayos blanco) y 480 mmol/L, (ensayo DOE-2-Opt) $V H_2O_2$ ad. = 100 mL; caudal constante de $H_2O_2 = 0,56$ mL/min; $PH_i = 7,0$ (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1$ °C; presión = 0,76 atm Tiempo de reacción= 180 minutos, tiempo de ensayo = 240 minutos (30 min iniciales (pre-equilibrio) y 30 min posteriores a 180 min son sin adición de H_2O_2). Fuente: Esta investigación

Los resultados de la Figura 21 para el ensayo DOE-2-7 indican que los sitios activos del catalizador al estar en contacto directo con el H_2O_2 generaron radicales hidroxilo ($HO^\bullet$) y demás especies reactivas del oxígeno (ROS) como el radical hidroperóxido ($HO_2^\bullet$) y su base conjugada el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), equivalentes al 57 % de H_2O_2 reaccionado, lo cual es propicio durante la reacción PCFH. No obstante, se debe tener en cuenta que una vez los radicales han reaccionado con los agentes contaminantes, los radicales remanentes en ausencia de sustratos oxidables se pueden recombinar, lo que corresponderá al 43 % no reaccionado (Bokare & Choi, 2014).

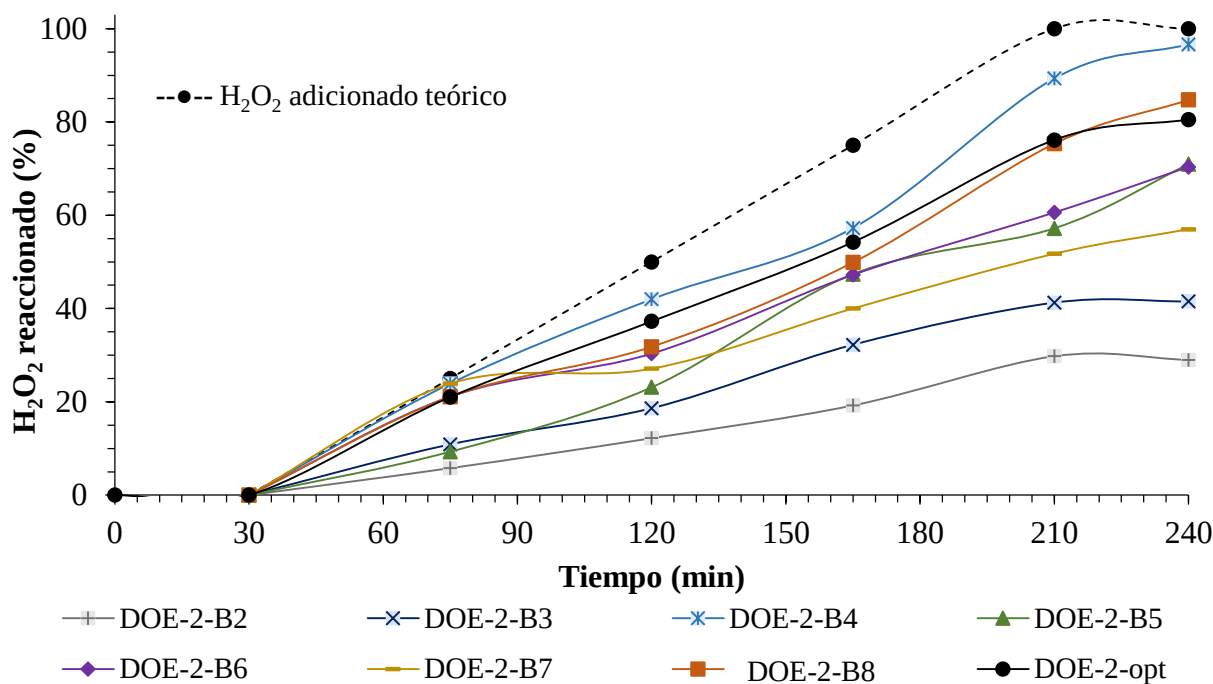


Figura 21. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la reacción PCFH con catalizador C2-Ext-PILC. Comparación entre la cantidad de H₂O₂ adicionado teórico en cada tiempo (líneas punteadas) y el H₂O₂ reaccionado con respecto a la dosis total (líneas continuas) para los ensayos B2 (efecto del H₂O₂), B3 (efecto Fe estructural), B4 (Fenton homogéneo), B5 (atmosfera inerte), B6 (sin burbujeo), B7 (agua tipo I en lugar de NM), B8 (con burbujeo) y ensayo bajo condiciones óptimas del DOE-2. Montaje: [C2 Ext PILC] = 6,0 g/L (ensayos blanco) y 7,8 g/L (ensayo DOE-2-Opt) [NM]_i = 0,091 mmol/L equivalente a [COD]_i = 15,7 mg/L; [H₂O₂] ad. = 39,2 mmol/L (ensayos blanco) y 480 mmol/L, (ensayo DOE-2-Opt) V H₂O₂ ad. = 100 mL; caudal constante de H₂O₂ = 0,56 mL/min; PH_i = 7,0 (No se ajustó durante la reacción); temperatura = 25,0 ± 0,1 ° C; presión = 0,76 atm Tiempo de reacción = 180 minutos, tiempo de ensayo = 240 minutos (30 min iniciales (pre-equilibrio) y 30 min posteriores a 180 min son sin adición de H₂O₂). Fuente: Esta investigación.

El pH es un parámetro crítico en la degradación del NM, ya que está relacionado con el estado de ionización de la superficie del catalizador, así como con el estado de ionización del contaminante mismo, intermediarios y productos generados durante el proceso, tales como ácidos y aminos. En los ensayos de la Figura 22 el pH inicial se fijó en 7,0; sin embargo, a medida que avanzó la reacción el pH fue disminuyendo. Como se observa en la Figura 22 la adición de agente oxidante disminuyó el pH hasta 6,43 al final de la reacción (DOE-2-B2), lo cual indica que este reactivo en ausencia de catalizador, no afecta grandemente la ionización del NM. Sin embargo, para el ensayo donde se llevó a cabo la reacción Fenton homogénea el pH se redujo drásticamente a 3,09 (DOE-2-B4) por la disolución de la solución ácida de Fe pero no es práctico aplicar este proceso para concentraciones bajas de contaminantes porque se producen volúmenes importantes de hidróxido férrico, lo que acarrea problemas ambientales. También, en DOE-2-B8 se observó un cambio considerable de pH para el ensayo catalítico con burbujeo, el cual disminuyó hasta 4,52. Esto

puede deberse a que las moléculas de colorante se fragmentan en ácidos orgánicos a medida que la reacción avanza. Como resultado, el pH de la solución disminuye y el proceso de degradación se acelera (Neamtu et al., 2004).

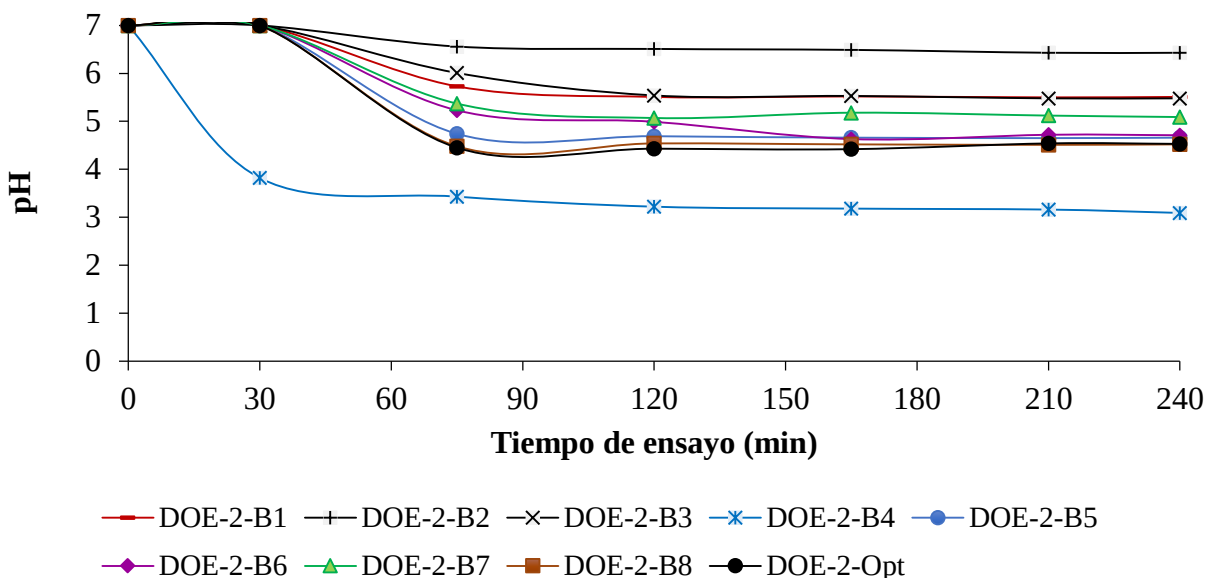


Figura 22. Variación del pH durante los ensayos blanco de NM. Fuente: Esta investigación.

4.4. Punto de Cero Carga (PZC) del catalizador C2-Ext-PILC

El Punto de Cero Carga (PZC) es el valor de pH en el que la carga superficial total de un adsorbente es igual a cero; es importante determinarlo debido a que es un parámetro que indica la carga de los materiales a diferentes valores de pH, por ejemplo, los aluminosilicatos en medio acuoso tienen una carga superficial positiva cuando los valores de pH son menores al PZC y negativa cuando están por encima de este punto (Bakatula et al., 2018). Conocer la carga del catalizador Al/Fe-PILC es importante para estimar la interacción del adsorbente con el adsorbato bajo las condiciones de reacción, teniendo en cuenta que la adsorción del contaminante puede favorecer su degradación y viceversa.

La Figura 23 muestra la titulación potenciométrica del catalizador C2-Ext-PILC, respecto a un blanco con agua tipo I. El cálculo del PZC, se realizó graficando pH contra volumen de HCl adicionado como se reporta en (Ijagbemi, Baek & Kim, 2009). La intersección de las curvas, donde el pH del catalizador es igual al pH del blanco proporciona el pH correspondiente al PZC, que para C2-Ext-PILC fue de 2,47. Así la menor carga superficial del catalizador es positiva cuando está en contacto con soluciones acuosas a pH menor a 2,47 (Figura 23) y es negativa cuando el pH es mayor a este valor. Por lo tanto, la superficie del catalizador presentó una carga negativa bajo las condiciones de pH empleadas en todos los ensayos catalíticos de este estudio.

El NM presenta dos valores de pKa, 3,4 y 6,1(Barka et al., 2008); de acuerdo a esto y al PZC del catalizador, al realizar el proceso catalítico PCFH a pH 7,0 predominó la forma desprotonada del NM (ver Figura 3); por lo tanto, la adsorción del NM sobre la superficie de la arcilla se vió desfavorecida por las fuerzas de repulsión entre las cargas negativas netas del catalizador y del contaminante. No obstante, a medida que disminuye el pH durante la reacción, como se observó en la Figura 23, el NM predominantemente pasa a su forma zwitteriónica por debajo de pH = 6,1 (Figura 3) y la carga de la superficie del catalizador ni favorece ni dificulta la adsorción del colorante a estos valores de pH, la cual puede ocurrir vía interacciones apolares y de Van der Walls.

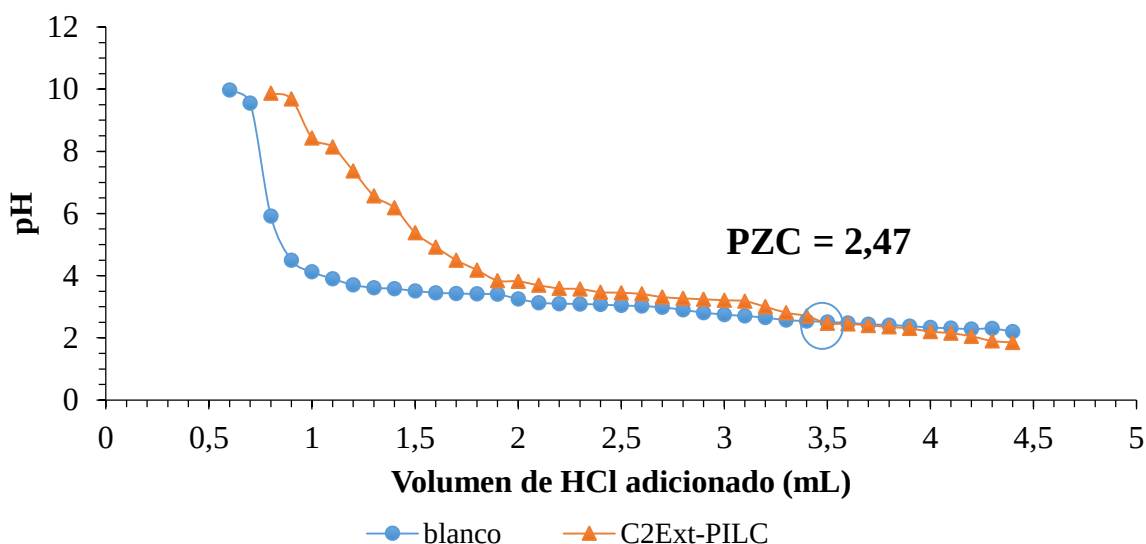


Figura 23. Determinación potenciométrica del PZC del catalizador C2-Ext-PILC. Fuente: Esta investigación.

De esta manera, los catalizadores sólidos como las Al/Fe-PILC pueden mediar las reacciones tipo Fenton dentro de un amplio rango de valores de pH. Esto se debe a que el sitio activo Fe^{3+} en tales catalizadores está "inmovilizado" dentro de la estructura y concretamente en la región microporosa del catalizador. Como resultado, el catalizador puede mantener su capacidad de generar radicales hidroxilo a partir de H_2O_2 aun a $\text{pH} > 4,0$ y se evita la precipitación de hidróxido de hierro (Ramírez et al., 2018). Además de mostrar una lixiviación limitada del hierro, las Al/Fe-PILCs pueden recuperarse fácilmente después de la reacción y permanecer activos durante operaciones sucesivas (Kasiri, Aleboyeh & Aleboyeh, 2008). De acuerdo a (Bobu et al., 2008), al usar Fe-PILCs como catalizadores heterogéneos, a un pH casi neutro a medida que transcurre la reacción el pH de la solución disminuye debido a la formación de intermedios ácidos (por ejemplo, ácido acético, ácido oxálico). Estos ácidos pueden capturar cualquier ión de Fe que se libera del catalizador, dando lugar a complejos solubles y promoviendo un proceso Fenton homogéneo. Cuando los

intermediarios ácidos se mineralizan (oxidan) a CO_2 y H_2O , los iones de Fe pueden volver a ser adsorbidos a la superficie de PILC, formando un ciclo de Fe^{3+} .

4.5. Análisis estadístico (DOE-3)

De acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño estadístico (DOE-2), los ensayos blancos y el PZC del catalizador, se planteó un último diseño experimental similar al (DOE-2). En este caso se trabajó con una mayor relación ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) entre 0,074 y 0,621, mayor rango de concentraciones de catalizador [C2-Ext-PILC] entre 5,0-15 g/L y una menor dosis estequiométrica de H_2O_2 (50-75 %). Lo anterior con el fin de estimar una buena curvatura y optimizar mejor los principales parámetros de reacción de la PCFH en régimen semi-batch al menor costo posible de operación. Por lo tanto, se tuvo en cuenta que el hierro influye principalmente en la eficiencia de la reacción mientras que el consumo del H_2O_2 en la disminución del costo del proceso.

Los resultados de (DOE-3) en la Tabla 20 permitieron inferir lo siguiente:

- (i) El ensayo DOE-3-10 presentó el mayor valor en todas las respuestas empleando niveles bajos tanto de dosis de H_2O_2 (53,7 %) como de catalizador (6,5 g/L). Además, se puede observar que la relación ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) para este ensayo fue de 0,173, cercana a la relación teórica que se había encontrado para NM y MON, lo que quiere decir que ésta combinación de factores debe estar muy cercana al valor óptimo en el cual se busca maximizar las cuatro respuestas del diseño, y que permita encontrar una relación óptima donde se aproveche al máximo la cantidad de Fe activo que posee el catalizador y la cantidad de peróxido de hidrógeno agregado.
- (ii) En los ensayos DOE-3-1 y DOE-3-5 se operó con los niveles medios tanto de catalizador (10 g/L) como de la dosis de H_2O_2 (62,5 %). Sin embargo, el ensayo 5 presentó un porcentaje de decolorización un 10 % mayor que el ensayo 1, lo cual puede atribuirse al cambio de temperatura, donde para el ensayo DOE-3-1 se trabajó a 22 °C, mientras que en el experimento DOE-3-5 a 15 °C, lo cual permite inferir que, a menor temperatura, fue mejor la decolorización de la molécula.
- (iii) El ensayo DOE-3-7 presentó porcentajes de mineralización muy bajos ≤ 5 % y una decolorización del 12 %, lo cual coincide con la menor relación ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) planteada en el presente diseño de experimentos. Los resultados bajos encontrados en las respuestas y el H_2O_2 reaccionado del 57 % puede explicarse por la presencia de posibles reacciones parásitas ocasionadas por un exceso de H_2O_2 respecto a la requerida por la cantidad de hierro activo presente en el medio. Entre estas reacciones se pueden presentar: el ataque del peróxido de hidrógeno directamente sobre la molécula, con un potencial de oxidación ($E^\circ = 1,78$ V) menor al de los radicales hidroxilo ($E^\circ = 2,80$ V) y la descomposición del peróxido de hidrógeno para generar radicales perhidroxilo ($E^\circ = 1,70$ V), de menor potencial de oxidación (Brillas et al., 2009).

- (iv) El ensayo DOE-3-8 con la mayor cantidad de catalizador (axial superior = 15 g/L) y dosis de peróxido en un nivel central (62,5 %), logró una baja mineralización < 27% y una baja decolorización (24 %) a pesar de tener la relación (Fe/H₂O₂) más alta dentro del diseño. De acuerdo a lo anterior, es de esperarse que la degradación aumente a medida que se incrementa la cantidad de catalizador por el mayor número de sitios activos disponibles en el medio; no obstante, cargas excesivas de catalizador hacen que los radicales HO• sean consumidos por el Fe²⁺, reduciendo así la velocidad de degradación (Arshadi et al., 2016; Bokare & Choi, 2014).
- (v) En los ensayos DOE-3-2 y DOE-3-6, en donde se empleó la misma cantidad de catalizador (10 g/L) pero diferente dosis de H₂O₂ (50 y 75%), se observó que a menor cantidad de H₂O₂ incrementaron los porcentajes de decolorización y mineralización, lo cual indica a que, a menor cantidad de agente oxidante empleado, la eficiencia de la reacción PCFH aumentó. Igualmente sucedió en el ensayo DOE-3-7 y DOE-3-10 donde se empleó el nivel bajo de catalizador, pero con dosis de H₂O₂ de 71,3% y 53,7% respectivamente.
- (vi) En el ensayo DOE-3-1 y DOE-3-3 se presentó igual dosis de H₂O₂ (62,5%) y diferente cantidad de catalizador 10 g/L y 5 g/L. No obstante, se logró mayor decolorización y mineralización empleando mayor cantidad de catalizador, ya que hay mayor número de sitios activos disponibles para que se dé la reacción. Igualmente, para los ensayos DOE-3-4 y DOE-3-7 donde se utilizó el 71,3 % de dosis de H₂O₂ y [C2-Ext-PILC] correspondiente al nivel alto y bajo (13,5 g/L y 6,5 g/L) se obtuvieron mejores resultados empleando mayor cantidad de catalizador.

Los resultados obtenidos en el DOE-3 con catalizador usado comprueban, además, una buena estabilidad química frente a la reutilización del catalizador Al/Fe-PILC. Además, se mantuvo su actividad catalítica, después de su uso en DOE-2 y los análisis de Fe lixiviado no superaron concentraciones a 0,3 mg/L (límite máximo permisible de Fe en aguas de consumo humano) y el porcentaje de Fe lixiviado en el catalizador fue menor al 3 % (Tabla 20). Por lo tanto, la lixiviación fue insignificante, lo que confirmó la estabilidad química del C2-Ext-PILC en las condiciones de reacción investigadas y la degradación PCFH de NM puede considerarse como un proceso catalítico heterogéneo sin interferencia práctica del proceso Fenton homogéneo.

De los resultados anteriores se infiere la utilidad de llevar a cabo la optimización multi-respuesta de DOE-3 para encontrar la combinación de factores que satisfaga la mejor relación de catalizador/ agente oxidante (Fe/H₂O₂) con la mejor eficiencia en la degradación de NM.

Tabla 20. Resultados del diseño estadístico de experimentos (DOE-3)

Nombre de ensayo	Factores		Respuestas				(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)	[Fe lix.] ^d (mg/L)	Fe lix. ^e (%)
	(H ₂ O ₂)d ^a (% esteq.)	[Cat] ^b (g/L)	Mineralización		H ₂ O ₂ reaccionado (%)	Dec. ^c (%)			
			COD (%)	NT (%)					
DOE-3-1	62,5	10,0	53	42	92	54	0,200	0,183	0,30
DOE-3-2	50,0	10,0	47	26	87	57	0,395	0,196	0,32
DOE-3-3	62,5	5,00	31	19	64	23	0,112	0,068	0,22
DOE-3-4	71,3	13,5	30	21	83	31	0,316	1,480	1,77
DOE-3-5	62,5	10,0	52	51	95	65	0,209	0,146	0,24
DOE-3-6	75,0	10,0	9	10	88	34	0,137	0,146	0,24
DOE-3-7	71,3	6,50	5	4	57	12	0,074	0,184	0,46
DOE-3-8	62,5	15,0	24	26	69	24	0,621	2,040	2,19
DOE-3-9	53,7	13,5	24	38	68	20	0,253	1,152	1,38
DOE-3-10	53,7	6,50	89	83	100	97	0,173	0,239	0,59

^a Porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización; ^d Fe lixiviado a tiempo final de reacción; ^e Calculado a partir del Fe activo presente en el catalizador 0,62% (p/p).

Las respuestas expresadas por unidad de masa del catalizador para la optimización estadística de DOE-3 se encuentran en el Anexo H

En la Tabla 21, se encuentran los valores de las covariables aleatorizadas en el programa estadístico Statgraphics ® Centurion XV.II en los rangos previamente detallados en la metodología (Numeral 3.6.3).

Tabla 21. Variables no controlables en el DOE-3.

Nombre de ensayo	[COD] _i (mg C/L)	pH _i	Temperatura (°C)
DOE-3-1	12,0	7,2	22,6
DOE-3-2	7,60	8,9	12,3
DOE-3-3	10,7	6,7	6,10
DOE-3-4	9,00	7,2	10,0
DOE-3-5	11,5	7,5	15,1
DOE-3-6	14,6	6,7	21,0
DOE-3-7	18,6	7,1	25,6
DOE-3-8	5,8	7,0	17,6
DOE-3-9	14,9	7,0	23,3
DOE-3-10	10,5	6,9	19,2

Se realizó un análisis estadístico para encontrar las condiciones óptimas de reacción a partir de DOE-3. La MSR arrojó los modelos estadísticos para cada respuesta (Ecuaciones 29-32) en función de A: dosis de H₂O₂ y B la concentración de catalizador C2-Ext-PILC.

$$\text{Eliminación de COD (\%/g de Cat.)} = 94,5042 + 0,361588A - 14,3125B - 0,0254068A^2 + 0,228003AB - 0,0609805B^2 \quad (29)$$

$$\text{Eliminación de NT (\%/g de Cat.)} = 61,0628 + 0,734066A - 11,0286B - 0,0243782A^2 + 0,184821AB - 0,0709727B \quad (30)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ reaccionado (\%/g de Cat.)} = 96,0178 - 0,564281A - 8,91772B - 0,00724175A^2 + 0,131061AB - 0,0548777B^2 \quad (31)$$

$$\text{Decolorización de NM (\%/g de Cat.)} = 142,895 - 1,54045A - 12,2652B - 0,0102781A^2 + 0,236282AB - 0,189268B^2 \quad (32)$$

El ANOVA para todas las respuestas mostrado en la 22 muestra que ambos factores tuvieron significancia estadística sobre todas las respuestas, excepto la eliminación de NT. Sin embargo, la razón F razón-F y el valor-P para la respuesta eliminación de COD indicaron que los factores que más influyentes sobre esta respuesta fueron [C2-Ext-PILC] y la interacción entre este factor y la dosis de H₂O₂ (AB). Esta interacción también presentó significancia estadística para las respuestas decolorización y H₂O₂ reaccionado, lo cual confirma que el mecanismo preponderante de la degradación fue la reacción Fenton.

Tabla 22. Resumen ANOVA para cada respuesta.

Factores	Razón-F				Valor –P			
	^a Elim. COD	Elim. NT	^b Perox. Reac.	^c Dec.	Elim. COD	Elim. NT	Perox. Reac.	Dec.
A: (H ₂ O ₂)d	0,020	0,03	0,11	0,15	0,9011	0,8761	0,7574	0,7197
B:[C2-Ext-PILC]	10,12	2,30	10,09	3,47	0,0335	0,2040	0,0337	0,1359
AA	1,420	0,50	0,30	0,11	0,2997	0,5189	0,6155	0,7586
AB	15,66	3,94	13,28	7,85	0,0167	0,1183	0,0219	0,0487
BB	0,210	0,11	4,43	0,94	0,6717	0,7589	0,5464	0,3878

^aElim. = Eliminación - ^bPerox. Reac. = H₂O₂ reaccionado – Dec. = Decolorización.

Como se muestra en la Tabla 23, los coeficientes de determinación (R^2) de los modelos para cada respuesta obedecieron al siguiente orden: $R^2_{(\text{Perox.reac.})} > R^2_{(\text{Elim. COD})} > R^2_{(\text{Dec.})} > R^2_{(\text{Elim. NT})}$. El mayor nivel de ajuste para los dos primeros indica que las respuestas se ajustan satisfactoriamente a los modelos cuadráticos y predicen bien la mineralización de COD y en menor medida el consumo del peróxido de hidrógeno y la decolorización en todos los ensayos. Este resultado es muy importante en este estudio porque es favorable. El ajuste de los modelos estadísticos es muy bueno si se tiene en cuenta el aumento en la variabilidad por el cambio en las covariables (pH, T, [COD]_i), las cuales definen un entorno real de aplicación de esta tecnología a mayor escala.

Tabla 23. Coeficientes de determinación de los modelos estadísticos para cada respuesta.

Respuestas (%/g de Cat.)	R^2 (%)	R^2 ajustada (%)
Eliminación de COD	91,68	81,28
Eliminación de NT	73,22	39,75
H ₂ O ₂ reaccionado	95,46	89,78
Decolorización	83,17	62,14

Los diagramas de Pareto para cada respuesta (Figura 24), permitieron establecer los factores estadísticamente significativos en la PCFH de la degradación de NM. En la Figura 24a y c se observa que la interacción AB fue directamente proporcional a la eliminación de COD y el peróxido de hidrógeno reaccionado, es decir; un aumento en la interacción AB favorece significativamente el grado de mineralización del colorante e incrementa el porcentaje de peróxido reaccionado. En el caso de la concentración de catalizador (B) este factor aparentemente resultó inversamente proporcional a estas variables respuesta; sin embargo, esto es un efecto de la expresión de las respuestas por unidad de masa de catalizador. El efecto positivo del sólido sobre las respuestas se puede observar indirectamente en el efecto de la interacción AB. En la Figura 24b, se puede apreciar que la interacción AB es la que más influyó también sobre la eliminación

de NT, aunque sin significancia estadística, lo que indica que la cinética de mineralización del nitrógeno presente en la molécula de NM puede ser muy diferente a la eliminación del carbono (eliminación de COD). El NM puede transformarse en iones NH_4^+ , NO_3^- y N_2 , de acuerdo al poder oxidante de las especies radicalarias generadas, en el caso de nitrógeno es necesario llegar a la especie N_2 , con el átomo de nitrógeno en estado de oxidación (0), mientras que en el caso del carbono es necesario llegar a CO_2 para conseguir la mineralización, con el estado de oxidación de carbono en (4+). Por lo tanto, de acuerdo a los ensayos catalíticos, en algunos casos se encontró que la mineralización de nitrógeno fue más alta que la de carbono y viceversa, y por lo tanto es difícil identificar la especie intermediaria prevalente en la reacción pues la variable medida fue el nitrógeno total. Se ha reportado en procesos fotocatalíticos que el ataque de $\text{HO}^\bullet$ al átomo de carbono α del grupo nitrogenado en compuestos orgánicos conduce a la formación de NH_4^+ a través de un intermedio de amida y una hidrólisis adicional. Entre tanto el ataque de $\text{HO}^\bullet$ directamente sobre el átomo de nitrógeno puede producir NO_3^- . En este caso, el N_2 se generó principalmente por la fotodegradación del enlace $-\text{N}=\text{N}-$. Por lo tanto, parece que el intermediario inicial se forma de acuerdo con el grado de oxidación inicial del átomo de nitrógeno en el contaminante (Bamba, Coulibaly & Robert, 2017). Del mismo modo en la Figura 24d se observa que la interacción de los efectos principales AB tuvo un efecto estandarizado positivo sobre el H_2O_2 reaccionado y la decolorización de NM debido a que el incremento combinado de los efectos mencionados, aumentan la producción de radicales $\text{HO}^\bullet$ y favorecen la velocidad de la reacción PCFH. De esta manera se confirma, que la relación $(\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2)$ que mide indirectamente la interacción AB es un factor determinante en la eficiencia de la reacción tipo Fenton heterogéneo PCFH.

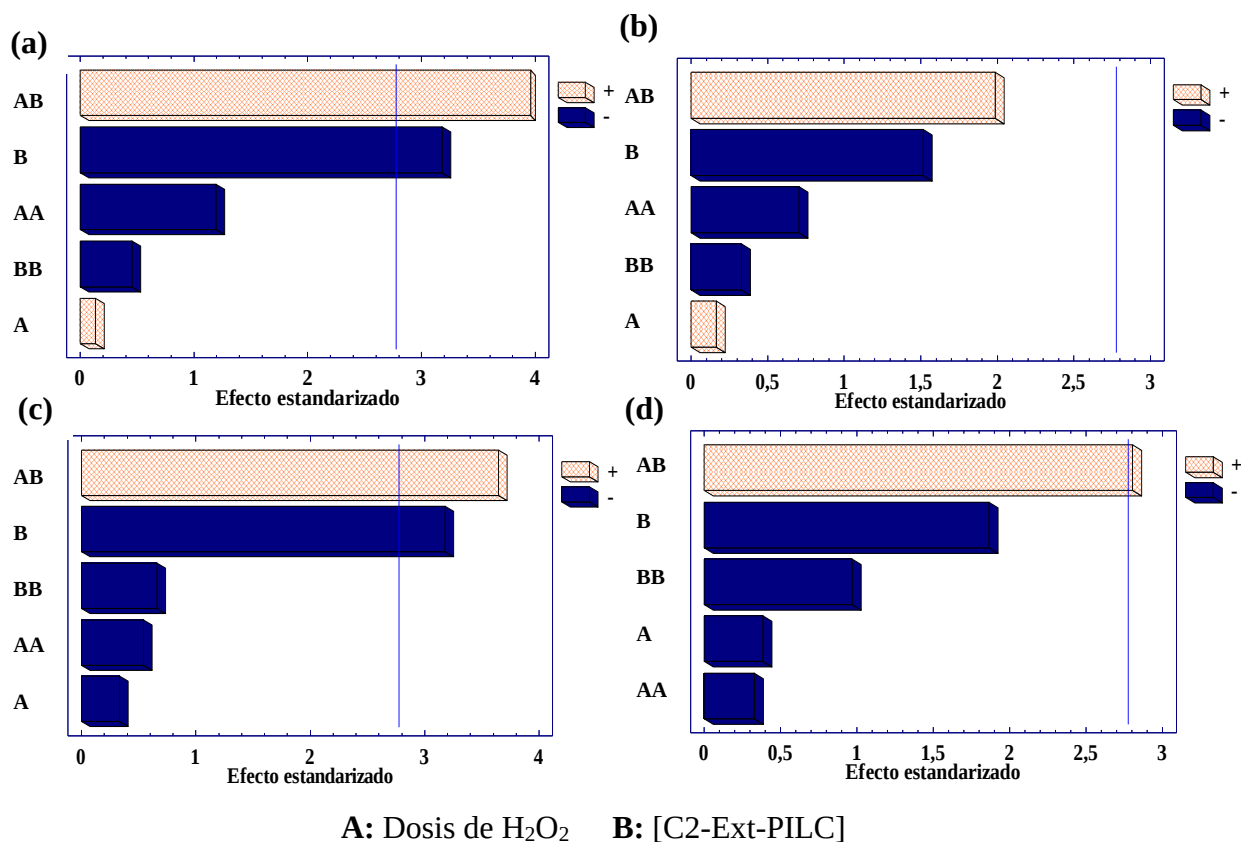


Figura 24. Diagramas de Pareto (DOE-3) para las respuestas (a) Eliminación de COD, (b) Eliminación de NT, (c) H₂O₂ reaccionado, (d) Decolorización de NM. Fuente: Esta investigación.

En la Tabla 24 muestran los valores de los factores (A y B) para los cuáles se alcanza el óptimo individual de cada respuesta, los valores predichos para cada respuesta y la función de Deseabilidad con la cual se logra el óptimo global para el proceso de optimización multi-respuesta. Se evidencia que todas las respuestas coincidieron con los valores axiales inferiores del diseño (DOE-3), por lo que se puede afirmar que los valores óptimos encontrados dentro del rango evaluado en el diseño corresponden con las mínimas cantidades necesarias para lograr una eficiencia significativa en la degradación de NM dentro de los rangos evaluados para DOE-3.

Tabla 24. Condiciones óptimas para cada respuesta y de múltiples respuestas determinadas a partir de (DOE-3).

Variable respuesta	(H ₂ O ₂)d (% esteq.)	[C2-Ext- PILC] (g/L)	Valor óptimo predicho (%/g Cat.)
Eliminación de COD (%/g de Cat.)			33,0
Eliminación de NT (%/g de Cat.)	50	5,0	26,1
H ₂ O ₂ reaccionado (%/g de Cat.)			36,5
Decolorización (%/g de Cat.)			33,2
Deseabilidad global (valor óptimo)			
0,9932			

La Deseabilidad del modelo logró predecir el 99,32 % de las respuestas individuales, de acuerdo a la Tabla 25, si se utiliza una dosis de H₂O₂ de solo el 50 % esteq. y 5,0 g/L de catalizador se logra alcanzar un 33,0 % de eliminación de COD por cada gramo de catalizador empleado, lo cual significa que teóricamente al emplear 5,0 g/L de catalizador, las cantidades establecidas en el diseño son suficientes para alcanzar 100 % en todas las respuestas.

De otro lado, es importante mencionar que el error al calcular la función de Deseabilidad es mínimo, dado que esta función combina los óptimos individuales de cada respuesta, para dar un óptimo global que represente la mejor eficiencia para las cuatro respuestas de manera simultánea. En este caso se puede afirmar que el óptimo global prácticamente coincide al 100 % con los óptimos encontrados para cada respuesta.

Tabla 25. Respuestas generadas a partir de la combinación de factores óptimos.

Respuesta	Óptimo
Eliminación de COD (%/g de Cat.)	32,98
Eliminación de NT (%/g de Cat.)	26,10
H ₂ O ₂ reaccionado (%/g de Cat.)	32,39
Decolorización (%/g de Cat.)	33,19

Las superficies de respuesta de la Figura 25 permiten observar más claramente el efecto de los factores sobre cada una de las respuestas, así como sobre la función Deseabilidad. En las Figuras 25a-25d se observa que en todas las respuestas evaluadas se obtuvieron altos porcentajes máximos de eliminación de COD, NT y decolorización incluso a valores inferiores de la dosis estequiométrica de H₂O₂ y concentraciones de catalizador tipo Al/Fe-PILC menores a 5,0 g/L.

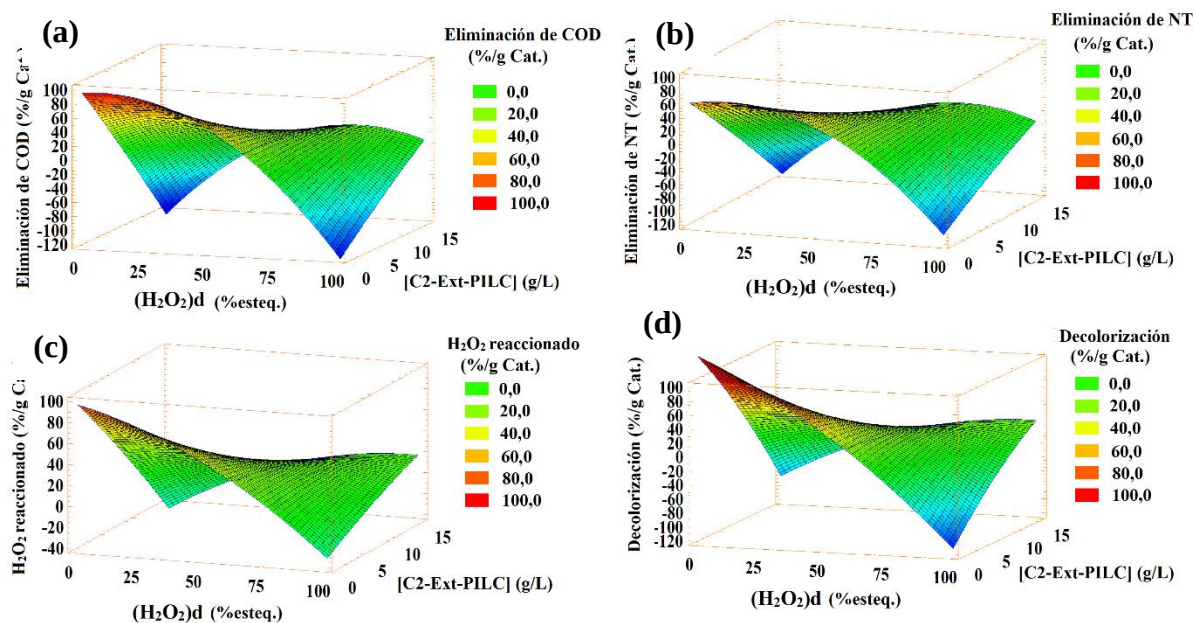


Figura 25. Superficies de una sola respuesta (DOE-3): (a) Eliminación de COD, (b) Eliminación de NT, (c) H₂O₂ reaccionado, (d) Decolorización. Fuente: Esta investigación

En la Figura 26, se observa que la máxima Deseabilidad se consigue cuando la concentración de catalizador se aproximó a 5,0 g/L y la dosis de H₂O₂ al 50 % estequiométrico. Estas condiciones favorecieron el mejor balance entre sitios activos, agente oxidante y carga de NM, dentro del rango de concentraciones evaluado en la presente investigación.

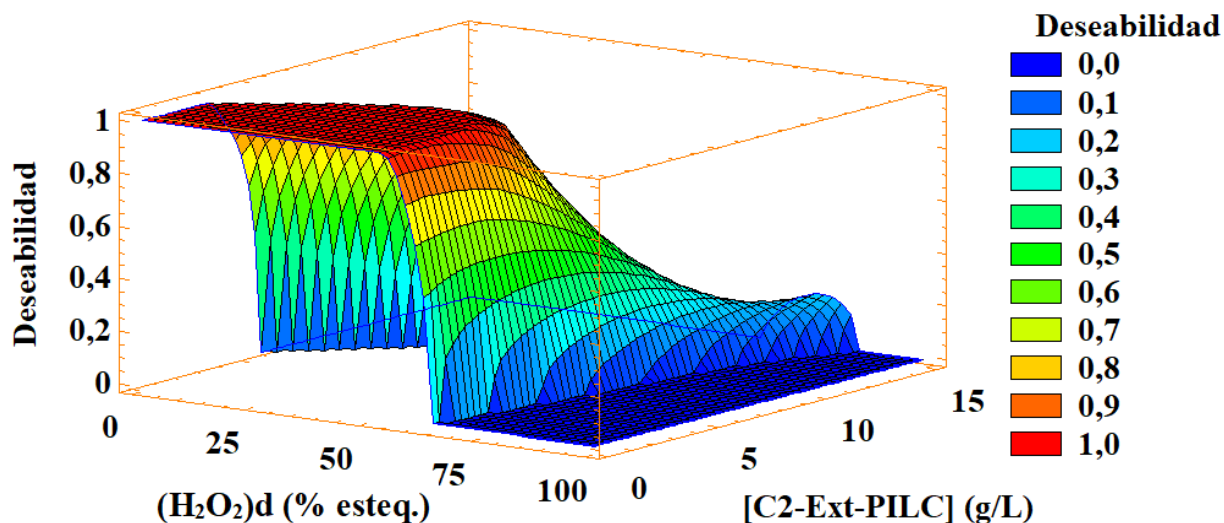


Figura 26. Superficie multi-respuesta (DOE-3). Fuente: Esta investigación.

Por otro lado, en la Tabla 26 indican que sus efectos pueden observar que los p-valor > 0,05 de las covariables COD, pH y T no fueron estadísticamente significativos sobre ninguna de las respuestas

evaluadas, dentro de los rangos característicos de aguas superficiales. Estos resultados son ventajosos debido a que en un sistema real estas variables no se pueden controlar y se facilitaría la puesta en marcha de este tipo de proceso a mayor escala.

Tabla 26. Resumen ANOVA del efecto de las covariables (95 % de confianza)

Variable	Valor -P			
	^a Elim. COD	Elim. NT	^b Perox. Reac.	^c Dec.
pH inicial	0,8247	0,6687	0,9858	0,9895
COD	0,6275	0,5509	0,6587	0,6716
Temperatura	0,9209	0,7845	0,8441	0,8678

^aElim. = Eliminación - ^bPerox. Reac. = H₂O₂ reaccionado – Dec. = Decolorización.

4.5.1. Verificación experimental de la optimización estadística multi-respuesta (DOE-3).

Se realizó un ensayo catalítico bajo las condiciones óptimas multi-respuesta arrojada por DOE-3, con dos réplicas para verificar que las respuestas experimentales estén acordes con lo esperado. En la Figura 27, se observa, que durante la reacción PCFH de NM bajo condiciones óptimas de reacción, el porcentaje máximo de decolorización fue del 95,77 % y la mineralización en términos de eliminación de COD y NT fue del 74,97 y 76,94 %, respectivamente. Se puede observar que tanto la máxima decolorización como la máxima mineralización de NT se alcanzan en 120 minutos de ensayo (90 minutos de reacción) mientras que la máxima mineralización de COD se logra en alrededor de 135 min de reacción.

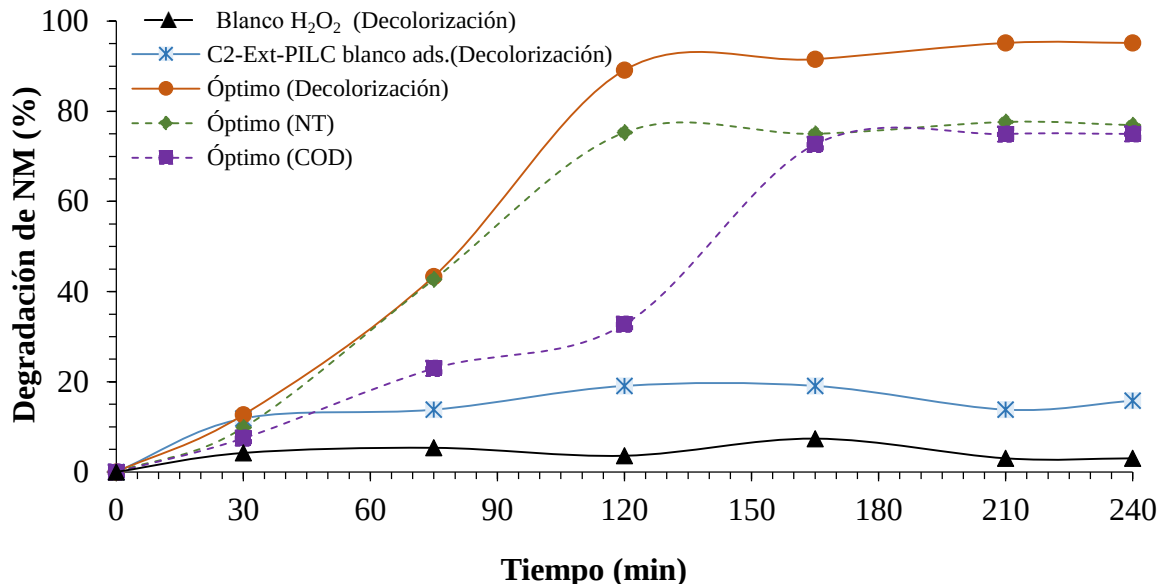


Figura 27. Respuesta catalítica del sólido C2-Ext-PILC en términos de decolorización (líneas continuas) y eliminación de COD y NT (líneas punteadas) de NM, bajo condiciones óptimas de reacción multi-respuesta: Blanco H₂O₂ = ensayo sin catalizador y Blanco ads = ensayo sin H₂O₂. Montaje: [C2-Ext-PILC] = 5,0 g/L [NM]_i = 0,028 mmol/L equivalente a [COD]_i = 10,0 mg/L; [H₂O₂] ad. = 6,08 mmol/L, V H₂O₂ ad. = 100 mL; caudal constante de H₂O₂ = 0,56 mL/min; PH_i = 7,0 (No se ajustó durante la reacción); temperatura = 25,0 ± 0,1 ° C; presión = 0,76 atm, tiempo de reacción = 180 minutos, tiempo de ensayo = 240 minutos (30 min antes y después de la adición de H₂O₂). Fuente: Esta investigación.

Además, se observa solo con la mitad de peróxido de hidrógeno estequiométrico se logra una mayor eficiencia del proceso y la disminución de reacciones colaterales que secuestran radicales (Arslan-Alaton et al., 2009; Galeano et al., 2014). Esto puede indicar, como lo expresan varios autores (Feng et al., 2003; Michel et al., 2018; Tarkwa et al., 2018), que debe haber una dosis óptima tanto de catalizador/Fe como de peróxido de hidrógeno para lograr las mayores conversiones, que fue justamente la descubierta en la presente investigación. En la Figura 28 se observa que se logró una conversión del H₂O₂ del 97,8 %, lo cual se vio reflejado en respuestas óptimas para la degradación tipo Fenton heterogéneo PCFH del colorante biorefractario NM.

Dado que el porcentaje de eliminación alcanzado por el blanco de adsorción no superó el 20 %, se confirma la elevada respuesta catalítica de C2-Ext-PILC, y que dicha eliminación no es solamente producto de la adsorción del contaminante sobre la superficie del material. Así mismo, el porcentaje de decolorización del blanco H₂O₂ no superó el 10 % lo cual indica 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 NM.

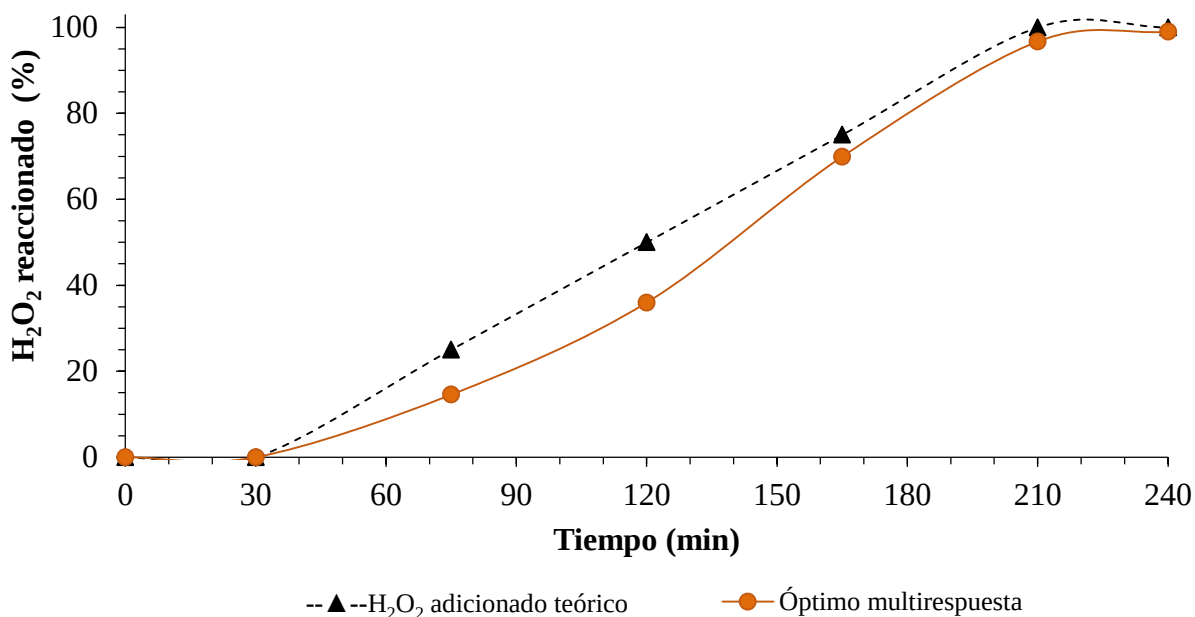


Figura 28. Peróxido de hidrógeno reaccionado durante la PCFH para el ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción. Comparación entre la cantidad de H_2O_2 adicionado teórico en cada tiempo (líneas punteadas) y el H_2O_2 reaccionado con respecto a la dosis total (líneas continuas) Montaje: [C2-Ext-PILC] = 5,0 g/L $[NM]_i$ = 0,028 mmol/L equivalente a $[COD]_i$ = 10,0 mg/L; $[H_2O_2]$ ad. = 6,08 mmol/L, V H_2O_2 ad. = 100 mL; caudal constante de H_2O_2 = 0,56 mL/min; pH_i = 7,0 (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1$ ° C; presión = 0,76 atm, tiempo de reacción = 180 minutos, tiempo de ensayo = 240 minutos (30 min antes y después de la adición de H_2O_2). Fuente: Esta investigación.

Los experimentos de verificación realizados bajo condiciones óptimas obtenidas por MSR demostraron que los valores experimentales fueron razonablemente cercanos de los valores esperados para el óptimo multi-respuesta (DOE-3), como se muestra en la Tabla 27, los experimentos de verificación también demostraron que los valores predichos por los modelos de una sola respuesta se alcanzan o se exceden dentro de un intervalo de confianza del 95 % de los valores experimentales.

Tabla 27. Comparación entre las respuestas del modelo estadístico y las experimentales.

Respuesta	Óptimo predicho (%/g Cat.)	Óptimo experimental (%/g Cat.)
Eliminación de COD (%/g de Cat.)	32,98	30,2±2,6
Eliminación de NT (%/g de Cat.)	26,10	32,1±1,2
H ₂ O ₂ reaccionado (%/g de Cat.)	32,39	40,2±1,0
Decolorización (%/g de Cat.)	33,19	39,6±0,9
Relación óptima (Fe/H ₂ O ₂)	0,149	

*Valor promedio de las respuestas ± error estándar al 95 % de confianza.

4.6. Identificación y cuantificación de los principales intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM

En la Figura 29 se muestran los cambios en el espectro de absorción UV-Vis durante la degradación de NM. El espectro a tiempo inicial se caracterizó por una banda principal en la región visible con absorción máxima a 466 nm; y una banda en la región ultravioleta a 254 nm que obedece a la aromaticidad del colorante. La adsorción del grupo azo (-N=N-), un cromóforo, que corresponde a la absorción en la región visible. Los espectros de la Figura 29 muestran que el pico de absorción a 466 nm disminuyó muy rápido y casi desapareció por completo en 210 minutos de reacción (incluidos los 30 minutos después de la adición del H₂O₂). Así mismo, la banda ultravioleta en 254 nm también disminuyó gradualmente, lo cual indica la destrucción de los compuestos aromáticos en la molécula. Por lo tanto, se puede inferir que los radicales oxidantes primero atacan los grupos azo abriendo el enlace -N=N-, y luego destruyen los sistemas conjugados π causando la decolorización de NM.

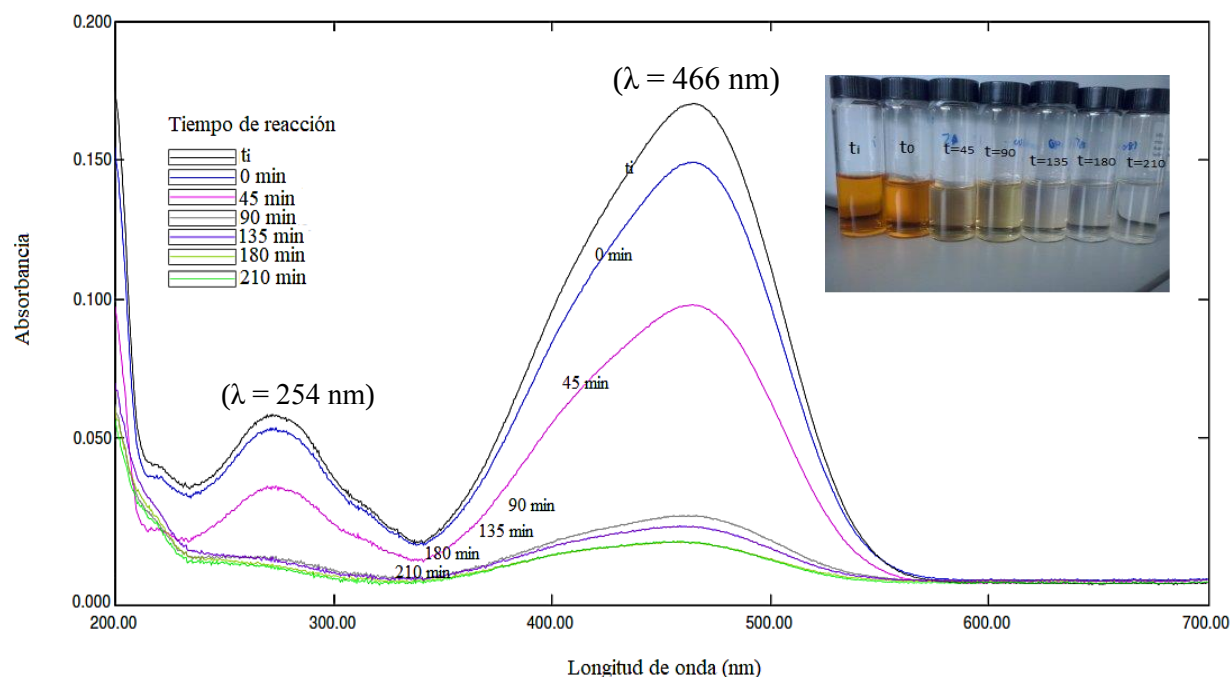


Figura 29. Espectros UV-Vis de NM durante el ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción. Software UVProbe 2.51. Fuente: Esta investigación.

Para los análisis HPLC/PDA y GC/FID, se realizó un ensayo catalítico adicional bajo condiciones óptimas multi-respuesta pero se incrementó la concentración de COD en factor de 5 veces a la que se empleó para la verificación experimental del diseño (DOE-3), para poder identificar y sobre todo cuantificar compuestos intermediarios y subproductos de reacción, debido a que al emplear una carga inicial de COD = 10 mg/L, los compuestos estuvieron por debajo del límite de cuantificación e incluso no se logró identificar ningún compuesto aromático durante la reacción.

En la Tabla 28 se muestra el cambio en la concentración de los productos de oxidación medidos en función del tiempo por HPLC/PDA y GC/FID. Durante los primeros 30 minutos no se identificó ningún compuesto debido a que únicamente el NM fue parcialmente adsorbido en el catalizador. No obstante, a los 45 minutos de reacción fueron identificados y cuantificados diferentes compuestos como fenol, *p*-benzoquinona, anilina, *N*-metil anilina, *N,N*-metilanilina, 3-dimetilaminofenol y ácido oxálico (Figura 30 y 31). Sin embargo, por encima de este tiempo de reacción se observó que la concentración de los compuestos intermediarios altamente tóxicos como las aminas disminuyó considerablemente, y el contenido de subproductos como ácido oxálico y sulfanílico aumentó paulatinamente, confirmando que el proceso de mineralización ocurre desde tiempos cortos de reacción y que los ácidos oxálicos y sulfanílico fueron los principales subproductos estables de la oxidación PCFH de NM. Finalmente, a los 210 minutos de

reacción el fenol prácticamente desaparece y prevalecen los ácidos mencionados anteriormente. Los ácidos carboxílicos ligeros han sido ampliamente reportados en la literatura (Brillas & Garcia-Segura, 2016; Brillas, Sirés & Oturan, 2009; Navalon et al., 2010) por ser subproductos refractarios y resistentes a la oxidación por TOAs, pero, a diferencia de los colorantes azoicos, estos son subproductos orgánicos biodegradables y excelentes sustratos para muchos microorganismos, por lo que son mucho menos peligrosos para el medio ambiente.

Tabla 28. Cuantificación de los principales intermediarios y subproductos generados durante la degradación PCFH de NM bajo condiciones óptimas de reacción.

Tiempo de ensayo (min)	Compuestos intermediarios y subproductos de NM (mg/L)								
	NM	Fenol	<i>p</i> -BQ.	Ácido oxálico	Ácido sulfanílico	Anilina	<i>N</i> -metil anilina	<i>N,N</i> -metilanilina	3-diamfe
0	98,9	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
30	73,6	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
75	56,4	3,14	D.L.C	9,89	N.I	2,00	1,69	1,46	N.I
120	45,9	7,22	D.L.C	14,7	3,15	1,48	D.L.C	D.L.C	D.L.C
165	40,7	4,30	N.I	20,9	5,31	N.I	N.I	N.I	N.I
210	8,63	3,42	N.I	43,8	7,71	N.I	N.I	N.I	N.I
240	6,98	1,11	N.I	45,5	8,31	N.I	N.I	N.I	N.I

N.I: No identificado; D.L.C: Debajo del límite de cuantificación; *p*-BQ:*p*-benzoquinona; 3-diamfe: 3-dimetilaminofenol.

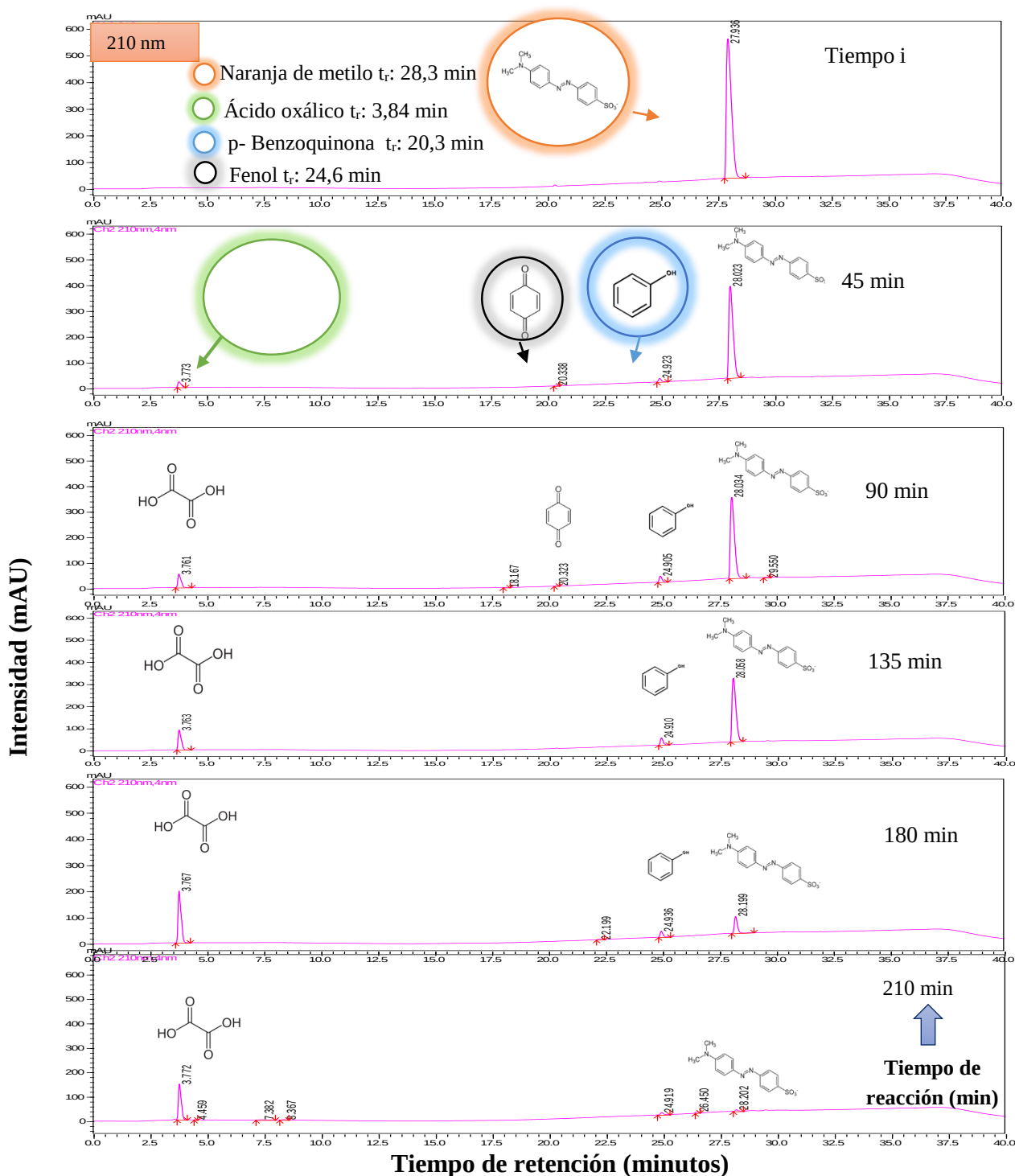


Figura 30. Cromatogramas HPLC/PDA en función del tiempo de reacción para el ensayo PCFH de NM bajo condiciones óptimas de reacción $[NM]_i = 0,147$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 51,3$ mg/L; $[C2P \text{ Ext PILC}] = 5,0$ g/L y $(H_2O_2)_d = 50$ % esteq.; $pH_i = 7,0$ (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1$ °C; presión = 0,76 atm, $[H_2O_2]_{ad} = 31,18$ mmol/L caudal constante de $H_2O_2 = 0,56$ mL/min. Fuente: Esta investigación.

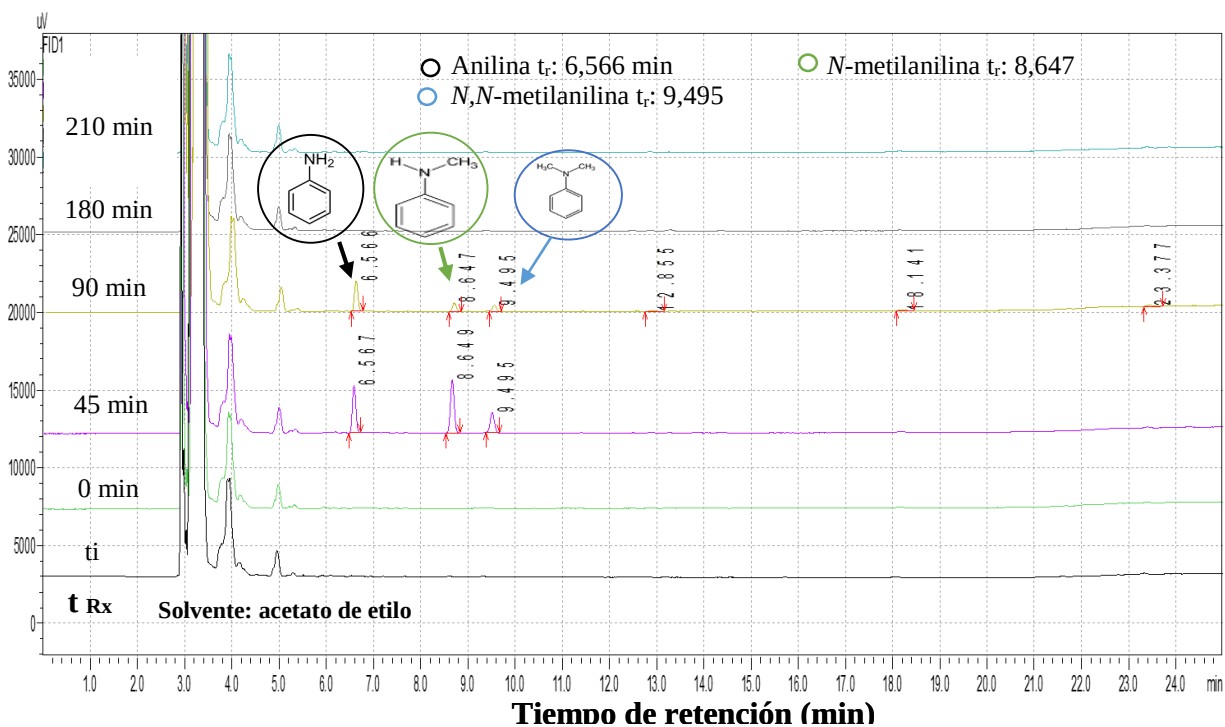


Figura 31. Cromatogramas GC/FID en función del tiempo de reacción (t_{Rx}) para el ensayo catalítico bajo condiciones óptimas: $[NM]_i = 0,147$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 51,3$ mg/L; $[C2P \text{ Ext PILC}] = 5,0$ g/L y $(H_2O_2)_d = 50$ % esteq.; $pH_i = 7,0$ (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1$ °C; presión = $0,76$ atm, caudal constante de $H_2O_2 = 0,56$ mL/min Fuente: Esta investigación.

Las Figuras 32 y 33 muestran la evolución de los intermediarios y subproductos de reacción en función del carbono y el nitrógeno a partir de los cromatogramas HPLC. El balance de materia con respecto a los resultados de COD y NT respectivamente indican que a los 45 minutos de reacción el carbono disuelto en el medio se debe principalmente a la formación de fenol, ácido oxálico y el porcentaje de N representado en anilina, *N*-metilanilina y *N,N*-dimetanilina, reportados como productos de oxidación del NM mediante otras TOAs (He et al., 2016; Pillai et al., 2015). A los 90 minutos de reacción se observa que las concentraciones de fenol y ácido oxálico aumentaron, se formaron el ácido sulfanílico y la concentración de aminas comenzó a disminuir. Posteriormente, a medida que incrementó el tiempo de reacción se observa que las aminas desaparecieron totalmente y disminuyó la concentración de fenol hasta obtener una concentración mínima de 1,11 mg/L (Tabla 28). Con estos resultados, se confirmó la eficiencia de la PCFH en la eliminación de compuestos tóxicos refractarios y de gran peligro como las aminas aromáticas.

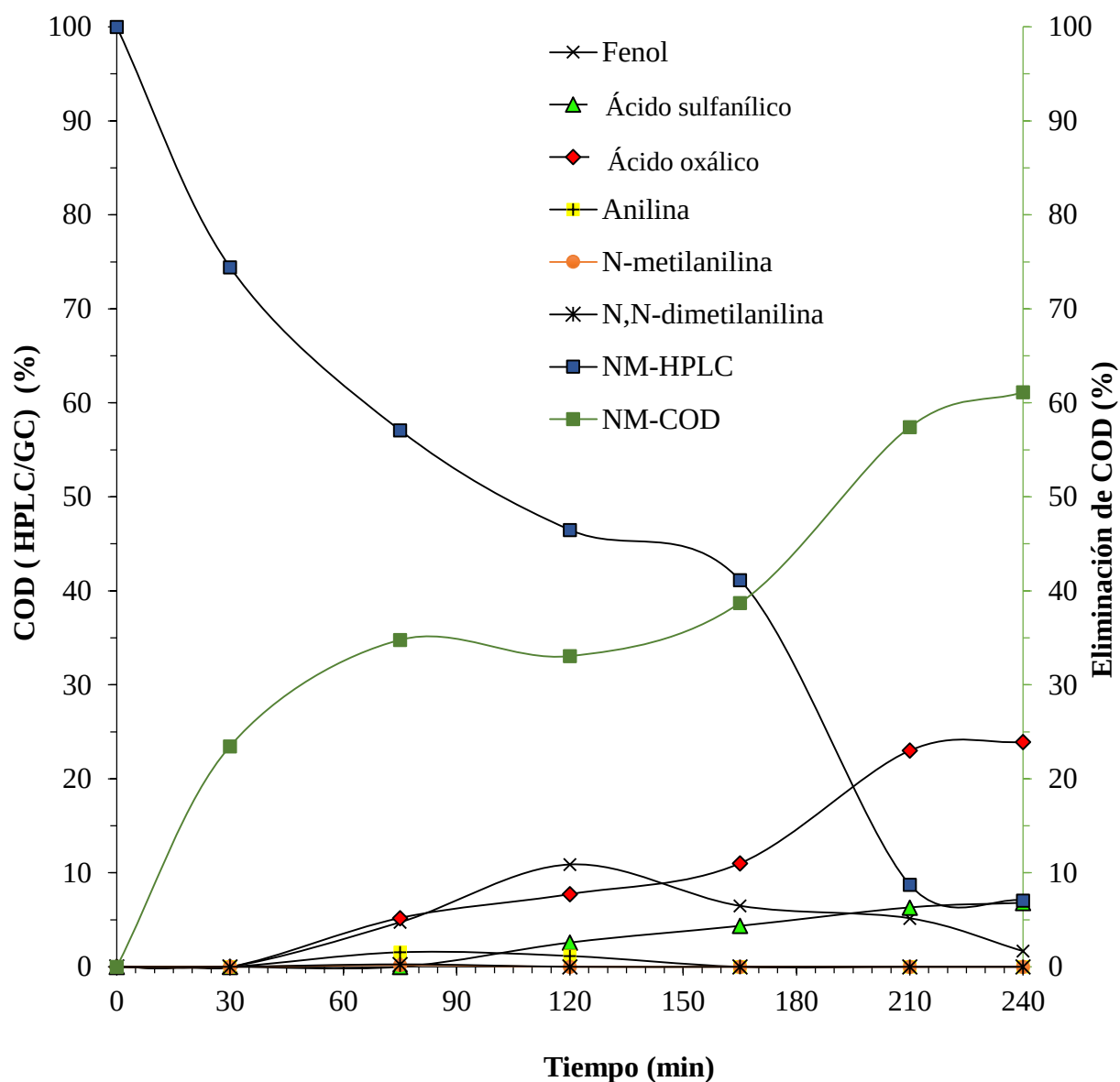


Figura 32. Intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM: porcentajes de carbono durante ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción. Montaje: $[NM]_i = 0,147$ mmol/L equivalente a $[COD]_i = 51,3$ mg/L; $[C2P \text{ Ext PILC}] = 5,0$ g/L y $(H_2O_2)_d = 50$ % esteq.; $pH_i = 7,0$ (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1$ °C; presión = 0,76 atm; $[H_2O_2]_{ad} = 31,18$ mmol/L a caudal constante de 0,56 mL/min. Fuente: Esta investigación.

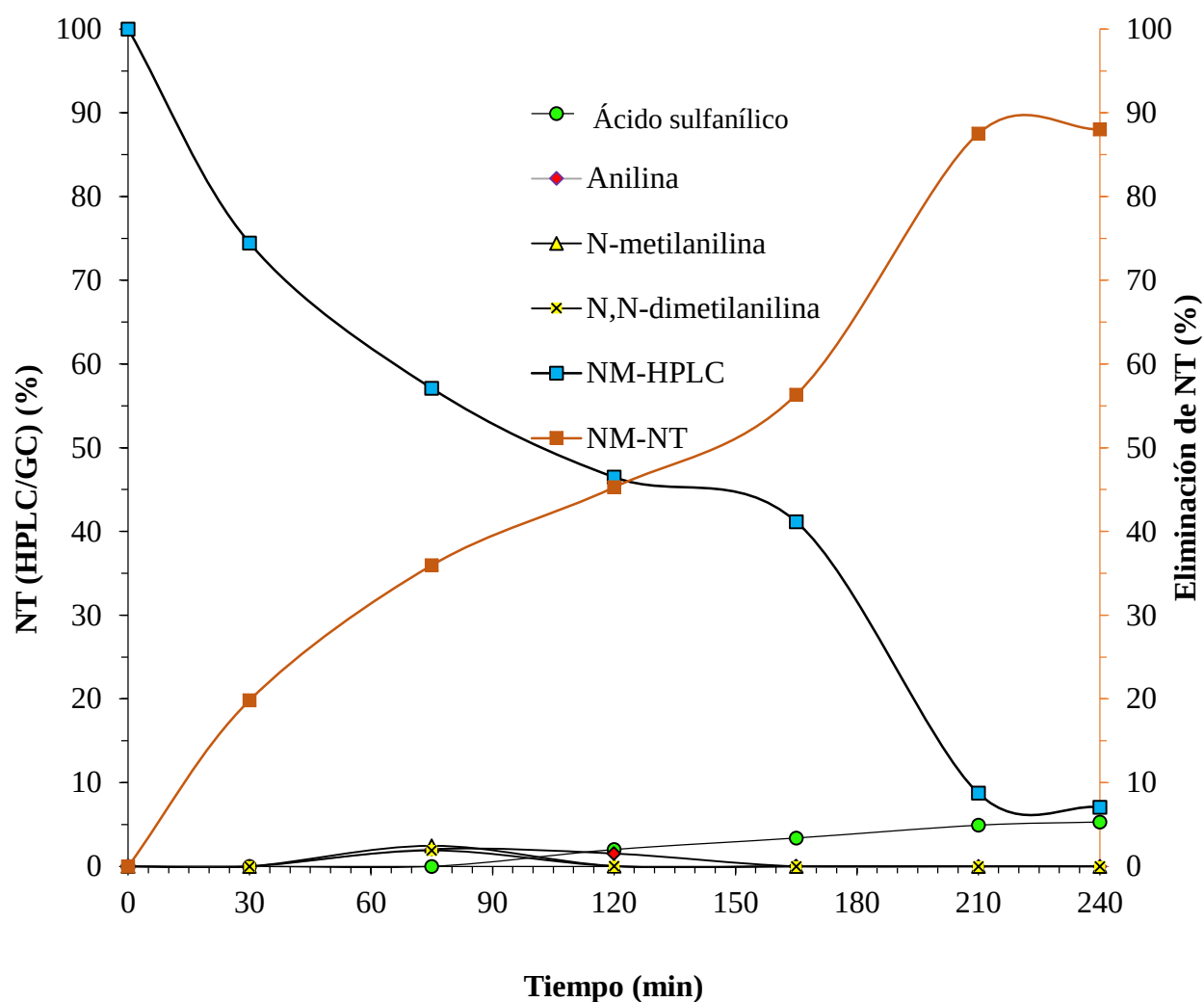


Figura 33. Intermediarios y subproductos de la degradación PCFH de NM: porcentajes de nitrógeno durante ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción. Montaje: $[NM]_i = 0,147 \text{ mmol/L}$ equivalente a $[TN]_i = 10,99 \text{ mg/L}$; $[C2P \text{ Ext PILC}] = 5,0 \text{ g/L}$ y $(H_2O_2)_d = 50 \text{ \% esteq.}$; $pH_i = 7,0$ (No se ajustó durante la reacción); temperatura = $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; presión = $0,76 \text{ atm}$; $[H_2O_2]_{ad} = 31,18 \text{ mmol/L}$ a caudal constante de $0,56 \text{ mL/min}$. Fuente: Esta investigación.

Con respecto a la ruta oxidativa del NM (Figura 34), se puede inferir que la degradación de NM se llevó a cabo en un proceso secuencial que pasa a través de la formación de varios productos intermediarios hasta la producción de ácidos carboxílicos de cadena corta y ácido sulfanílico. Las moléculas de NM probablemente se adsorbieron coordinativamente sobre los sitios de Fe mediante interacciones tipo σ sobre los pares libres del NM o tipo π sobre el doble enlace del grupo azo. (Banković et al., 2012). El ataque directo de las diferentes ROS principalmente el radical $\text{HO}^\bullet$ degradó inicialmente y con relativa facilidad el NM, vía escisión del enlace azo ($-\text{N}=\text{N}-$), seguido de un ataque electrofílico al NM conduciendo a la hidroxilación del anillo bencénico formándose fenol, que a su vez pudo seguir rutas diferentes dando lugar a la *p*-hidroquinona, no identificada en el medio de reacción debido rápida oxidación a *p*-benzoquinona (de Oliveira et al., 2006) formación de aminas aromáticas (anilina, *N*-metilanilina y *N,N*-dimetanilina) y finalmente se generaron ácidos carboxílicos (ácido oxálico y sulfanílico principalmente) como subproductos finales de reacción además de dióxido de carbono, nitrógeno gaseoso y agua.

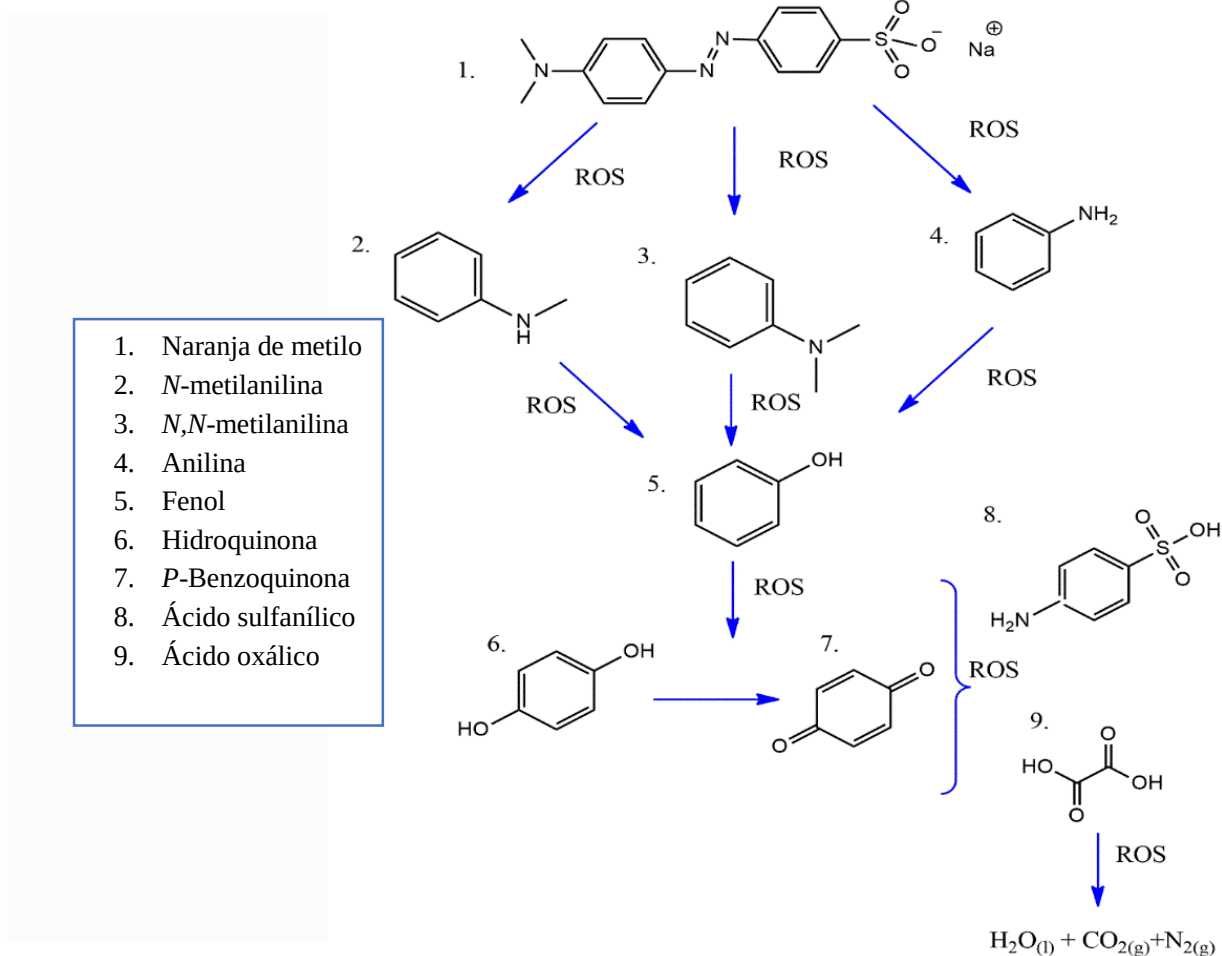


Figura 34. Ruta oxidativa propuesta para la degradación PCFH de NM en presencia de Al/Fe-PILCs a pH circunneutro. Fuente: Esta investigación.

CONCLUSIONES

Un catalizador tipo Al/Fe PILC (C2-P) exhibió el mejor rendimiento catalítico en la reacción PCFH de la degradación de naranja de metilo. Este material logró hasta un 70% de decolorización y un 50 % de mineralización del COD en solución, bajo condiciones muy suaves de reacción (T, 25 °C, 0,05 g/L de Catalizador y dosis de H₂O₂ estequiométrico), y una elevada estabilidad química frente a la lixiviación del metal activo bajo el ambiente fuertemente oxidante de reacción.

Se determinó que de acuerdo al Punto de Cero Carga (PZC) de la superficie del catalizador C2-Ext-PILC (2,47), a pesar de haber repulsión electrostática con la forma aniónica del NM prevalente a pH > 6,1, la carga de la superficie del catalizador no afectó significativamente la adsorción del colorante a pH neutro, ya que el pH de reacción bajo rápidamente por la formación paulatina de ácidos carboxílicos como intermediarios y subproductos de reacción.

La Metodología de Superficie de Respuestas (MSR) permitió determinar las condiciones óptimas de los factores experimentales dosis de H₂O₂ y concentración de catalizador, maximizar simultáneamente la degradación del contaminante en términos de eliminación de color, mineralización de COD y de NT, con el mayor aprovechamiento posible del H₂O₂ (máxima fracción del peróxido reaccionado).

La optimización multi-respuesta DOE-3 logró una Deseabilidad (respuesta combinada) de 0,9932 respecto a un máximo de 1,0 para las cuatro respuestas evaluadas simultáneamente. Por lo tanto, el modelo estadístico fue capaz de explicar el 99,32 % de las respuestas alcanzadas, es decir, excelente ajuste.

El factor estadísticamente más determinante sobre la eficiencia de la PCFH demostró ser la interacción entre la dosis de H₂O₂ y [Al/Fe-PILC], el cual influyó significativamente sobre 3 de las 4 respuestas estudiadas. Esto coincide plenamente con un mecanismo predominantemente de tipo Fenton en la degradación de NM.

El análisis estadístico permitió obtener la mayor eficiencia en la degradación del contaminante empleando solo la mitad de la dosis estequiométrica de H₂O₂. Esto es muy conveniente para la aplicación económicamente viable de la tecnología PCFH en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil a condiciones ambientales de T, P y pH circumneutro.

La relación (Fe/H₂O₂) demostró ser un parámetro determinante para modelar la respuesta óptima de la tecnología PCFH y su valor óptimo para NM de 0,149 permitió alcanzar los mejores resultados en la degradación.

La verificación experimental del modelo estadístico de múltiples respuestas demostró respuestas iguales o superiores a las previstas en todos los casos.

Los principales intermediarios de reacción que se lograron identificar y cuantificar desaparecieron por encima de 90 min de reacción, incluyendo las aminas aromáticas de mayor toxicidad. Así mismo, al final de la reacción el principal subproducto detectado fue el ácido oxálico. Esto demuestra que la degradación PCFH del NM no lleva a subproductos orgánicos de mayor toxicidad que la del colorante de partida.

El proceso PCFH aplicado a la degradación de NM demostró ser una alternativa viable desde el punto de vista técnico y económico. No solamente se eliminó muy rápidamente el color, sino que también se logra reducir sustancialmente el contenido de carbono y nitrógeno por efecto de la mineralización que logran los radicales poderosamente oxidantes del proceso Fenton.

RECOMENDACIONES

A partir de los resultados alcanzados en este trabajo, se hacen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones en el tratamiento de aguas superficiales con residuos nitrogenados mediante el Proceso PCFH:

- Se recomienda probar la efectividad de la tecnología en reactor de flujo continuo, lo cual acercaría seriamente su aplicación costo-efectiva a gran escala.
- Complementar el análisis cromatográfico de intermediarios y subproductos empleando un detector MS con el fin de identificar otros compuestos que se puedan estar generando en menor proporción, principalmente compuestos nitrogenados y azufrados.
- Complementar el análisis por cromatografía iónica para determinar la formación de iones inorgánicos, principalmente nitrogenados y azufrados del NM durante su degradación PCFH.
- Hacer una trazabilidad detallada al azufre contenido en este tipo de colorantes a lo largo de la degradación PCFH activada con Al/Fe-PILCs.

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Los siguientes productos de divulgación científica se llevaron a cabo con los principales resultados del trabajo en congresos nacionales e internacionales en el área química, los cuales contribuyen al fortalecimiento y proyección de las líneas adscritas al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC del Departamento de Química–Universidad de Nariño

- 1) Viviana A. Gómez-Obando, Ana–M. García-Mora, Jessica S. Basante, Arsenio Hidalgo and Luis-Alejandro Galeano, CWPO degradation of methyl orange at circumneutral pH: multi-response statistical optimization, main intermediates and byproducts. *Frontiers in Chemistry – Green and Sustainable Chemistry*, (2019). **Aceptado. Factor de impacto 3,78 (Publindex-2018), Tipo A1**

Enviado el: lunes, 27 de mayo de 2019 11:30

Para: Alejandro Galeano

Asunto: Luminita Andronic via Frontiers: Your Research Topic abstract was accepted

Dear Dr Galeano,

"We are pleased to inform you that the abstract ""CWPO degradation of methyl orange at circumneutral pH: multi-response statistical optimization, main intermediates, and byproducts"" has been accepted for the Research Topic below by the Guest Editors. We are looking forward to receiving your manuscript for peer review.

Hosting Journal/Specialty: *Frontiers in Chemistry*, section *Green and Sustainable Chemistry* Research Topic Title: *Solid Inorganic Structures for the Catalytic Wet Oxidation of Industrial Organic Pollutants in Water* Topic Editor(s): Kun Liu, Luminita Andronic, Jose G. Carriazo

Please submit your manuscript no later than Aug 26, 2019 via the following link:

http://www.frontiersin.org/Green_and_Sustainable_Chemistry/researchtopics/Solid_Inorganic_Structures_for_the_Catalytic_Wet_Oxidation_of_Industrial_Organic_Pollutants_in_Water/9972

- 2) Viviana A. Gómez-Obando and Luis-Alejandro Galeano (octubre, 2018) *Evaluación de la actividad catalítica de cuatro catalizadores de tipo Al/Fe-PILC en la degradación PCFH del NM bajo idénticas condiciones de reacción*. Trabajo presentado en 3^{er} congreso Colombiano de Procesos de Oxidación Avanzada realizado en Florencia-Caquetá.



CERTIFICADO DE PONENCIA ORAL CORTA

La Universidad de la Amazonia
otorga el presente certificado a:

*Viviana Gómez
Luis Alejandro Galeano*

Universidad de Nariño

Por haber presentado la Ponencia Oral Corta Titulada:

*“Evaluación de la actividad catalítica de cuatro catalizadores de tipo
Al/Fe-PILC en la degradación PCFH del NM bajo condiciones
estándar de reacción”*

En el 3^{er} Congreso Colombiano de Procesos de Oxidación Avanzada

Realizado en Florencia Caquetá desde el 31 de octubre al 2 de noviembre del 2018
con una duración 24 horas en el Auditorio Angel Cuniberti - Campus Porvenir
de la Universidad de la Amazonia

Lis Manrique Losada

LIS MANRIQUE LOSADA
Presidenta Comité Organizador

MARLON PELÁEZ RODRÍGUEZ
Decano Facultad Ciencias Básicas

PATROCINAN:

- 3) Viviana A. Gómez-Obando, Ana-M. García-Mora, Jessica S. Basante, Arsenio Hidalgo and Luis-Alejandro Galeano. (octubre,2017). RSM optimization of the catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange and correlation with major intermediates and by-products. Trabajo presentado en “IV jornada de actualización científica en química-2017. La química orgánica y sus aplicaciones” realizada en Pasto-Nariño el 18 de octubre del 2017.
- 4) Viviana A. Gómez-Obando, Ana-M. García-Mora, Jessica S. Basante, Arsenio Hidalgo and Luis-Alejandro Galeano. (octubre,2017). Degradación de naranja de metilo mediante la tecnología PCFH activada con un catalizador Al-Fe/PILC. Trabajo presentado en “IV jornada de actualización científica en química-2017. La química orgánica y sus aplicaciones”.






El Departamento de Química de la Universidad de Nariño y el Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos - GICH

Hacen constar que el trabajo:

“RSM optimization of the catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange and correlation with major intermediates and by-products”, de los autores Viviana Gómez, Jessica Basante, Ana María García, Arsenio Hidalgo y Luis Alejandro Galeano , fue presentado en la sesión de posters de la IV JORNADA DE ACTUALIZACIÓN CIENTÍFICA EN QUÍMICA-2017. LA QUÍMICA ORGÁNICA Y SUS APLICACIONES, realizada en San Juan de Pasto, el día 18 de octubre de 2017.

Comité Organizador

Sonia Jimena Delgado-Jojas M.Sc.
Directora Departamento de Química

Henry Insuasty I. Ph.D.
Director GICH

Silvia Cruz Sápchoz. Ph.D
Investigadora GIPIE






El Departamento de Química de la Universidad de Nariño y el Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos - GICH

Hacen constar que el trabajo:

“Degradación de Naranja de metilo mediante la tecnología PCFH activada con un catalizador Al/Fe-PILC”, de los autores Viviana Gómez, Jessica Basante, Ana María García, Arsenio Hidalgo y Luis Alejandro Galeano, fue presentado en la sesión de posters de la IV JORNADA DE ACTUALIZACIÓN CIENTÍFICA EN QUÍMICA-2017. LA QUÍMICA ORGÁNICA Y SUS APLICACIONES, realizada en San Juan de Pasto, el día 18 de octubre de 2017.

Comité Organizador

Sonia Jimena Delgado-Jojas M.Sc.
Directora Departamento de Química

Henry Insuasty I. Ph.D.
Director GICH

Silvia Cruz Sápchoz. Ph.D
Investigadora GIPIE

- 5) Viviana A. Gómez-Obando, Ana-M. García-Mora, Jessica S. Basante, Arsenio Hidalgo and Luis-Alejandro Galeano (octubre,2017).). Degradación de naranja de metilo mediante la tecnología PCFH activada con un catalizador Al-Fe/PILC, trabajo presentado en XVII Congreso Colombiano de química, realizado en Bucaramanga-Santander.



- 6) Viviana A. Gómez-Obando, Ana-M. García-Mora, Jessica S. Basante, Arsenio Hidalgo and Luis-Alejandro Galeano. (febrero,2017). RSM optimization of the catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange and correlation with major intermediates and by-products. Trabajo presentado en Congreso Internacional en Catálisis e Ingeniería Química (CCE-2017), celebrado en Baltimore, MD, USA.

RSM optimization of the catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange and correlation with major intermediates and by-products



Viviana Gómez¹, Ana-Maria García^{1,*}, Jessica Basante¹, Arsenio Hidalgo² and Luis-Alejandro Galeano^{1,*}

¹ Research Group on Functional Materials and Catalysis, Department of Chemistry, Nariño University, Colombia.

² Center for Studies and Advice in Statistics (CEASE), Nariño University, Colombia.

*Presenting Author's E-mail: anagarcia11@udenar.edu.co; *Corresponding Author's E-mail: alejandrogaleano@udenar.edu.co



Response surface methodology (RSM) was used to optimize the main parameters of the CWPO reaction in the catalytic degradation of methyl orange (MO) in a 1.5 L semi-batch reactor. Studied experimental variables were: (i) catalyst's concentration, (ii) dose of hydrogen peroxide and (iii) reaction time; Non-controllable variables were: starting pH, Temperature and initial [MO] loading (as Total Organic Carbon - TOC).

Experimental Materials & Methods:



Figure 4. Reactor used for CWPO catalytic experiments.

Table 1. First experimental design (RSM-1) used to optimize main operating parameters of CWPO

Type of design	2 ³	Optimization type	Central Composite	Number of runs	22
Experimental Variables	Three				
Peroxide Dose [H ₂ O ₂] ₀	% Stoichiometric		50 - 150	100	15.8 - 104.1
Catalyst concentration [CCP-Ext-PLC] ^a	(g/L)		0.34 - 1.21	0.77%	0.05 - 1.5
Reaction time (h)	(min)		60 - 120	90	39.54 - 140.45
Starting MO concentration [MO] ₀		Covariables			
Temperature of reaction (T ₀)		TOC (mg C/L)	8-30	-	-
pH		(°C)	3-35	-	-
			6-9	-	-

^aCCP-Ext-PLC: Anionic Metal Ratio AMR_{0.01} = 0.34 %; Total Metal Concentration (TMC) = 5.72 mg/L; Interfering solution: Auto-hydrolysis with starting ratio (AO₀/AO₀) = 14/86; Calcination: 400 °C.

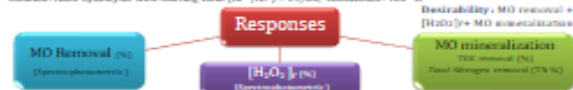


Table 2. Second experimental design (RSM-2) used to optimize main operating parameters of CWPO

Type of design	2 ²	Optimization type	Central Composite	Number of runs	10
Experimental Variables	Two				
Peroxide Dose [H ₂ O ₂] ₀	% Stoichiometric		36.0		89.0
Catalyst concentration [CCP-Ext-PLC] ^a	(g/L)		1.3		5.2
Starting MO concentration [MO] ₀		Covariables			
Temperature of reaction (T ₀)		TOC (mg C/L)	6.0		9.0
pH		(°C)	2.0		20.0
			5.0		25.0



Results

RSM-1

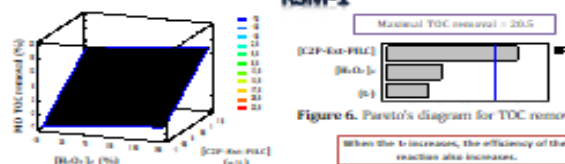


Figure 5. Response surface for MO mineralization (TOC removal)

Table 3. Comparison between the [Fe]/[H₂O₂] ratio used in RSM-1 against bibliography reports

Pollutants	Iron catalyst (mg/L)	Fe (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe]/[H ₂ O ₂] (mg/mg)	TOC (%)	[Fe]/[H ₂ O ₂] (mg/mg)	Efficiency (%)	Reference
Linear alkyl benzenesulfonate (LAS) with alcohol	FeSO ₄ ·7H ₂ O	30.10	10.00	3.00	10.00	0.304	90.9 (2000)	Lin et al. (1999)
MO in deionized water	FeSO ₄ ·7H ₂ O	100.0	10.00	10.0	112.4	0.119	96.9 (2000)	Galeano et al. (2012)
Catalyst concentration	CCP-Ext-PLC	17.00	0.664	0.07	0.190	0.054	13.7	This work

RSM-2

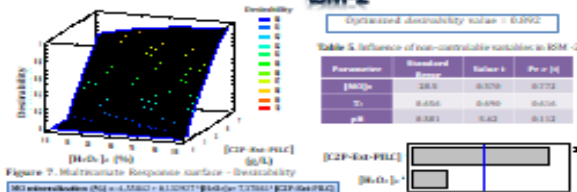


Figure 6. Multivariate Response surface - Desirability

Table 4. Influence of non-controllable variables in RSM-2

Parameter	Desirability	Factor 1	Factor 2	Factor 3
[MO] ₀	0.85	0.976	0.772	
T ₀	0.450	0.976	0.410	
pH	0.581	0.42	0.112	

Figure 7. MO degradation in the best catalytic experiment

Figure 8. [H₂O₂]₀ vs [H₂O₂]₀ remaining [H₂O₂]₀

Figure 9. GC-MS for MO degradation at different reaction times: (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 4 hours

Figure 10. Proposed fragmentation profile for MO intermediates and by-products along CWPO

Conclusions

- The catalyst loading showed to be the most influential effect on the overall performance of the MO degradation, mainly in terms of TOC mineralization. Optimal parameters enable the maximum efficiency for use of added hydrogen peroxide to be achieved.
- The non-controllable variables did not result statistically significant on the followed responses suggesting the CWPO technology would be efficient under wide range of real scale conditions.

Acknowledgement

Financial support from CENAPSA of SOR - Colombia (BPN 2014000000020) is kindly acknowledged. V.G. grateful thanks CEASE scholarship awarded by the government of Nariño in acknowledgment 1-2020 as a young researcher.

References

- Galeano L.A., Gómez A., Gómez M.A., Gómez A., Appl Catal. B Environ. 2014; 150: 239-247
- Galeano L.A., Gómez A., Gómez M.A., Gómez A., Appl Catal. B Environ. 2015; 171: 180
- Lin S.H., Lin C.W., and Lee H.C., Water Research 35 (1999) 1759-1765
- Galeano L.A., Gómez A., Gómez M.A., Gómez A., Appl Catal. B Environ. 2015; 171: 180

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, N. H., Zubir, N. A., & Hassan, H. (2018). Fe-MKSF catalyst for oxidative degradation of methyl orange: influence of iron/clay ratio. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21867-21873.
- Abou-Gamra, Z. (2014). Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of Amaranth red dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(03), 285.
- Aguilar, V. (2015). *Optimización de los parámetros de operación de la peroxidación catalítica en fase húmeda del naranja de metilo e identificación de sus principales subproductos de oxidación*. Tesis de pregrado en Química. Universidad de Nariño.
- Arshadi, M., Abdolmaleki, M., Mousavinia, F., Khalafi-Nezhad, A., Firouzabadi, H., & Gil, A. (2016). Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 113-121.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., & Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202(2-3), 142-153.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., & Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202(2), 142-153.
- Azami, M., Bahram, M., & Nouri, S. (2013). Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, Methyl Red, from waste water using Fenton reaction. *Current Chemistry Letters*, 2(2), 57-68.
- Baena López, N. M. (2005). *Degradación de fenol mediante aireación y foto-fenton. Estudio de las variables de operación a nivel planta piloto*. Tesis maestría en ciencias. Instituto Politécnico nacional.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823-7833.
- Bamba, D., Coulibaly, M., & Robert, D. (2017). Nitrogen-containing organic compounds: Origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO₂. *Science of The Total Environment*, 580, 1489-1504.
- Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Mojović, Z., Jović-Jovičić, N., Žunić, M., Dondur, V., & Jovanović, D. (2012). Al, Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, 58, 73-78.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Dussaud, J., & Ichou, Y. A. (2008). Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions. *Phys. Chem. News*, 41, 85-88.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2011). Highly stable Fe/γ-Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(4), 497-504.

- Bayar, S., & Erdogan, M. (2019). Removal of cod and color from reactive red 45 azo dye wastewater using fenton and fenton-like oxidation processes: kinetic studies. *Applied Ecology and Environmental Research*, 17(2), 1517-1529.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Universitat Politècnica de Catalunya,
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., & Schulte-Hostede, S. (2008). Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1-2), 15-23.
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials*, 275, 121-135.
- Bond, T., Templeton, M. R., Rifai, O., Ali, H., & Graham, N. J. (2014). Chlorinated and nitrogenous disinfection by-product formation from ozonation and post-chlorination of natural organic matter surrogates. *Chemosphere*, 111, 218-224.
- Bouasla, C., Ismail, F., & Samar, M. E.-H. (2012). Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study. *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(1), 15.
- Brillas, E., & Garcia-Segura, S. (2016). Solar Photoelectro-Fenton degradation of acid Orange 7 azo dye in a solar flow plant: optimization by response surface methodology. *Water Conservation Science and Engineering*, 1(1), 83-94.
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631.
- Cabrera L.(2017). *Pilarización a escala piloto de arcilla colombiana con un precursor Al/Fe en medio concentrado y su evaluación en la peroxidación catalítica de fenol en solución acuosa*. Tesis de pregrado en Química.Universidad de Nariño.
- Carriazo, J., Molina, R., & Moreno, S. (2008). A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis A: General*, 334(1-2), 168-172.
- Catrinescu, C., Arsene, D., & Teodosiu, C. (2011). Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 451-460.
- Cerro Bastidas, O. J., Orozco Benitez, A., & Aznate Teherán, L. A. (2013). *Degradación por fotocátalisis homogénea (foto-fenton) de efluentes líquidos contaminados con residuos de fenol*. Universidad de Cartagena. Tesis de doctorado. Universidad de cartagena.
- Chen, F., Xie, Y., He, J., & Zhao, J. (2001). Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138(2), 139-146.
- Chen, K., Wang, G.-H., Li, W.-B., Wan, D., Hu, Q., & Lu, L.-L. (2014). Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, 25(11), 1455-1460.
- Chen, Y.-P., Liu, S.-Y., Yu, H.-Q., Yin, H., & Li, Q.-R. (2008). Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Chemosphere*, 72(4), 532-536.

- Daud, N., Ahmad, M., & Hameed, B. (2010). Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 111-116.
- De León, M. A., Castiglioni, J., Bussi, J., & Sergio, M. (2008). Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catalysis Today*, 133, 600-605.
- de Oliveira, H. P., Oliveira, E. G. L., & de Melo, C. P. (2006). Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2), 444-449.
- Federation, W. E., & Association, A. P. H. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P. L., Zhu, H. Y., & Lu, G. Q. (2003). Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water research*, 37(15), 3776-3784.
- Galeano, L.-A., Vicente, M. Á., & Gil, A. (2014). Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). *Catalysis Reviews*, 56(3), 239-287.
- Galeano, L.-A., Vicente, M. Á., & Gil, A. (2014). Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M= Fe, Cu, Mn). *Catalysis Reviews*, 56(3), 239-287.
- Galeano, L. A., Bravo, P. F., Luna, C. D., Vicente, M. Á., & Gil, A. (2012). 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 527-535.
- Galeano, L. A., Gil, A., & Vicente, M. A. (2010). 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1), 271-281.
- Galvin, R. M. (2015). Evolución de compuestos orgánicos y subproductos de desinfección en sistemas de potabilización de agua. *Retema: Revista técnica de medio ambiente*, 28(183), 78-87.
- Gamarra-Güere, C., & Gómez, L. R.-T. (2014). Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1), 24-34.
- García, L. K. M. (2003). *Estudio preliminar del carbono orgánico disuelto en los ríos Orinoco, Bita y Meta, en el área de influencia de Puerto Carreño*. Tesis de pregrado en biología. Universidad de los Andes.
- Goslan, E. H., Seigle, C., Purcell, D., Henderson, R., Parsons, S. A., Jefferson, B., & Judd, S. J. (2017). Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. *Chemosphere*, 170, 1-9.
- Gutiérrez, J. V. R. (2011). Evaluación de la materia orgánica en el río frío soportada en el qual2k versión 2.07. *Dyna*, 78(169), 131-139.
- Guélou, E., Barrault, J., Fournier, J., & Tatibouët, J.-M. (2003). Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(1), 1-8.

- Han, J., Zeng, H.-Y., Xu, S., Chen, C.-R., & Liu, X.-J. (2016). Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 527, 72-80.
- Hasib, A., Jaouad, A., Mahrouz, M., & Khouili, M. (2002). HPLC determination of organic acids in Moroccan apricot determinación por HPLC de Ácidos Orgánicos en Albaricoque Marroquí determinación por HPLC de ácidos orgánicos en Albaricoque Marroquí. *CYTA-Journal of Food*, 3(4), 207-211.
- He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 97-109.
- He, Y., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2011). The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(5), 974-980.
- Ibrahim, N., & Aziz, H. A. (2014). Trends on natural organic matter in drinking water sources and its treatment. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 2(3), 94.
- Ijagbemi, C. O., Baek, M.-H., & Kim, D.-S. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, 166(1), 538-546.
- JAFARI, M. H., Bazrafshan, E., YARI, A. R., & Alizadeh, M. (2014). Removal of azo dyes from aqueous solution using Fenton and modified Fenton processes. *Health Scope*, 3(2), 15507.
- Jiang, H., Sun, Y., Feng, J., & Wang, J. (2016). Heterogeneous electro-Fenton oxidation of azo dye methyl orange catalyzed by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Water Science and Technology*, 74(5), 1116-1126.
- Joseph, J. M., Destailats, H., Hung, H.-M., & Hoffmann, M. R. (2000). The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(2), 301-307.
- Kasiri, M., Aleboyeh, H., & Aleboyeh, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 9-15.
- Kipcak, I., & Kalpazan, E. (2017). Synthesis and characterization of al/fe pillared sepiolite for cwpo of methyl orange. *The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics*, 1, 131-138.
- Michel, M. M., Reczek, L., Siwiec, T., & Rudnicki, P. (2018). Treatment of evaporative water from brewer's yeast concentration by Fenton and Fenton-like processes. *Archives of Environmental Protection*, 44(3).
- Mohora, E., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlović, E., & Dalmacija, M. (2012). Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of hazardous materials*, 235, 257-264.
- Molina, C., Zazo, J., Casas, J., & Rodriguez, J. (2010). CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. *Water Science and Technology*, 61(8), 2161-2168.
- Mortazavian, S., Saber, A., & James, D. E. (2019). Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 Textile Dyes in a UV-C/TiO₂ Suspension System: Application of Response Surface Methodology (RSM). *Catalysts*, 9(4), 360.

- Muñoz, H.-J., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M.-Á., & Galeano, L.-A. (2017). Preparation of Al/Fe-pillared clays: effect of the starting mineral. *Materials*, 10(12), 1364.
- Muñoz, H.-J., Vallejo, C., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M.-Á., Ramírez, J.-H., & Galeano, L.-A. (2018). 10 kg scaled-up preparation of Al/Fe-pillared clay CWPO catalysts from concentrated precursors. *Green chemistry*, 20(22), 5196-5208.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*: John Wiley & Sons.
- Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 1-26.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., & Kettrup, A. (2004). Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. *Dyes and pigments*, 60(1), 61-68.
- Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., Silva, M. R. A. d., Villa, R. D., & Oliveira, M. C. d. (2007). Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Química Nova*, 30(2), 400-408.
- Panda, N., Sahoo, H., & Mohapatra, S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 359-365.
- Pillai, I. M. S., Gupta, A. K., & Tiwari, M. K. (2015). Multivariate optimization for electrochemical oxidation of methyl orange: Pathway identification and toxicity analysis. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50(3), 301-310.
- Piña, M. R., Rodríguez, M. A., & Benavides, E. M. (2015). Metodología robusta para superficies de respuestas. *Cultura Científica y Tecnológica*(12).
- Preciado, G. F. (2003). Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN. *Mosaicos Matemáticos*, 11, 17-23.
- Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. d. C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*: McGraw-Hill New York, NY, USA:.
- Punzi, M., Mattiasson, B., & Jonstrup, M. (2012). Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 248, 30-35.
- Ramírez, C., Saldaña, A., Hernández, B., Acero, R., Guerra, R., Garcia-Segura, S., . . . Peralta-Hernández, J. M. (2013). Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 571-579.
- Ramírez, J. H., & Galeano, L. A. (2017). Natural organic matter removal by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). In *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment* (pp. 69-98): Springer.
- Ramírez, J. H., Galeano, L. A., Pinchao, G., Bedoya, R. A., & Hidalgo, A. (2018). Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2429-2441.
- Reemtsma, T. (2009). Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry: Status and needs. *Journal of Chromatography A*, 1216(18), 3687-3701.

- Rosero, M., Latorre, J., Torres, W., & Delgado, L. (2004). Presencia de materia orgánica y subproductos de la desinfección con cloro. Caso sistema de tratamiento de agua para consumo humano, Puerto Mallarino, Cali-Colombia. *Seminario Internacional: Visión Integral en el Mejoramiento de la Calidad del Agua*, 1-10.
- Saldaña-Robles, A., Guerra-Sánchez, R., Maldonado-Rubio, M. I., & Peralta-Hernandez, J. M. (2014). Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 848-857.
- Sanabria, N. R., Molina, R., & Moreno, S. (2009). Effect of ultrasound on the structural and textural properties of Al-Fe pillared clays in a concentrated medium. *Catalysis letters*, 130(3-4), 664.
- Shokri, A. (2017). Removal of acid red 33 from aqueous solution by Fenton and photo Fenton processes. *Journal of Chemical Health Risks*, 7(2).
- Sillanpää, M., Ncibi, M. C., & Matilainen, A. (2018). Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of environmental management*, 208, 56-76.
- Singh, J., Lingamdinne, L. P., Chang, Y.-Y., Yang, J.-K., & Koduru, J. R. (2017). Degradation and mechanism of methyl orange by nanometallic particles under a fenton-like process. *Environmental Engineering Science*, 34(5), 350-356.
- Swietlik, J., & Sikorska, E. (2006). Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 145.
- Tarkwa, J.-B., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., & Oturan, M. A. (2018). Photo-fenton oxidation of Orange G azo dye: Process optimization and mineralization mechanism. *Environmental Chemistry Letters*, 1-7.
- Timofeeva, M., Khankhasaeva, S. T., Talsi, E., Panchenko, V., Golovin, A., Dashinamzhilova, E. T., & Tsybulya, S. (2009). The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 618-627.
- Wakrim, A., Byoud, F., El Ghachtouli, S., Eddine, J. J., Azzi-Martin, L., & Azzi, M. (2018). Discoloration Study of Azo Dye Solution Using the Fenton Process. *European Journal of Engineering Research and Science*, 3(10), 75-80.
- Xing, L., Murshed, M. F., Lo, T., Fabris, R., Chow, C. W., van Leeuwen, J., Wang, D. (2012). Characterization of organic matter in alum treated drinking water using high performance liquid chromatography and resin fractionation. *Chemical engineering journal*, 192, 186-191.
- Xu, H.-Y., Wang, Y., Shi, T.-N., He, X.-L., & Qi, S.-Y. (2018). Process optimization on methyl orange discoloration in Fe₃O₄/RGO-H₂O₂ Fenton-like system. *Water Science and Technology*, 77(12), 2929-2939.
- Youssef, N. A., Shaban, S. A., Ibrahim, F. A., & Mahmoud, A. S. (2016). Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 317-321.
- Zhao, B., Shi, B., Zhang, X., Cao, X., & Zhang, Y. (2011). Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of H-acid in aqueous solution with TiO₂-CeO₂ and Fe/TiO₂-CeO₂ catalysts. *Desalination*, 268(1-3), 55-59.

- Zheng, Q., Yang, X., Deng, W., Le, X. C., & Li, X.-F. (2016). Characterization of natural organic matter in water for optimizing water treatment and minimizing disinfection by-product formation. *J. Environ. Sci*, 42, 1-5.
- Zhou, S., Zhang, C., Hu, X., Wang, Y., Xu, R., Xia, C., Song, Z. (2014). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. *Applied Clay Science*, 95, 275-283.

ANEXOS

ANEXO A. Artículo científico aceptado

CWPO degradation of methyl orange at circumneutral pH: multi-response statistical optimization, main intermediates and by-products

Viviana A. Gómez-Obando¹, Ana-M. García-Mora¹, Jessica S. Basante¹, Arsenio Hidalgo² and Luis-Alejandro Galeano^{1*}

¹ Laboratorio de Catálisis, Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC), Departamento de Química, Universidad de Nariño. Calle 18, carrera 50 Campus Torobajo, 520002 Pasto, Colombia.

² Centro de Estudios y Asesoría en Estadística (CEASE), Departamento de Matemáticas y Estadística, Universidad de Nariño. Calle 18, carrera 50 Campus Torobajo, 520002 Pasto, Colombia.

*** To whom correspondence should be addressed:**

Prof. Luis Alejandro Galeano
alejandrogaleano@udenar.edu.co

Keywords: Methyl orange, Al/Fe-PILC, Response Surface Methodology, statistical optimization, Catalytic Wet Peroxide Oxidation.

Abstract

The catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of the industrial azo-dye methyl orange (MO) activated by an Al/Fe-pillared clay catalyst was optimized by the Response-Surface Methodology (RSM). Three sequential sets of factorial 2^k central composite experiments were required for the full optimization of the process; catalyst loading and stoichiometric dose of hydrogen peroxide were the experimental factors studied through different times of reaction by means of all, Dissolved Organic Carbon (DOC) removal, Total Nitrogen (TN) removal, reacted fraction of hydrogen peroxide and decolourization as experimental responses to be maximized. The resulting single-response RSM optimums were combined in a multi-response Desirability function ruling out the differential effect of adsorption on the catalyst's surface by defining all responses per gram of clay catalyst. Former two statistical sets of experiments (DOE-1 and DOE-2) showed the CWPO degradation of MO to get favored at increasing both catalyst loading and time of reaction (up to 180 min). Afterwards, third final design of experiments (DOE-3) displayed 75 % of DOC removal, 78 % of TN removal, 97 % of reacted H_2O_2 and 95 % of decolourization by using a catalyst loading of 5.0 g/L of Al/Fe-PILC together with just 50 % of the stoichiometric amount of H_2O_2 . The multi-response optimum conditions based on the Desirability function showed excellent fitting explaining at least 99.3 % of the optimal overall responses at 95 % of confidence. A further

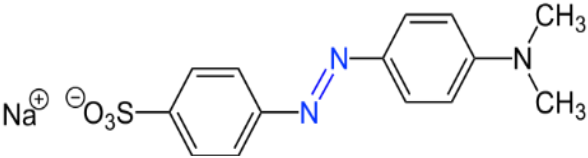
analysis revealed that no one of the non-controllable variables under real conditions of industrial wastewater treatment (covariates): starting total organic carbon (TOC) (2.0 – 20 mg/L), temperature (5.0 – 25 °C) or circumneutral pH (6.0 – 9.0), exhibited statistically significant effect (P -values > 0.05), suggesting the system to be almost insensitive against them within studied range of close to ambient conditions in the tropic. Finally, HPLC/PDA and GC/FID measurements identified phenol, cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione, phenylamine, *N*-methylaniline and *N,N*-dimethylaniline in very low concentrations as main intermediates in the CWPO degradation of MO, which nevertheless disappeared over 90 min of treatment. Meanwhile, 4-aminobenzenesulfonic and oxalic acids were recorded as unique by-products at final time of reaction, but both of them fairly less toxic than the starting azo-dye.

1 Introduction

In recent decades, the high growth of unacceptable levels of polluting substances in water has become a danger to the lives of human beings. One of the main problems presently faced is increasing amounts of natural organic matter (NOM) in surface and groundwater. NOM is a complex mixture of aliphatic and aromatic compounds, characterized by their fluctuating amounts in water and variable molecular and chemical properties (Sillanpää et al., 2018). NOM is the result of vegetable remains, decomposing animals, and soil runoff. NOM is mainly made up of carbon and organic nitrogen with a (C/N) ratio of 15 to 50 in many freshwater systems (Reemtsma, 2009). The average total nitrogen in the Colombian rivers is 65 mg N/L, 43.4 mg N/L of which is organic nitrogen and 21.6 mg N/L ammonia nitrogen (Gutiérrez, 2011). These high nitrogen contents, present mainly in the hydrophobic fraction of NOM (humic and fulvic acids) represent one of the biggest challenges faced through the elimination of natural organic compounds from surface waters.

Given that the NOM structure is quite complex, with a significant contribution of phenols and aromatic amines (Goslan et al., 2017), azo dyes such as methyl orange (MO) (Table 1) can serve as a molecular model allowing to anticipate the behavior of the nitrogenous fraction present in dissolved NOM. The MO, besides containing nitrogen (the azo group $N=N$ and the aromatic amine), also contains sulfur and aromaticity, which gives it an intense coloration, toxicity (mutagenesis and carcinogenesis), high chemical stability and low biodegradability. For this reason, it has been used as a model molecule in several studies for the treatment of residual aqueous effluents (Galeano et al., 2010; Panda et al., 2011; Youssef et al., 2016; Liu et al., 2018).

Table 1. Some physicochemical properties of the azo-dye methyl orange

Characteristic	Methyl orange
Structure	
C.I. ^a name	Methyl orange
C.I. ^a number	13025
Chemical formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Molecular weight (g/mol)	327.34
pK _a	pK _{a1} =3.4; pK _{a2} = 6.1 (de Oliveira et al., 2006)

^a C.I.: Color Index

The NOM removal in the production of potable water is becoming more and more a difficult challenge due to the increasing concentrations of NOM in surface water along the past few decades as well as because of its variable composition. In order to complete such a goal, it is necessary to develop more efficient and versatile treatment technologies.

Advanced Oxidation Technologies (AOTs) are based on the production of hydroxyl radicals (HO[•]) and other Reactive Oxygen Species (ROS) such as the hydroperoxyl radical (HO₂[•]), its conjugate base, the superoxide anion (O₂^{•-}) and organic peroxyradicals (R-OO[•]). These substances almost indistinctly attack all organic molecules present in water (Ormad et al., 2006; He et al., 2016), and can degrade NOM to CO₂ and water, or convert it to more biodegradable compounds such as aldehydes and carboxylic acids. One of the most promising AOTs is the Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO), a heterogeneous Fenton-like process which may use Al/Fe-pillared clays as catalyst, solids exhibiting high chemical stability and activity transforming hydrogen peroxide to the ROS. In the standard Fenton reaction catalyzed by Fe²⁺_(aq.) two hydroxyl radicals (HO[•]) are generated by the homolytic breakdown of the O–O bond in the hydrogen peroxide molecule, but when the reaction is started by Fe³⁺_(aq.) the mechanism is known as the Fenton-like process, where the first step involves the formation of the hydroperoxyl radical (HO₂[•]) alongside with the in-situ regeneration of the ferrous cation. The mechanism of the Fenton-like process has been described in depth elsewhere (Galeano et al., 2014). This process has displayed numerous advantages over the homogeneous Fenton process, including: the absence of sludge at the end of the process, easy separation of the catalyst from the medium with the possibility of reusing it again, and pH ranges close to neutrality. In similar studies conducted using low pH (between 3.0 - 4.0) (Queirós et al., 2015; Liu et al., 2018), higher operational costs of the process were recorded.

Several parameters influence the practical application of the CWPO reaction, such as concentration of the Fe-bearing catalyst, concentration of H_2O_2 (oxidizing agent), pH of reaction, initial concentration of pollutants (for instance, in terms of TOC: Total Organic Carbon and TN: Total Nitrogen), temperature, among others. Taking into account that temperature, pollutant concentration, and pH are variables that could not be controlled when implementing the technology at pilot or real scale, it would be necessary for the previous process optimization to be carried out under variable conditions of the input stream, whereas ensuring economic feasibility. In this sense, the efficiency of TOC removal with the CWPO technology has shown to be strongly influenced by the dose of H_2O_2 and particularly by the relationships between ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$), ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{contaminant}$), and ($\text{Fe}/\text{contaminant}$) (Soon and Hameed, 2011). The finding of such optimal relationships may allow to elucidate the highest efficiency of generation of hydroxyl radicals and other highly oxidizing ROS from the accurate combination of hydrogen peroxide/catalyst/pollutant, minimizing parasitic reactions that consume H_2O_2 (Rueda Márquez et al., 2018).

The response surface methodology can be used to both statistically optimize a process and the prediction of the interaction between the variables thereof, reducing the number of experiments required and therefore the associated time and costs of the optimization process (Bezerra et al., 2008). The RSM has been applied in numerous studies to optimize the treatment of textile dyes in aqueous effluents along the past few years (Azami et al., 2013; Chen et al., 2014; Mousavi and Nazari, 2017). However, in the literature, as long as we know no scientific work has been published related to the application of RSM in the treatment of molecules that simulate the behavior of nitrogen in NOM with Al/Fe-PILC catalysts through the application of the CWPO technology, nor has hydrogen peroxide consumption been used as main experimental factor, governing the overall process efficiency.

Accordingly, this work was devoted to optimize the Al/Fe-PILC catalyzed CWPO degradation of MO by means of the multivariate and multi-response RSM. The effect of the main reaction variables (concentration of catalyst and dose of hydrogen peroxide) on the MO mineralization were determined from the Dissolved Organic Carbon (DOC) and Total Nitrogen (TN) removals, decolourization, and reacted fraction of the added hydrogen peroxide. For such a purpose it has been employed a Central Composite Design (CCD) of experiments, reported as one of the best strategies in statistical process optimization (Arslan-Alaton et al., 2009; Azami et al., 2013; Chen et al., 2014). Finally, the main intermediates and by-products of the CWPO degradation of MO have been identified and quantified by both HPLC/PDA and GC/FID in order to establish if the adopted strategy of treatment do not produce either intermediates or final by-products with levels of toxicity comparable, or even superior, to that of the starting, targeted azo-dye.

2 Experimental section

2.1 Al/Fe-PILC clay catalyst

In order to optimize the main operating parameters of the CWPO in the degradation of MO at lab scale, three statistical designs of the catalytic experiments (DOE) were executed using an Al/Fe-PILC clay catalyst prepared according to an adapted method formerly reported (Galeano et al., 2012). The catalyst was prepared from a Colombian natural bentonite refined by particle size and denoted C2R. It was modified with Al and Fe using an auto-hydrolysis method with metallic aluminum followed by a pillaring procedure elsewhere available (Muñoz et al., 2017; Muñoz et al., 2018) with next final characteristics: nominal Atomic Metal Ratio of iron (AMR_{Fe}) = 5.0 %; Total Metal Concentration (TMC) = 5.73 mol/L; molar (Al^{3+}/Al^0) ratio = 14/86 in the intercalating solution; calcination at 400 °C; final content of incorporated Fe (considered active for this catalytic application) = 0.62 wt. %. The final modified material is henceforth labeled as C2R-PILC. The physicochemical properties of both the starting clay and the final Al/Fe-PILC clay catalyst are summarized in supplementary Table S1.

2.2 Statistical Design of Experiments

Response surface methodology was used to optimize the main operating parameters of the CWPO technology in the degradation of MO. Three sequential designs of experiments (DOE-1, DOE-2 and DOE-3) were formulated and executed. In this work the results obtained in from DOE-3 set of experiments will be more specifically analyzed as it proved to be the one that resulted in the highest (MO/active Fe/ H_2O_2) ratio optimization. DOE-1 consisted of a 2^3 central composite design (2 levels and 3 factors) with 9 central points, 2 axial points (orthogonal and rotatable), with a final multi-response analysis based on the Desirability function. The experimental factors used in the altogether 23 catalytic tests and their chosen experimental ranges were: dose of H_2O_2 [$(H_2O_2)_d$] = 50 – 150 % of the stoichiometric amount required for full mineralization; concentration of Al/Fe-PILC catalyst [C2R-PILC] = 0.34 – 1.21 g/L; and reaction time = 60 – 120 min (which coincided with the time of addition of the hydrogen peroxide dosing on the reacting mixture). In addition, three non-controllable variables were considered: initial pH (recorded but not controlled during the catalytic test), initial TOC concentration and temperature; these variables were simulated using the Montecarlo technique, assuming both normal and Cauchy distributions, according to the data recorded during a preliminary pilot sampling over 113 samples widely distributed in mountain and coast regions of Nariño province, Colombia. The temperature was recorded between 1.0 – 35.0 °C, N distribution (18; 5.67); organic carbon concentration within a range of 0 – 30 mg TOC/L, Normal distribution (15.2; 5); and the pH variable was simulated with a Cauchy distribution: Mode = 7.03, scale= 0.15. The targeted goal of the multi-response optimization was to maximize

following responses at the same time: DOC removal, TN removal, fraction reacted of H₂O₂, and MO decolourization, all expressed in % (Table S2).

Subsequently, the DOE-2 design consisted of a 2² factorial central composite set of experiments alongside 4 central points, 2 axial and rotatable points. 10 catalytic tests were then assessed from 2 experimental factors: (i) [C2R-PILC] = 0.5 – 6.0 g/L and (ii) (H₂O₂)_d = 25 – 100 %. In this case, the reaction time was set constant at 180 min, based on the observation made in DOE-1 set of experiments raising that an increase in the reaction time always led to greater efficiency. For the statistical analysis, it was found useful to express all response variables divided by the mass of catalyst used in each test in order to eliminate the influence of simple pollutant's adsorption on the statistical optimization, which of course is directly related to the amount of catalyst used. The non-controllable variables were randomized within the following, narrower ranges, in comparison with DOE-1 set of experiments: pH = 6.0 – 9.0, starting DOC concentration = 2.0 – 20 mg/L and temperature = 5.0 – 25 °C, then allowing for the statistical analysis to be made in terms of the influence of each factor within such a set of ambient conditions (Table S3).

Table 2. Final statistical design of experiments (DOE-3) used to optimize main operating parameters of the CWPO degradation of MO under close to ambient temperatures and circumneutral pH

Experimental Variables	Units	Level lower (-1)	Level upper (+1)	central	Axial points
(H ₂ O ₂) _d	% Stoichiometric	53.7	71.3	62.5	50 – 75
[C2R-PILC]	g/L	6.5	13.5	10	5 – 15
Reaction time (tr)	180 min				
Covariates					
Starting MO Concentration [MO] _i	DOC (mg C/L)	2.0 – 20		-	-
Temperature of reaction (T _r)	°C	5.0 – 25		-	-
pH	-	6.0 – 9.0		-	-

Finally, the DOE-3 arrange of experiments consisted of a 2² response surface design. 10 experiments were conducted in which the catalyst amount varied within the range 6.50 – 13.5 g/L and the dose of H₂O₂ between 53.7 and 71.3 stoichiometric % (Table 2), in order to establish the

typical curved zone within which the optimal performance can be found. The starting values of non-controllable variables pH, TOC and temperature of input water (covariates) in this set of experiments are displayed at Table 3. Once every range was defined, it was randomized taking into account a normal distribution. The optimization goal was simultaneous maximization of Decolourization (466 nm), TN removal, Reacted hydrogen peroxide and DOC mineralization. The catalytic essays for this final design of experiments were carried out using recycled C2R-PILC catalyst from DOE-2 set of experiments (reused catalyst); to do this so, the catalyst was separated by filtration after conducting every experiment of the previous design and then washed with abundant type-I water under gentle stirring, followed by final drying at 60 °C.

Table 3. Levels of covariates used in third statistical design of experiments (DOE-3) for the CWPO degradation of MO in semi-batch reactor.

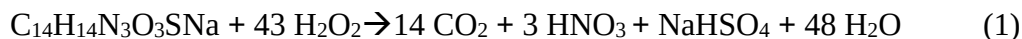
Run	[DOC] _i (mg C/L)	pH _i	Temperature (°C)
1	12.0	7.2	22.6
2	7.60	8.9	12.3
3	10.7	6.7	6.10
4	9.00	7.2	10.0
5	11.5	7.5	15.1
6	14.6	6.7	21.0
7	18.6	7.1	25.6
8	5.80	7.0	17.6
9	14.9	7.0	23.3
10	10.5	6.9	19.2

2.3 Catalytic experiments

The catalytic experiments were carried out in a 1.5 L semibatch (Pyrex®, glass reactor equipped with a jacket for temperature control by recirculating a thermostatic bath) (Figure 1). The reactor had five inputs: (i) to introduce the mechanical stirrer ensuring a homogeneous mixture between the catalyst and the contaminants in the reaction medium; (ii) to enable hydrogen peroxide addition by means of a peristaltic pump feeding the H₂O₂ solution under controlled flow; (iii) pH electrode; (iv) air inlet providing constant bubbling directly through the reaction solution suspension maintaining saturated the liquid phase, and thus avoiding CO₂ accumulation; and (v) periodical sampling of solution during the reaction.

The C2R-PILC catalyst was evaluated in the catalytic oxidation of methyl orange (MO) in a dilute aqueous medium. The tests were carried out at atmospheric pressure (0.76 atm) and different temperatures (Table 2), according to the next procedure: the powdered catalyst was placed in

contact with 500 mL of MO solution in the semi-batch reactor under mechanical stirring (600 rpm). Different concentrations of hydrogen peroxide were tested in order to provide different fractions in comparison with the theoretical dosing necessary for the stoichiometric, full mineralization of the MO content according to equation 1 (Galeano et al., 2010):



The initial pH was adjusted according to the randomized value (Table 2) and the air bubbling was maintained at ~2 L/h. Addition of 100 mL of the H₂O₂ solution prepared in targeted concentration from the commercial reagent (Chemi, 50 % w/w) just started after 30 min (15 min for DOE-1) of stirring and air bubbling of the catalyst suspended in the liquid medium (equilibrium period) at constant flow rate throughout 180 min (60 to 120 min for DOE-1 experiments); samples (25 mL each) were taken along every reaction time. Once finished the addition of hydrogen peroxide the reaction was still recorded by means of an extra period of 30 min (15 min for DOE-1), so that the remaining H₂O₂ may react in greater extent. Hence, the total time of every catalytic test was 240 min (for DOE-2 and DOE-3). Each sample was immediately microfiltered ($\phi = 0.45 \mu\text{m}$, PVDF filters) after being collected and reserved for following analyses: (i) colorimetric (466 nm), (ii) remaining concentration of free peroxide, (iii) Dissolved Organic Carbon (DOC) and (iv) Total Nitrogen (TN); besides, (v) HPLC/PDA, and (vi) GC/FID were further measured in the samples taken from a couple of catalytic experiments developed under the set of optimal conditions released from the multi-response statistical optimization. At the end of each test the catalyst was recovered by vacuum filtration and leached Fe concentration determined through AAS according to Standard Method SM 3030 H.

2.4 Analytical Techniques

2.4.1 Decolourization of methyl orange solutions

To determine the MO concentration at different reaction times, 0.5 mL of phosphate buffer was added to each sample at pH = 7.0 (to avoid bathochromic or hypsochromic shifts). The samples were then measured at $\lambda = 466 \text{ nm}$ in a Shimadzu UV-2600 spectrophotometer in a range of 200 to 700 nm (linear range: 0 – 10 mg MO/L, $r^2 = 0.999$; detection limit = 0.101 mg MO/L; quantification limit = 0.346 mg MO/L). The percentage of MO decolourization was calculated from equation 2, where c_0 and c_t represent MO concentrations at initial and t times of reaction, respectively:

$$\text{Decolourization (\%)} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

2.4.2 Dissolved Organic Carbon (DOC) and Total Nitrogen (TN)

DOC analysis was determined after full removal of particulate solids by filtration ($\phi = 0.45 \mu\text{m}$, PVDF filters). The MO mineralization was monitored with a Shimadzu TOC-L CPH Analyzer according to standard methodology employing potassium acid phthalate (Panreac, 99.95 %), sodium carbonate (Sigma Aldrich, 99 %), sodium bicarbonate (Sigma Aldrich, 99.5 %), and a sodium nitrate (Sigma Aldrich, 99 %) as calibration standards (detection limit = 0.518 mg C/L; quantification limit = 1.121 mg C/L). All the carbon present in the sample was converted to CO_2 at 680 °C through a catalytic furnace and dragged to a nondispersive infrared detector. It does not differentiate carbon from different chemical compounds, but it does differentiate between inorganic and organic carbon, since the former one can be volatilized in advance by acidification of the solution. The DOC (mg C/L) was finally calculated as the difference of total carbon and inorganic carbon contents. Meanwhile, the TN content was converted to NO in the catalytic furnace set to 720 °C and then dragged to a chemiluminescence detector (mg N/L). DOC and TN measurements were both performed from three replicates each using 16 mL samples for both, whose free content of peroxide was previously deactivated by addition of 0.5 mol/L of sodium sulfite (Panreac, 98 %). DOC and TN removals were either defined as shown at equation 3:

$$DOC/TN (\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (3)$$

Where c_0 and c_t represent either DOC or TN concentrations at the beginning of the experiment and after a t time of reaction, respectively.

2.4.3 Iodometric determination of remaining content of free hydrogen peroxide

Throughout each catalytic tests, absorbance of the yellow solution formed by the reaction between the remaining H_2O_2 and potassium iodide at $\lambda = 361 \text{ nm}$ was measured in a Shimadzu UV2600 spectrophotometer (Klassen et al., 1994). For this, 0.2 mL of 0.01 mol/L ammonium molybdate (Merck, 81-83 %) were added on 0.5 mL of sample, along with 0.3 mL of 1.0 mol/L sulfuric acid (Panreac, 98 %) and 2.0 mL of potassium iodide 0.1 mol/L (Carlo Erba, 99.5 %): linear range = 0 – 15.0 mg/L, $r^2 = 0.999$, detection limit 0.01 mg/L; quantification limit = 0.06 mg/L. The reacted fraction of hydrogen peroxide (Eq. 7) was calculated from the total volume of the reaction mixture ($V_{\text{total MO}}$) at the t time, the measured concentration of hydrogen peroxide at each reaction time ($[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ rem}]_t$), the added volume of H_2O_2 ($V_{\text{total add H}_2\text{O}_2}$) and the other parameters indicated in equations 4 to 7.

$$(\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ rem})_t = (V_{\text{total MO}})_t * [\text{H}_2\text{O}_2 \text{ rem}]_t \quad (4)$$

$$(\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ total added})_t = (V \text{ total add}_{\text{H}_2\text{O}_2})_t * [\text{H}_2\text{O}_2]_i \quad (5)$$

$$(\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ reacted})_t = (\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ total added})_t - (\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ rem})_t \quad (6)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ reacted (\%)} = \frac{(\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ reacted})_t}{(\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ total added})_t} * 100 \quad (7)$$

2.5 Efficiency of H₂O₂ consumption and selectivity to mineralization in the CWPO degradation of MO

The selectivity towards mineralization (σ) was defined according to equation 10 by the ratio between experimental consumed DOC (Eq. 8) and theoretical DOC if the MO consumption would fully correspond to mineralization as measured by visible spectroscopy (Eq. 9):

$$\text{Consumed DOC (mg/L)} = [\text{DOC}_i] - [\text{DOC}_f] \quad (8)$$

$$\text{Theoretical DOC (mg/L)} = [\text{DOC}_i]_{\text{MO}} - [\text{DOC}_f]_{\text{MO}} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{\text{Consumed DOC (mg/L)}}{\text{Theoretical DOC (mg/L)}} * 100 \quad (10)$$

Efficiencies of hydrogen peroxide consumption previously defined by (Zazo et al., 2010; Inchaurredo et al., 2012) were adopted in this study (equations 13 and 14), where η is the ratio between DOC and hydrogen peroxide consumed in the final reaction time (Eq. 11), and ε is the amount of DOC consumed per unit mass (g) of hydrogen peroxide fed (Eq. 12).

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ consumed } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = \frac{\text{Stoichiometric H}_2\text{O}_2 \text{ added (g)} * (\text{H}_2\text{O}_2 \text{ reacted})_t (\%)}{\text{Volume of MO added in the reactor (L)}} \quad (11)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ fed } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ added in the reactor (g)}}{\text{MO added in the reactor (L)}} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{\text{Consumed DOC (mg)}}{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ consumed (g)}} \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{\text{Consumed DOC (mg)}}{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ fed (g)}} \quad (14)$$

2.6 Identification and quantification of the main intermediaries and by-products of the CWPO degradation of MO

2.6.1 Chromatographic analysis through HPLC/PDA

The analysis of the aromatic intermediates and short chain carboxylic acids obtained during the MO degradation was carried out in a Shimadzu Prominence HPLC equipment. 3.0 mL of methanol (HPLC/PDA grade, Panreac) were added on 7.0 mL of sample collected from the catalytic test developed under optimal conditions of reaction, then filtered ($\phi = 0.45 \mu\text{m}$, PVDF filters), and

measured. The fractions were separated in a Premier C18 column (5.0 μm x 4.6 mm x 250 mm, Shimadzu) at 30 ° C. Injection volume was 30 μL and flow 0.8 mL/min, using a gradient method (A/B) with methanol (A) and water acidified with phosphoric acid at pH 2.3 (B) as mobile phases (0 - 5 min, 0/100 v/v; 10 min, 10/90 v/v; 15 min, 40/60 v/v; 20 min, 60/40 v/v; and 30 min 70/30 v/v). Following compounds were used to calculate response factors of targeted analytes: methyl orange (Sigma-Aldrich 85 %), 4-aminobenzenesulfonic acid (Sigma-Aldrich, 99 %), Propanedioic acid (Sigma-Aldrich, 99 %), maleic acid (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %), Butanedioic acid (Merck, 99.99 %), ethanoic acid (Panreac, 99.8 %), methanoic acid (Carlo Erba, 85 %), oxalic acid (Alfa Aesar, 99 %), benzenesulfonic acid (Sigma-Aldrich, 98 %), benzene-1,4-diol (Panreac, 99 %), Cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (Fluka, ≥ 99.5 %), phenol (Sigma-Aldrich, 99 %), *p*-nitrophenol (Alfa Aesar, 99 %), and Benzene-1,2-diol (Alfa Aesar, 99 %).

2.6.2 Chromatographic analyses through GC/FID

In order to monitor the volatile intermediates and by-products (mainly, the most concerning aromatic amines), the samples were injected in a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph provided with flame ionization detector (FID) and split injection mode; 5.0 mL of sample were analyzed in this case. Three successive extractions were conducted with 3.0 mL portions of ethyl acetate (Panreac 99.5 %); the sample was concentrated in a Heidolph rotaevaporator at 40 °C up to 2.0 mL, and then measured. Separations were made under a temperature program by using a PTA-5 Fused Silica capillary column (30 m x 0.53 mm x 1.5 μm from SUPELCO). The GC conditions of separation were: Detector and injector temperature: 220 °C, carrier gas He, make up gas N₂ (40 mL/min), oven temperature program: 130 °C to 150 °C under a ramp of 1.0 °C/min, then 150 °C to 180 °C under a ramp of 10 °C/min, and finally 1 min at 180 °C. Following standards were used to calculate response factors: Phenylamine (Mallinckrodt, 99.99 %), *N*-methylaniline (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %), *N,N*-dimethylaniline (Sigma-Aldrich, 99.57 %), *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (Alfa Aesar, 96 %), 3-Dimethylaminophenol (Alfa Aesar, 97 %).

3 Results and Discussion

3.1 Preliminary trials

The results of DOE-1 set of experiments showed as a general trend that with higher concentrations of catalyst and lower doses of H₂O₂, the mineralization of methyl orange (MO) increased. It was then established that the concentration of the clay catalyst exerted the most influencing effect on the application of the CWPO technology, at least within the ranges of reaction and environmental conditions here assessed (Figure S1). Subsequently, the results obtained in the second statistical arrange of experiments DOE-2 (Figure S2) showed that the amount of catalyst should be further

increased and the H₂O₂ dose decreased in order to more closely approach the optimal set of conditions. Thus, a third arrange of experiments DOE-3 was executed implementing such a set of changes defining targeted ranges for the experimental factors. This work presents a more detailed analysis of this last set of experiments and the optimal reaction conditions that were achieved from it. A (H₂O₂/Fe) ratio between 0.56 and 4.70 was employed, along with a higher catalyst concentration (5.0-15 g/L) and a dose of H₂O₂ lower to the stoichiometric (50 - 75 %) according to equation 1, in order to obtain a proper curvature and the optimal point in the multiple-response surface ensuring the highest efficiency for the Al/Fe-PILC catalyzed CWPO degradation of MO in the terms above explained, which enabled both, higher decolourization and mineralization (C and N) as well as the lower cost thanks to the improvement of the reacted fraction of dosed hydrogen peroxide, in other words, yielding the highest possible use of the reagent by the catalytic system.

3.2 Screening of the third statistical arrange of experiments (DOE-3)

The DOE-3 experimental design enabled the efficient estimation of the quadratic effects and the higher order interactions, as well as the determination of the non-linear nature of the response variables in the experimental design (Table S1). The results obtained are summarized in Table 4 and allowed to establish the following:

- (i) Experiment 10 displayed the highest value in all the responses using low levels (Table 4) of both H₂O₂ dose (53.7 %) and catalyst loading (6.5 g/L).
- (ii) In addition, it was observed that the molar ratio H₂O₂/Fe was 2.0; as later shown, the combination of factors used in this experiment was very close to that one finally resulting optimal, which took the highest advantage from both the quantity of active Fe in the C2R-PILC catalyst and the added amount of hydrogen peroxide.
- (iii) In tests 1 and 5, although the levels of catalyst loading and H₂O₂ dose were the same, test 5 displayed higher decolourization than test 1 (around 10 % higher); it could be due to change in temperature (Table 3): test 1 was made at 22.6 °C whereas test 5 at 15.1 °C, which suggests that lower temperature favored decolourization of the azo-dye, in contrast to other studies which have shown increased decolourization as the temperature increases (> 25 °C) (Banković et al., 2012). Moreover, slight differences in [DOC]_i and pH_i would also partially explain this behavior.
- (iv) Experiment 7 showed very low percentage of mineralization of either N or C contents (4.0 – 5.0 %) and a decolourization of 12 %. This trial was performed under greater assessed (H₂O₂/Fe) ratio as well as under a higher dose of H₂O₂ than that used in trial 10. Such a set of low responses and the reacted fraction of peroxide (57 %) could be explained by the presence of parasitic reactions caused by the strong excess of H₂O₂ with respect to the maximum that could be activated by the amount of active iron present. These reactions include: the direct attack of hydrogen peroxide on the molecule, clearly displaying lower oxidation potential than the one exhibited by hydroxyl radicals, depleting oxidizing efficiency; the recombination of the excess of hydroxyl and other oxidizing radicals, especially under low concentrations of the

organic pollutants; and the decomposition of hydrogen peroxide to generate hydroperoxyl radicals promoted by the higher pHs of reaction, exhibiting lower oxidation potential than hydroxyl radicals.

- (v) Trial 8 used the highest amount of catalyst (15 g/L) together with mid-level peroxide dose (62.5 %), which resulted in low mineralization degree (< 30 %) with the lowest ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) molar ratio. Accordingly, it was expected that the degradation increased as the amount of catalyst increased, due to availability of greater concentration of active sites in the reacting mixture. However, too high catalyst loading also showed to cause the $\text{HO}^\bullet$ radicals to be consumed by surface Fe^{2+} sites, thus reducing the rate of degradation (Bokare and Choi, 2014; Arshadi et al., 2016).
- (vi) In Trials 2 and 6, which used the same amount of catalyst (10 g/L) but different doses of H_2O_2 (50 and 75 %), it was observed that the lower the amount of H_2O_2 , the higher the percentage of decolourization and mineralization. This also occurred upon comparison of Trials 7 and 10, where a low level of catalyst loading was used, together with a dose of $\text{H}_2\text{O}_2 = 71.3\%$ or 53.7% , respectively.
- (vii) Trials 1 and 3 employed the same dose of H_2O_2 (62.5 %) and different amounts of catalyst (10 g/L and 5 g/L). Greater decolourization and mineralization was achieved using a larger amount of catalyst, as there is a greater number of active sites available for the reaction to occur. Likewise, for trials 4 and 7, where a dose of 71.3% of H_2O_2 was used along with quantities of [C2R-PILC] that corresponded to the high and low levels (13.5 g/L and 6.5 g/L), better results were obtained using a larger amount of catalyst.

Such summarized results from DOE-3 set of experiments developed in the presence of the used catalyst also suggest good chemical stability and reusability of this type of clay catalyst. It can be clearly observed that catalytic activity of the modified layered material was maintained even after its use in the DOE-2 experiments; also, taking into account that the leached Fe did not exceed concentrations in the order of 0.6 mg/L which are not significant activating homogeneous Fenton on this kind of strongly bio-refractory azo dye pollutants. Meanwhile, long-term use also seems feasible, since the full percentage of Fe leached from the catalyst along all experiments was below 2.5 % respect to the stabilized content by pillaring of the starting aluminosilicate (Table 4). Leaching was therefore negligible, which confirmed the chemical stability of C2R-PILC under the investigated conditions. The CWPO degradation of MO in the presence of Al/Fe-PILCs prepared as in our study can therefore be considered a predominantly heterogeneous catalytic process that does not get significantly interfered by the classical, homogeneous Fenton degradation. Furthermore, stability of the same clay catalyst here used was studied in depth in our previous work (Ramírez et al., 2018), disregarding either significant Fe leaching, pore blocking or loss of structural features through 32 h of CWPO phenol degradation in a continuous flow reactor. A careful overlook on the summarized comparisons made in Table 4 easily allows concluding that a multi-response optimization of this multivariate process was essential in order to elucidate optimal combination of factors ensuring both best molar ratio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{active Fe}$) and the best MO degradation, through the most effective possible use of the consumed hydrogen peroxide.

Table 4. Experimental results from third statistical design of experiments (DOE-3) delivering optimized Al/Fe-PILC activated CWPO degradation of MO in semi-batch reactor.

Run	Factor		Response						
	(H ₂ O ₂)d (% Stoich.)	[C2R- PILC] (g/L)	Mineralization		H ₂ O ₂ react ed (%)	Dec. ^a (%)	(H ₂ O ₂ /Fe) (mmol/mm ol)	[Fe] leached ^b (mg/L)	Fe leache d ^c (%)
			DOC removal (%)	TN remov al (%)					
1	62.5	10.0	53	42	92	54	1.73	0.18	0.30
2	50.0	10.0	47	26	87	57	0.88	0.20	0.32
3	62.5	5.00	31	19	64	23	3.08	0.07	0.22
4	71.3	13.5	30	21	83	31	1.10	1.48	1.77
5	62.5	10.0	52	51	95	65	1.66	0.15	0.24
6	75.0	10.0	9	10	88	34	2.52	0.15	0.24
7	71.3	6.50	5	4	57	12	4.70	0.18	0.46
8	62.5	15.0	24	26	69	24	0.56	2.04	2.19
9	53.7	13.5	24	38	68	20	1.37	1.15	1.38
10	53.7	6.50	89	83	100	97	2.00	0.24	0.59

^a Decolourization (466 nm); ^b Fe leached at final reaction time; ^c Respect to content of active Fe in the clay catalyst = 0.62 wt %.

3.3 Statistical Optimization of the CWPO degradation of MO catalyzed by an Al/Fe-PILC

The statistical analysis was performed in order to determine optimal reaction conditions from DOE-3 arrange of experiments. The RSM yielded a statistical model for each response (Eqs. 16 – 19) as a function of: (A) dose of H₂O₂ and (B) concentration of the C2R-PILC Al/Fe clay catalyst. Note that every response was compulsory to be expressed by unit mass of solid catalyst (Table S4) in order to eliminate effect of adsorption on the statistical optimization; otherwise, expected and obvious trends would be also obtained by using the statistical approach, that is, maximal values of every experimental factor favoring maximal responses:

$$\text{DOC removal (\%/g of Cat.)} = 94.5042 + 0.361588A - 14.3125B - 0.0254068A^2 + 0.228003AB - 0.0609805B^2 \quad (16)$$

$$\text{TN removal (\%/g of Cat.)} = 61.0628 + 0.734066A - 11.0286B - 0.0243782A^2 + 0.184821AB - 0.0709727B^2 \quad (17)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ reacted (\%/g of Cat.)} = 96.0178 - 0.564281A - 8.91772B - 0.00724175A^2 + 0.131061AB - 0.0548777B^2 \quad (18)$$

$$\text{Decolourization (\%/g of Cat.)} = 142.895 - 1.54045A - 12.2652B - 0.0102781A^2 + 0.236282AB - 0.189268B^2 \quad (19)$$

The coefficients of determination (R^2) displayed by the models for each response (individual optimums) decreased in the following order: $R^2_{(\text{Perox. react.})} > R^2_{(\text{DOC removal})} > R^2_{(\text{Dec.})} > R^2_{(\text{TN removal})}$ (Figure S3). The highest level of fitting for the first two exceeding 90 % indicates that the responses satisfactorily correlated with the quadratic models and predict well the consumption of hydrogen peroxide and to a lesser extent the mineralization of DOC and the decolourization in all trials. The good fitting of the statistical models to the experimental results even under increased variability due to the change in the starting covariates (pH, T, and DOC_i) is a quite promising result, since it shows that it properly works within a set of real, ambient conditions, facilitating a larger scale implementation of the CWPO degradation of MO and probably other colored wastewaters from the textile industry.

The identification of most statistically significant factors affecting the CWPO reaction in the MO degradation were made possible through the Pareto chart for each response (Figure S4); figures 4a and 4c demonstrate that the interaction AB (where A: dose of H_2O_2 and B: concentration of [C2R-PILC] clay catalyst) was directly proportional to both the DOC removal and the reacted fraction of hydrogen peroxide; thus, an increase in the AB interaction significantly favored the percentage of MO mineralization, whereas increased the percentage of reacted peroxide. It unequivocally shows the optimal set of conditions realized corresponds to those under which the mineralization of DOC primarily obeyed to the catalytic activation of hydrogen peroxide through the Al/Fe-PILC catalyst (the CWPO process), where the side reactions displayed a negligible or just marginal effect. Meanwhile, the concentration of catalyst (B) was inversely proportional to these response variables within the experimental ranges studied.

In supplementary figure 4b, it can be seen that the AB interaction remained being the most influential on the TN removal; however, in the case of this response no statistical significance of any of the factors or their interactions was observed. It suggests that the kinetics of nitrogen mineralization present in the MO molecule is very different from the one by which the DOC removal takes place. MO can be transformed into NH_4^+ , NO_3^- ions as well as in the most desirable N_2 thanks to the high oxidizing power of the generated radical species. With nitrogen, it is necessary to reach the nitrogen atom in oxidation number (0); likewise, in the case of carbon the mineralization up to CO_2 requires the C oxidation state (4+). Throughout the series of catalytic tests, it was found in some cases that nitrogen mineralization was higher than the carbon mineralization or vice versa; in addition, the intermediary species prevalent in the reaction were not recorded as long as total nitrogen was measured. In this regard, from the application of a photocatalytic processes, it was recently suggested that the attack of $\text{HO}^\bullet$ on the α -carbon atom of the nitrogen group in organic compounds leads to the formation of NH_4^+ through an amide intermediate followed by an additional hydrolysis (Bamba et al., 2017). It was reported that the direct attack of $\text{HO}^\bullet$ on the nitrogen atom can produce NO_3^- , whereas the N_2 is generally produced through the photodegradation of the $-\text{N}=\text{N}-$ bond; apparently, the mineralization of nitrogen

strongly depends on the degree of initial oxidation of this element contained in the pollutant to be degraded (Bamba et al., 2017). In figures S4c – S4d, it was observed that the interaction of main factors AB had a positive standardized effect on the reacted H_2O_2 and MO decolourization, as the combined increase of the mentioned factors also increased the production of highly oxidizing species and favored the speed of the CWPO reaction. It is therefore confirmed that the $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe})$ ratio, directly related to the (AB interaction) is a determining factor in the overall process efficiency.

The single-response surface diagrams in Figure 1 allowed to elucidate the general trends about the effects exerted by each factor on the MO degradation. Figures 1a – 1d show that high percentages of DOC removal, TN removal and decolourization were favored at lower possible values of the factors.

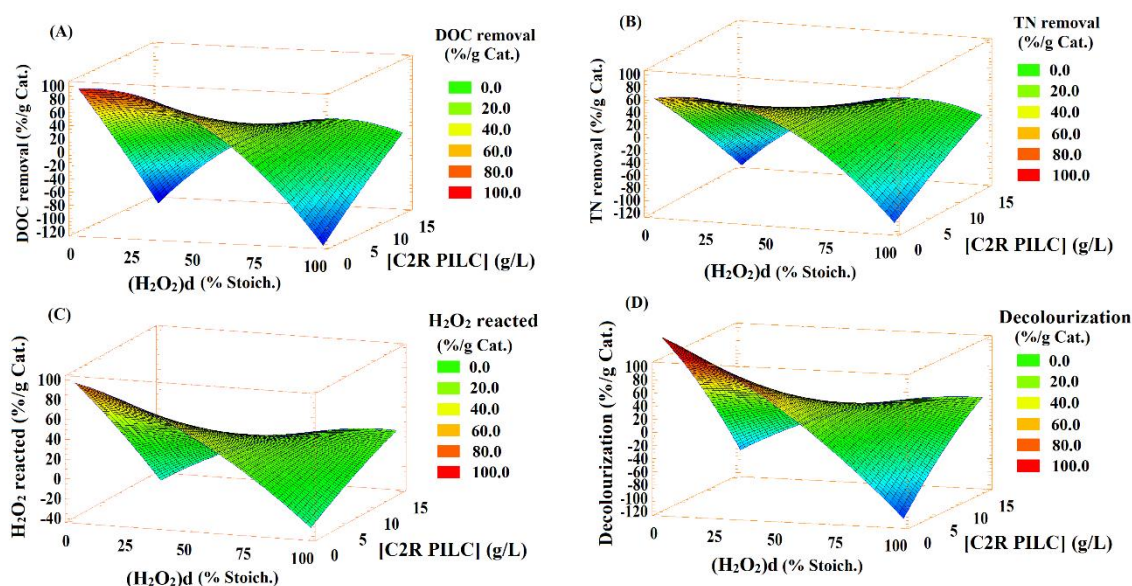


Figure 1. Single-response surfaces: (A) DOC removal, (B) TN removal, (C) H_2O_2 reacted, (D) Decolourization.

The table 5 shows the values of the experimental factors for which the individual optimum of each response was reached and the predicted value for each response as well as the multi-response Desirability function by which the global optimum of the process could be achieved. It is evident that all responses coincided with the lower axial values of factors in the experimental design DOE-3; so it can be raised that the optimal values found within the assessed ranges of the factors in this set of experiments corresponded to the minimum amounts necessary to achieve a significant efficiency in the MO degradation. Moreover, the multi-response Desirability function displayed excellent fitting to individual optimums, predicting 99.32 % of the individual responses; according to Table 5, if just a half of the stoichiometric dose of H_2O_2 is used along with 5.0 g/L of catalyst, it is possible to achieve the higher MO degradation. On the other hand, the table 5 displays both the standard error and the coefficient of variation between the replications of the experiment

carried out under the optimal set of conditions predicted by the statistical analysis. The low values in both cases allow us to infer good reproducibility of the experimental data here recorded.

Table 5. Experimental responses determined under optimal conditions of reaction realized from DOE-3

Response	(H ₂ O ₂)d (% Stoich. dose)	[C2R- PILC] (g cat/L)	Predicted optimal response ^a (%/g Cat.)	Experimental optimal response ^b (%/g Cat.)	SE ^c (%/g Cat.)	CV ^d (%)
DOC removal	50	5.0	33.0	30.2	± 2.6	6.2
TN removal			26.1	32.1	± 1.2	2.6
H ₂ O ₂ reacted			36.5	40.2	± 1.0	1.8
Decolourization			33.2	39.6	± 0.9	1.6
Global Desirability (optimum value)						
0.9932						

^a Optimal values predicted by every statistical model; ^b Average experimental values from two replicates; ^c SE: Standard error at 95 % of confidence; ^d CV: Coefficient of variation.

As said, the fitting of the multi-response Desirability function was excellent, given that this function combined the individual optimum of each response, to yield and overall optimum that represents the best efficiency the CWPO process may exhibit based of the four responses at the same time. In this case, the global optimum practically achieved to replicate the individual optimum values found for each response. In Figure 2, it is observed that maximum Desirability was achieved when the catalyst concentration and H₂O₂ dose decreased, which indicate the set of conditions where the best balance between catalytic sites and oxidizing agent was achieved, promoting higher level of formation of the strongly oxidizing radical species.

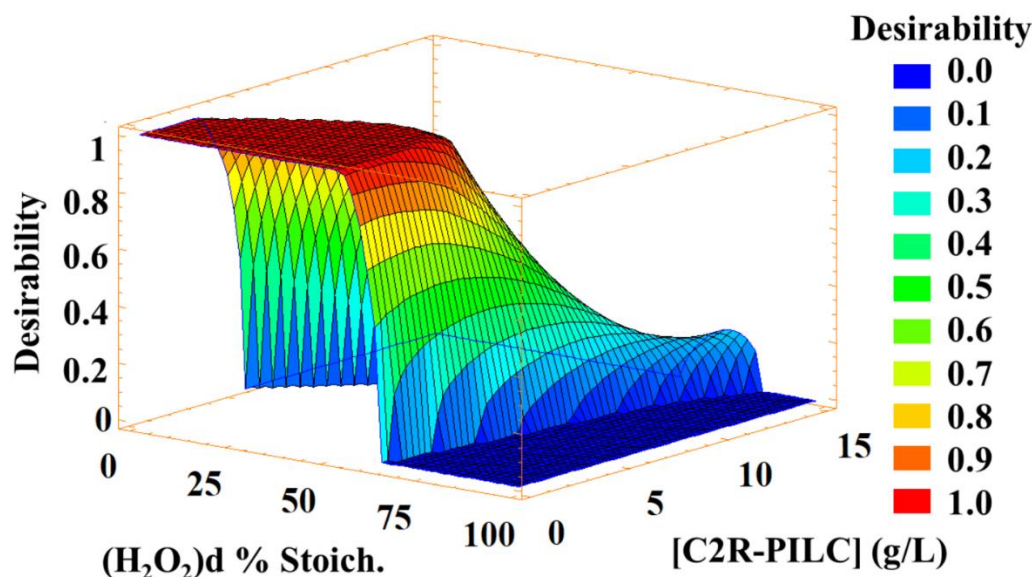


Figure 2. Multi-response surface (Desirability-function). Optimization goal: maximize all DOC removal, TN removal, reacted fraction of H₂O₂ and Decolourization.

In the other hand, according to the p-values > 0.05 neither TOC, pH or T exerted a statistically significant effect on any of the evaluated responses (table 3); it is here remarkable that the range of values studied for these covariates simulated real surface water conditions. Thus, the optimal conditions of reaction here achieved would properly operate at higher scales always that the process works within the ranges of pH, temperature and DOC of the input stream (covariates) yet optimized. Also regarding this issue, it is remarkable that in this study the dosing (against the stoichiometric, theoretical one) instead of the absolute concentration of hydrogen peroxide was optimized, which might allow to tailor in real time the added amount of peroxide on the basis of the input concentration of the contaminant in a continuous flow reactor. It is noteworthy that the overall efficiency of this catalytic process depends on all: catalyst concentration, dose of hydrogen peroxide, but also the input concentration of the contaminant, which is a non-controllable variable in a real application context.

3.4 Efficiency of H₂O₂ consumption and selectivity to mineralization in the CWPO degradation of Methyl Orange

Figure 3 shows the selectivity (σ) to mineralization and the efficiencies of this against the fed hydrogen peroxide (ε) and the truly consumed (η), with respect to the (H₂O₂/Fe) ratios of each experiment in DOE-3 and the one corresponding to the statistical multi-response optimum. When the (H₂O₂/Fe) ratios were 0.56 and 3.08, a close to or even full selectivity to DOC mineralization was achieved, meaning that every intermediate from the methyl orange degradation was also completely mineralized. However, both efficiencies of mineralization respect to the H₂O₂

consumption were rather low, in the case of the lower value, probably the amount of peroxide was insufficient to take advantage on the full amount of active iron present on the catalyst's surface, whereas for the higher one it could be ascribed to an increased effect of parasitic reactions affecting peroxide consumption, decreasing the efficiency (Zazo et al., 2010). In opposite way, it was observed that when using an ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) ratio of 2.0, σ reached 92.7 %, whereas the ε and η efficiencies were similarly very high (98.7 and 98.8 %), indicating not only high selectivity towards DOC mineralization but also a highly efficient consumption of the oxidizing agent towards the targeted goal of reaction. This value is close to the optimal ratio obtained from the multiple-response statistical optimization (2.30), demonstrating the utility of the statistical tool in the optimization of this kind of multivariate processes.

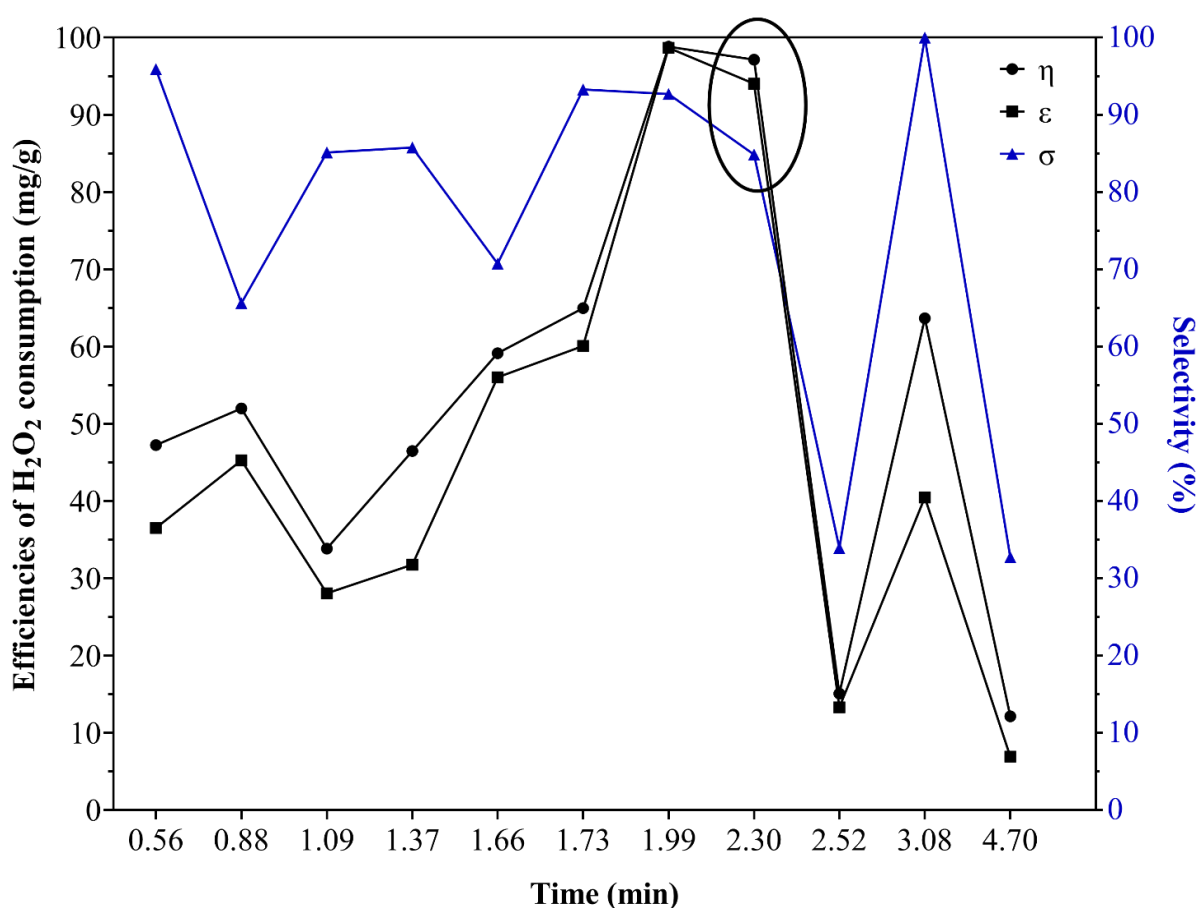


Figure 3. Efficiencies of H_2O_2 consumption (η y ε) and selectivity (σ) to mineralization using different ratios ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$), including the optimal ratio from DOE-3 multi-response optimization (plotted within an ellipse).

3.5 CWPO degradation of methyl orange under optimal conditions of reaction

Two replicates of a catalytic test were carried out under the optimal conditions revealed by DOE-3, in order to verify fitting of the experimental responses with those expected from the Desirability-based multi-response surface. Figure 4 shows that under optimal conditions of reaction 95 % was the maximum decolourization level, together with 75 % of DOC and 78 % of TN were mineralized. In addition, in the presence of just one-half of the stoichiometric dose of hydrogen peroxide the highest efficiency of the process was observed, probably thanks to decreased side reactions scavenging oxidizing radicals. This may indicate, as recently claimed by several authors (Michel et al., 2018; Tarkwa et al., 2018), that there should be an optimal dose of both Fe-catalyst and hydrogen peroxide to achieve the highest conversions, which is being elucidated in this investigation to be $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{\text{active}}) = 0.15$ for the Al/Fe-PILC catalyst. Figure 5 shows that 97 % of H_2O_2 conversion was also achieved after 180 min of reaction, which clearly explains optimal responses for the heterogeneous Fenton degradation of the azo-dye. In other words, it demonstrates a strong correlation between the peroxide consumption and the best catalytic performance in the pollutant's degradation; since the dosing of the oxidizing agent is far below the theoretical value expected for the stoichiometric transformation by the molecular form of H_2O_2 , the only way to explain the accomplished high performance of reaction is involving formation of highly oxidizing species including hydroxyl and hydroperoxyl radicals, but probably also other ROS through the catalytic activation of the oxidizing agent.

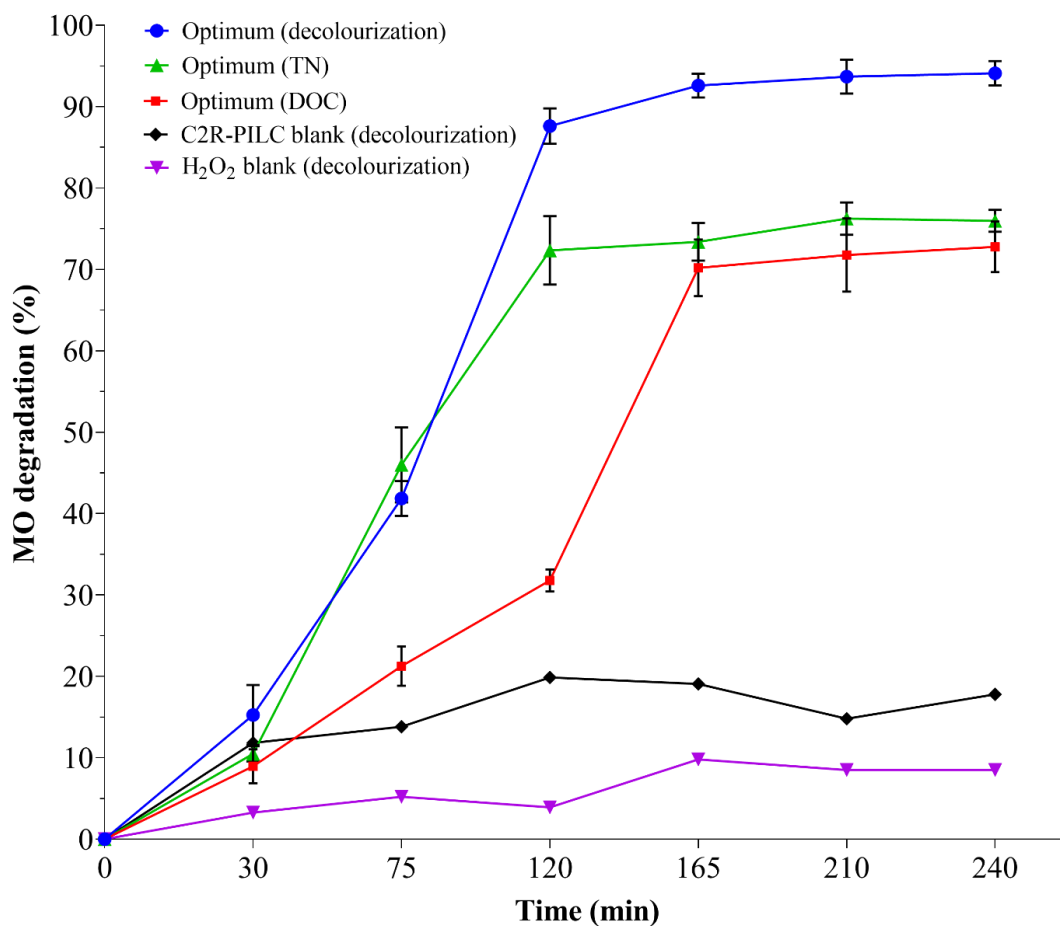


Figure 4. Catalytic behavior in the CWPO degradation of MO activated by an Al/Fe-PILC (C2R-PILC) under optimal conditions of reaction in terms of decolourization, TN and DOC removals: [C2R-PILC] = 5.0 g/L; [MO]_i = 0.028 mmol/L equivalent to [DOC]_i = 10.0 mg/L, [H₂O₂]_{added} = 6.08 mmol/L, V_{added} = 100 mL, H₂O₂ stepwise addition = 0.56 mL/min, pH_i = 7.0 (it was not adjusted during the reaction), T = 25.0 ± 0.1 °C, ambient pressure = 0.76 atm, reaction time = 180 min, tested time = 240 min (included initial 30 min of pre-equilibrium and final 30 min without addition of H₂O₂).

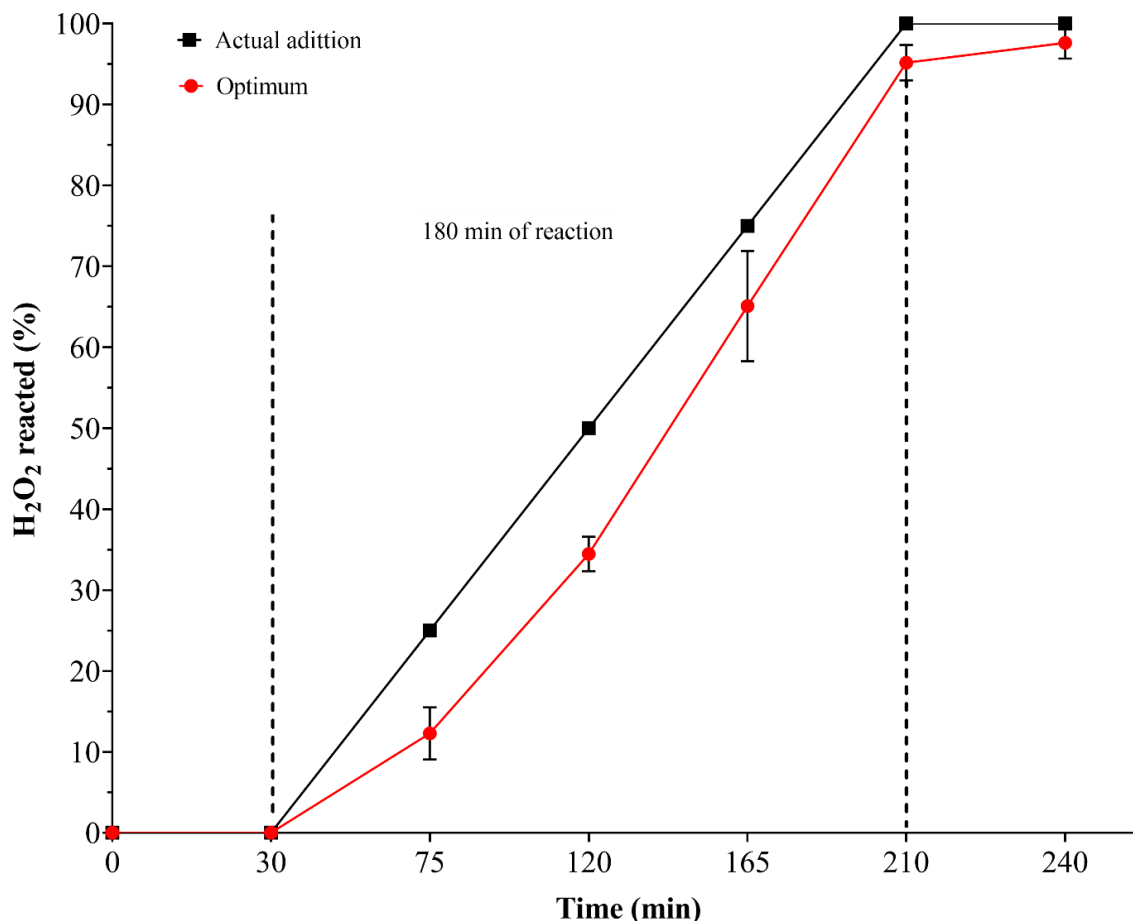


Figure 5. Hydrogen peroxide reacted along the CWPO degradation of MO under optimal conditions. Comparison between actual addition of H_2O_2 and reacted H_2O_2 : $[\text{C2R-PILC}] = 5.0 \text{ g/L}$, $[\text{MO}]_i = 0.028 \text{ mmol/L}$ equivalent TO $[\text{DOC}]_i = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{added}} = 6.08 \text{ mmol/L}$, $V_{\text{added}} = 100 \text{ mL}$; H_2O_2 stepwise addition = 0.56 mL/min ; $\text{pH}_i = 7.0$ (It was not adjusted during the reaction); $T = 25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$; ambient pressure = 0.76 atm , reaction time = 180 min , tested time = 240 min (initial 30 min of pre-equilibrium and final 30 min without addition of H_2O_2).

Since the adsorption blank (C2R-PILC blank) allowed a decolourization not exceeding 20 %, the high catalytic response of C2R-PILC was confirmed, and it can be inferred that so high recorded levels of decolourization and mineralization could not be explained by simple adsorption of the contaminant on the catalyst's surface. Likewise, decolourization just in the presence of the oxidizing agent (H_2O_2 blank) did not exceed 10 %, which indicates as above said that the reaction is preferentially being carried out by the expected mechanism (formation of highly oxidizing radicals) and not as a product of not-activated, direct attack of the hydrogen peroxide on the dye, their intermediates and byproducts.

A comparison of the MO degradation values against those recently reported by the heterogeneous Fenton/CWPO reaction catalyzed by different active solids (namely zeolite, goethite, montmorillonite, activated carbon and nanocomposites (Galeano et al., 2010; Yang et al., 2014; Wang et al., 2015; Liu et al., 2018; Xu et al., 2018) shows that all have been performed under pH

conditions below 4.0, still far of the circumneutral conditions here optimized which are featured by most real industrial wastewaters; besides, although full decolourization has been usually achieved, a maximal mineralization of DOC ranging 55 % - 75 % was reported (Wang et al., 2015; Liu et al., 2018) in the better of the cases comparable to the 75 % here attained under optimal conditions of reaction; moreover, in the study reporting the higher DOC mineralization, around fivefold higher dosing of hydrogen peroxide (268 % the stoichiometric) was used. As long as we know no one has reported evolution of the total nitrogen content. Therefore, the optimal conditions here reported clearly enhance the catalytic efficiency exhibited by the CWPO process by decreasing the dosing of hydrogen peroxide, the only one reagent truly consumed throughout.

3.6 Identification and quantification of the main intermediates and byproducts of the CWPO oxidation of methyl orange

In order to carry out HPLC/PDA and GC/FID recordings of the main reaction intermediaries and by-products, a catalytic test was performed under optimal multi-response conditions but the starting DOC concentration was increased by a factor of around 5 times the one used before for the experimental validation of the statistical multi-response optimum (DOE-3); it was performed this way in order to more safely identify and especially quantify intermediate compounds and reaction byproducts, because when using an initial charge of DOC = 10 mg/L many compounds appeared below the limit of quantification and even no aromatic compounds were identified at all.

Figures 6 and 7 show the evolution of reaction intermediates and byproducts as a function of the carbon and nitrogen contents measured by HPLC/GC. The material balance with respect to the DOC and TN measurements indicate that after 45 minutes of reaction the dissolved carbon was mainly due to the formation of phenol and oxalic acid, and the N content was mostly represented in phenylamine, *N*-methylaniline and *N,N*-dimethylaniline, which have been reported as MO oxidation products when using other AOTs (Pillai et al., 2015; He et al., 2016). From 90 minutes of reaction (120 min of experiment) it was observed that besides the concentrations of phenol and oxalic acid, concentration of sulfanilic acid (4-aminobenzenesulfonic acid) started increasing whereas the concentration of amines began to decrease. Subsequently, as the reaction time further increased, it was observed that the amines completely disappeared and the concentration of phenol decreased until a minimum concentration of 1.11 mg/L (Table S5). These results display the high efficiency of the CWPO process activated by Al/Fe-PILCs in the elimination of refractory and highly dangerous toxic compounds, including the harmful, more highly concerning aromatic amines as intermediates of MO and other azo-dyes. In this sense, it is also remarkable that the CWPO oxidation of the nitrogenous content in the azo-dye more likely led to its mineralization via molecular N₂ evolved instead than the highly polluting nitrogen oxides; this is somehow easy to hypothesize as long as the starting oxidation states in the aromatic amine moiety (3-) and the azo group (1-) should more easily attain the (0) value for the nitrogen than positive values required to stabilize nitrogen oxides.

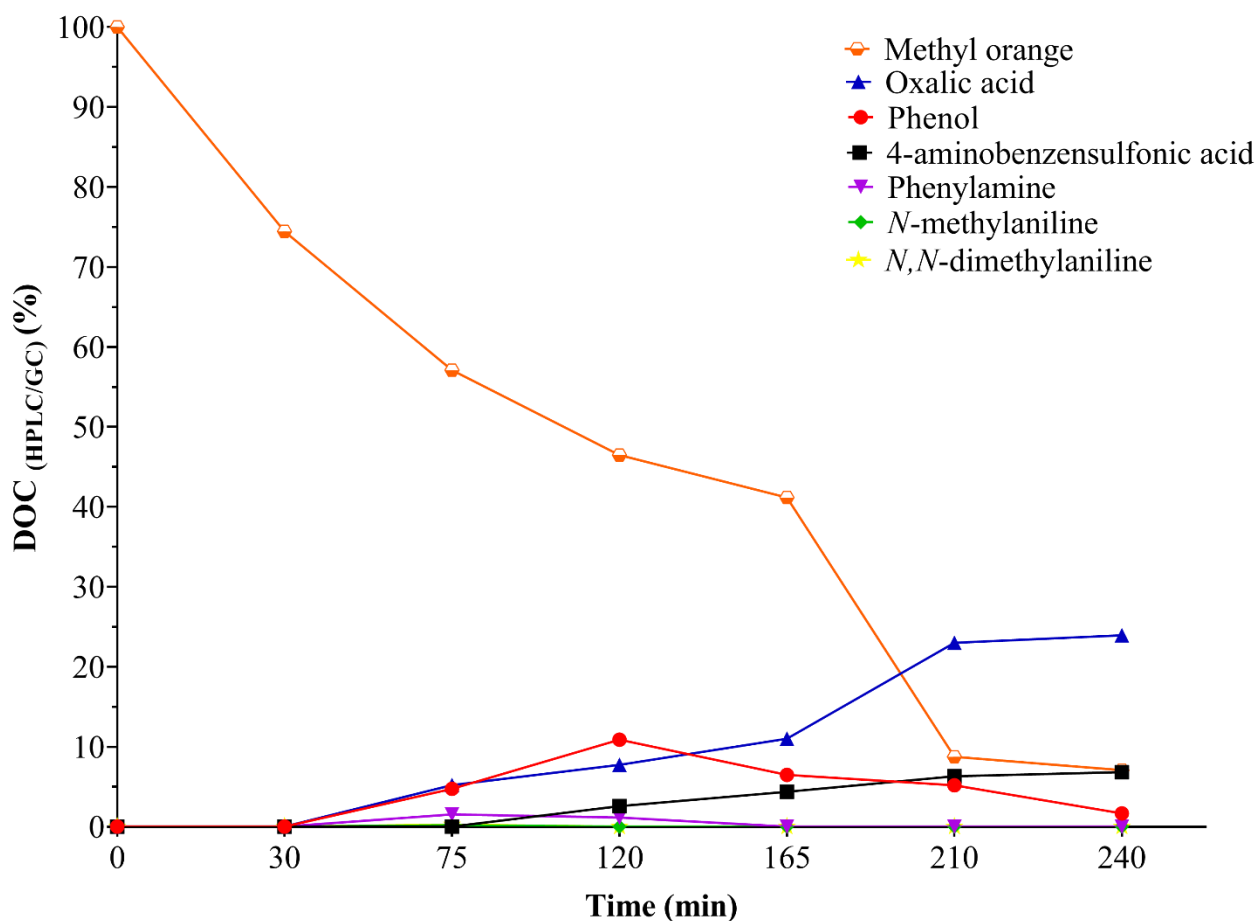


Figure 6. Evolution of intermediates and by-products (measured by HPLC/GC) along the CWPO degradation of MO in terms of dissolved carbon under optimal reaction conditions: $[MO]_i = 0.147$ mmol/L equivalent to $[DOC]_i = 51.3$ mg/L, $[C2R-PILC] = 5.0$ g/L, $pH_i = 7.0$ (it was not adjusted during the reaction); $T = 25.0 \pm 0.1$ °C; ambient pressure = 0.76 atm; $[H_2O_2]_{added} = 31.18$ mmol/L, $V_{added} = 100$ mL H_2O_2 ; stepwise addition = 0.56 mL/min.

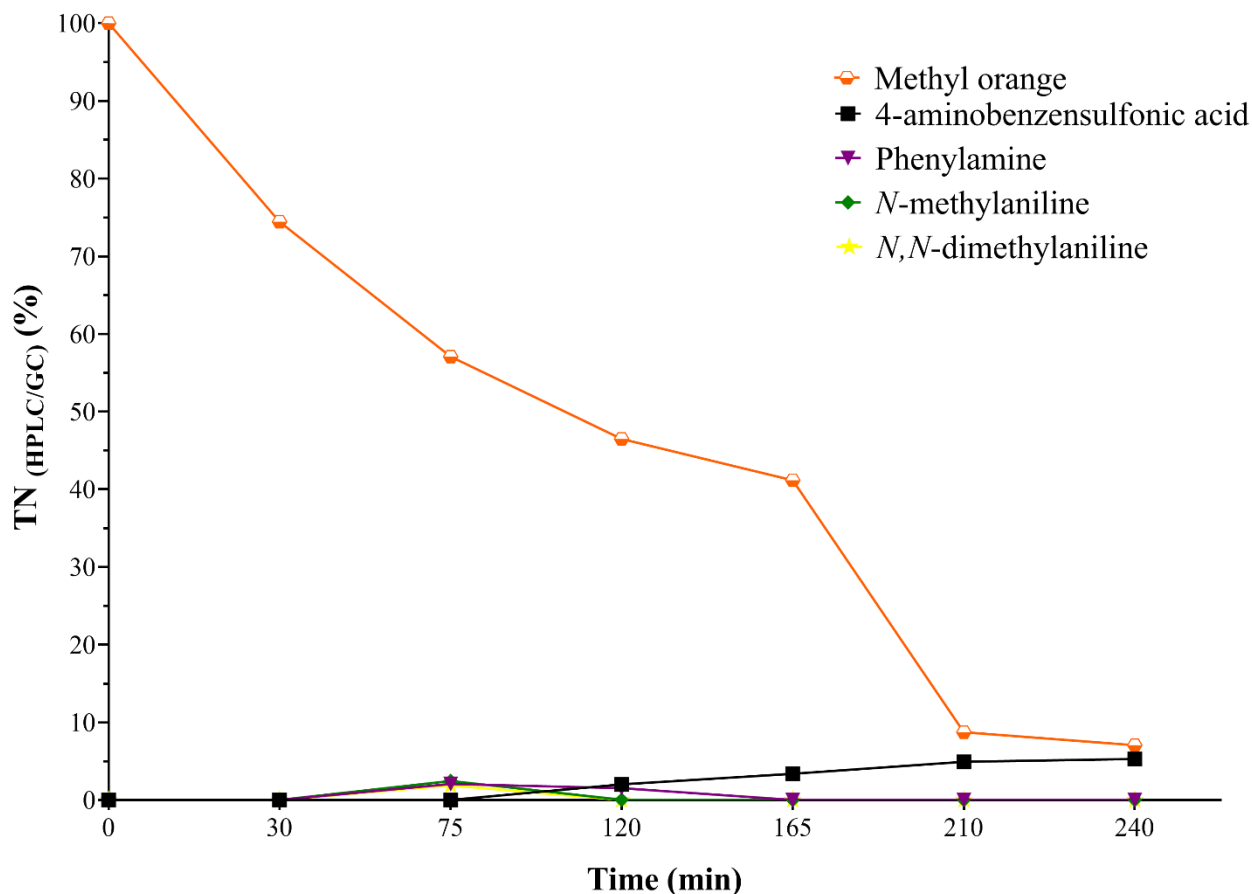


Figure 7. Evolution of intermediates and by-products (measured by HPLC/GC) along the CWPO degradation in terms of total dissolved nitrogen under optimal reaction conditions $[\text{MO}]_i = 0.147 \text{ mmol/L}$ equivalent to $[\text{TN}]_i = 10.99 \text{ mg/L}$, $[\text{C2R-PILC}] = 5.0 \text{ g/L}$, $\text{pH}_i = 7.0$ (It was not adjusted during the reaction); $T = 25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$; ambient pressure = 0.76 atm , $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{added}} = 31.18 \text{ mmol/L}$, $V_{\text{added}} = 100 \text{ mL H}_2\text{O}_2$; stepwise addition = 0.56 mL/min .

Regarding the oxidation pathway of the MO degradation (Figure 8), it can be inferred that it was carried out in a sequential process that passes through the formation of several intermediates until the production of short chain carboxylic acids, mainly oxalic acid, and 4-aminobenzenesulfonic acid which showed to be the only couple of side products truly being accumulated at the final time of reaction, at least within the 180 min here recorded. The MO molecules were probably coordinately adsorbed on the Fe sites in the catalyst's surface by means of σ -type interactions (by using any of the free pairs bearing from the MO molecule) or even π -type from the double bond of the azo group (Banković et al., 2012). The direct attack of different ROS, mainly the radical $\text{HO}^\bullet$, initially led to the degradation of MO by splitting the azo bond ($-\text{N}=\text{N}-$), followed by an electrophilic attack on the azo-dye leading to the hydroxylation of the benzene ring forming phenol; it in turn might follow different paths leading to benzene-1,4-diol, not identified probably because of its rapid oxidation to cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (de Oliveira et al., 2006). Aromatic

amines (Phenylamine, *N*-methylaniline and *N,N*-dimethylaniline) are then formed at early times of reaction but rapidly vanish; finally, short-chain carboxylic acids, mainly oxalic acid and 4-aminobenzenesulfonic acid were generated as final byproducts together with carbon dioxide, molecular nitrogen and water as mineralization products.

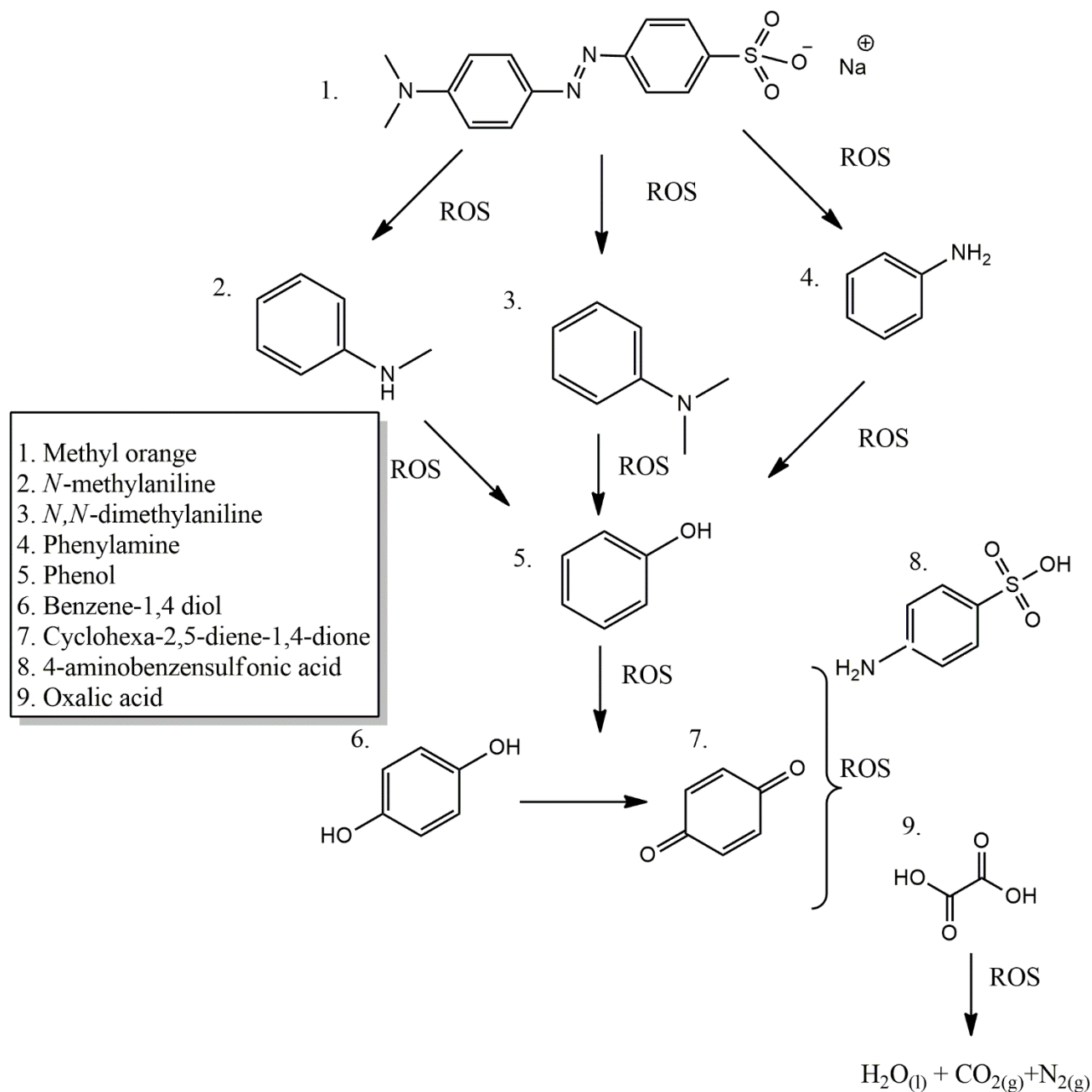


Figure 8. Proposed pathway for the CWPO degradation of MO in the presence of Al/Fe-PILC clay catalyst.

4. Conclusions

In this work it was achieved the statistical optimization of the CWPO degradation of methyl orange taking into account the most influential factors governing this heterogeneous Fenton-like advanced oxidation process (catalyst loading and H₂O₂ dosing), activated by an Al/Fe-PILC clay catalyst. A multi-response approach allowed determining the optimal conditions of said experimental factors simultaneously maximizing the degradation of the contaminant in terms of color elimination, DOC and TN mineralization, through the highest possible utilization of H₂O₂ (maximum fraction of reacted peroxide). It successfully elucidated that the maximal efficiency of dissolved carbon mineralization per unit mass of the oxidizing agent was attained at pretty low dosing of H₂O₂; indeed, just around half of the amount predicted by the stoichiometric equation for the full oxidation of the starting azo-dye by molecular hydrogen peroxide was enough to achieve it. Besides, it was accomplished within a set of close to ambient conditions of pH (circumneutral), temperature and starting concentration of DOC, narrowly resembling real conditions of polluted surface waters, making cheaper and then more feasible the application of this technological solution in real-scale recovery of polluted water streams.

The most abundant reaction by-products of the azo-dye were the fairly less toxic oxalic and sulfanilic acids. Moreover, main intermediates including the most concerning, harmful aromatic amines, fully disappeared over 90 min of reaction. It unequivocally demonstrated that the CWPO degradation of MO does not produce organic compounds of higher toxicity than the starting dye. Finally, the process under optimal conditions of reaction showed comparable mineralization of the nitrogenous content respect to the DOC removal, seemingly related with formation of strongly inert molecular nitrogen.

Acknowledgements

Financial support from the CTeI Fund of the SGR Colombia (BPIN: 2014000100020) is gratefully appreciated. VGO also thanks the Young Researcher's Scholarship granted by Departamento de Nariño and managed by CEIBA Foundation (Formation of High Level Human Talent- call 2015).

5. References

- Arshadi, M., Abdolmaleki, M., Mousavinia, F., Khalafi-Nezhad, A., Firouzabadi, H., and Gil, A. (2016). Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* 112, 113-121.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., and Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202(2-3), 142-153.

- Azami, M., Bahram, M., and Nouri, S. (2013). Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, Methyl Red, from waste water using Fenton reaction. *Current Chemistry Letters* 2(2), 57-68.
- Bamba, D., Coulibaly, M., and Robert, D. (2017). Nitrogen-containing organic compounds: Origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO₂. *Science of The Total Environment* 580, 1489-1504.
- Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Mojović, Z., Jović-Jovičić, N., Žunić, M., Dondur, V., et al. (2012). Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science* 58, 73-78.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., and Escaleira, L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76(5), 965-977. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- Bokare, A.D., and Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials* 275, 121-135.
- Chen, K., Wang, G.-H., Li, W.-B., Wan, D., Hu, Q., and Lu, L.-L. (2014). Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chinese Chemical Letters* 25(11), 1455-1460. doi: 10.1016/j.ccllet.2014.06.014.
- de Oliveira, H.P., Oliveira, E.G.L., and de Melo, C.P. (2006). Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 303(2), 444-449. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.019>.
- Galeano, L.-A., Vicente, M.Á., and Gil, A. (2014). Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). *Catalysis Reviews* 56(3), 239-287. doi: 10.1080/01614940.2014.904182.
- Galeano, L.A., Bravo, P.F., Luna, C.D., Vicente, M.Á., and Gil, A. (2012). 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 527-535. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.004.
- Galeano, L.A., Gil, A., and Vicente, M.A. (2010). 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 100(1-2), 271-281. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.003.
- Goslan, E.H., Seigle, C., Purcell, D., Henderson, R., Parsons, S.A., Jefferson, B., et al. (2017). Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. *Chemosphere* 170, 1-9.
- Gutiérrez, J.V.R. (2011). Evaluación de la materia orgánica en el río frío soportada en el qual2k versión 2.07. *Dyna* 78(169), 131-139.
- He, J., Yang, X., Men, B., and Wang, D.J.J.o.E.S. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences* 39, 97-109.
- Inchaurredo, N., Cechini, J., Font, J., and Haure, P. (2012). Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 641-648.
- Klassen, N.V., Marchington, D., and McGowan, H.C.E. (1994). H₂O₂ Determination by the I₃-Method and by KMnO₄ Titration. *Analytical Chemistry* 66(18), 2921-2925.

- Liu, J., Peng, G., Jing, X., and Yi, Z. (2018). Treatment of methyl orange by the catalytic wet peroxide oxidation process in batch and continuous fixed bed reactors using Fe-impregnated 13X as catalyst. *Water Science and Technology* 78(3-4), 936-946.
- Michel, M.M., Reczek, L., Siwiec, T., and Rudnicki, P. (2018). Treatment of evaporative water from brewer's yeast concentration by Fenton and Fenton-like processes. *Archives of Environmental Protection* 44(3), 11-18.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., and Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* 139, 118-131.
- Mousavi, S.A., and Nazari, S.J.P.J.o.E.S. (2017). Applying Response Surface Methodology to Optimize the Fenton Oxidation Process in the Removal of Reactive Red 2. *Polish Journal of Environmental Studies* 26(2), 765-772.
- Muñoz, H.-J., Vallejo, C., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M.-Á., Ramírez, J.-H., et al. (2018). 10 kg scaled-up preparation of Al/Fe-pillared clay CWPO catalysts from concentrated precursors. *Green Chemistry* 20(22), 5196-5208.
- Muñoz, H.J., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M.A., and Galeano, L.A. (2017). Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. *Materials (Basel)* 10(12).
- Ormad, M.P., Mosteo, R., Ibarz, C., and Ovelleiro, J.L. (2006). Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 66(1-2), 58-63.
- Panda, N., Sahoo, H., and Mohapatra, S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials* 185(1), 359-365.
- Pillai, I.M.S., Gupta, A.K., and Tiwari, M.K. (2015). Multivariate optimization for electrochemical oxidation of methyl orange: pathway identification and toxicity analysis. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 50(3), 301-310.
- Queirós, S., Morais, V., Rodrigues, C.S.D., Maldonado-Hódar, F.J., and Madeira, L.M. (2015). Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. *Separation and Purification Technology* 141, 235-245.
- Ramírez, J.H., Galeano, L.A., Pinchao, G., Bedoya, R.A., and Hidalgo, A. (2018). Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(2), 2429-2441.
- Reemtsma, T. (2009). Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry: Status and needs. *Journal of Chromatography A* 1216(18), 3687-3701.
- Rueda Márquez, J., Levchuk, I., and Sillanpää, M.J.C. (2018). Application of Catalytic Wet Peroxide Oxidation for Industrial and Urban Wastewater Treatment: A Review. *Catalysts* 8(12), 673 - 681.
- Sillanpää, M., Ncibi, M.C., and Matilainen, A. (2018). Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management* 208, 56-76.
- Soon, A.N., and Hameed, B.H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269(1-3), 1-16.

- Tarkwa, J.-B., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., and Oturan, M.A. (2019). Photo-fenton oxidation of Orange G azo dye: Process optimization and mineralization mechanism. *Environmental Chemistry Letters* 17, 473-479.
- Wang, Y., Gao, Y., Chen, L., and Zhang, H. (2015). Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today* 252, 107-112.
- Xu, H.-Y., Wang, Y., Shi, T.-N., He, X.-L., and Qi, S.-Y. (2018). Process optimization on methyl orange discoloration in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}-\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton-like system. *Water Science and Technology* 77(12), 2929-2939.
- Yang, C., Wang, D., and Tang, Q. (2014). The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton-like process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(5), 2584-2589.
- Youssef, N.A., Shaban, S.A., Ibrahim, F.A., and Mahmoud, A.S. (2016). Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum* 25(3), 317-321.
- Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A., and Rodriguez, J.J. (2010). Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(2), 866-870.

ANEXO B. Seguimiento espectrofotométrico de la decolorización de naranja de metilo

Uno de los parámetros de respuesta que se emplean para analizar las muestras tomadas en los ensayos catalíticos es el seguimiento de la decoloración del naranja de metilo (NM) por UV-vis. Para este propósito es necesario realizar la curva de calibración de naranja de metilo a diferentes concentraciones (Figura 1), teniendo en cuenta que la longitud de onda de máxima absorción de esta molécula, la cual depende en gran medida del pH.

Elaboración de la curva de calibración para los ensayos a idénticas condiciones de reacción.

La curva de calibración se realiza con un patrón de NM de 100 mg/L, se realizan las diluciones correspondientes para preparar soluciones de NM de concentraciones de 2,0-10 mg/L y se ajustan a pH 3,4. Una vez preparadas se filtran con filtros 0,45 μm y se mide la absorbancia. La medida de absorbancia se realizó en el espectrofotómetro UV-vis 2600 marca Shimadzu.

Características de linealidad del método

Para el cálculo del límite de detección (LD) y cuantificación (LQ) se empleó el método señal ruido, donde se midió la respuesta de 10 blancos analíticos independientes, de los cuales se dedujo la media Y_B y la desviación estándar σ_B . De acuerdo a la IUPAC, el límite de detección es: $Y_{LD} = Y_B + 3 \sigma_B$. El límite de cuantificación del método se determinó siguiendo el mismo procedimiento que el usado para el LD pero finalmente en las expresiones respectivas el factor 3 se substituyó por 10.

Curvas de calibración.

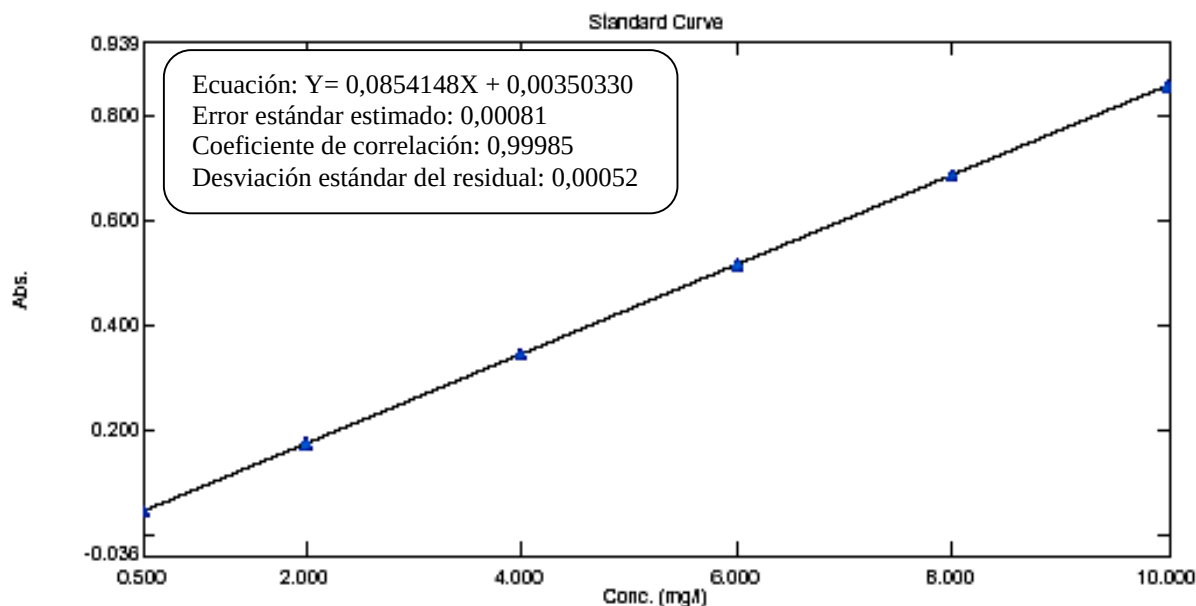


Figura 1. Curva de calibración de NM pH 3,4, $\lambda_{\text{máx}} = 466 \text{ nm}$, Intervalo lineal 0-10 mg/L, $R^2: 0,999$, LD= 0,602 mg/L y LQ= 0,346 mg/L. Software UVProbe 2.51. Fuente: Esta investigación.

Elaboración de las curvas de calibración para realizar ensayos de optimización.

Para realizar el seguimiento colorimétrico a los ensayos de optimización donde el pH del NM está entre 6 y 9, se realizó una curva de calibración a pH= 7,0, donde durante la dilución de 1:10 se adiciona 0,5 mL de buffer fosfato pH=7,0 para que todas las mediciones estén dentro de la curva, ya que este permite mantener estable el pH de una disolución frente a la adición de cantidades relativamente pequeñas de ácidos o bases fuertes.

Preparación de buffer fosfato:

- Pesar 8,342 g de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) y 6,741 g de fosfato dipotásico, previamente secados a 110 °C durante 2 horas.
- Disolver las sales en 100 mL de agua tipo I, para preparar 100 mL de tampón 1 mol/L.

Curvas de Calibración:

La curva de calibración se realiza con un patrón de NM de 100 mg/L, se realizan las diluciones correspondientes para preparar soluciones de NM de concentraciones de 2,0-10 mg/L y se ajusta el pH a 7,0. Una vez preparadas se filtran y se mide la absorbancia. La medida de absorbancia se realizó en el espectrofotómetro UV-vis 2600 marca Shimadzu.

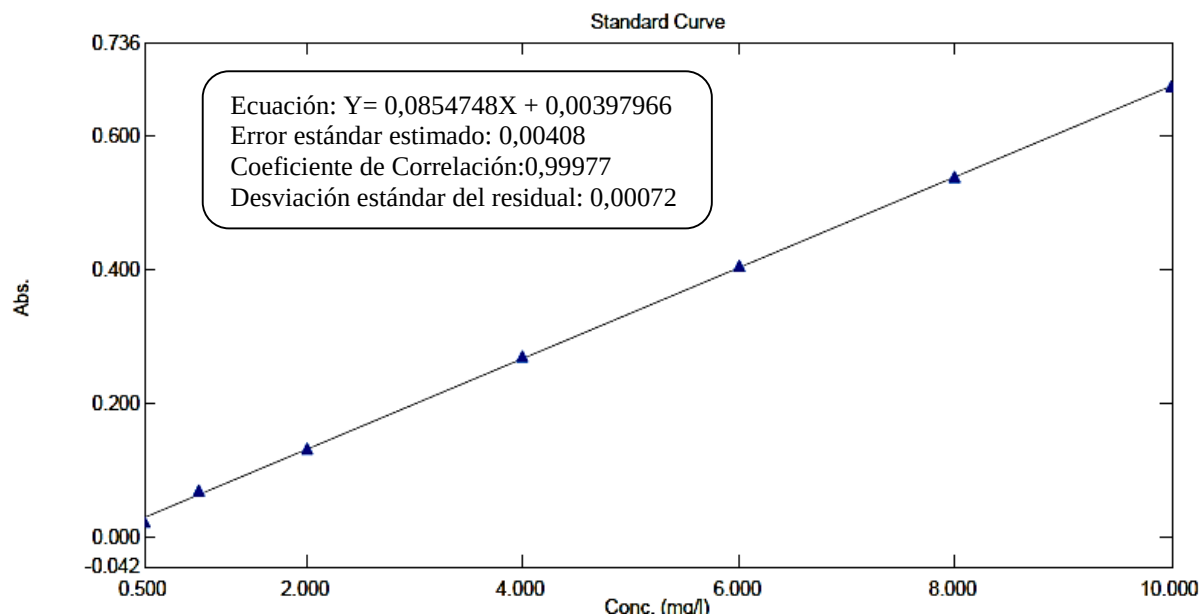


Figura 2. Curva de calibración de NM a pH=7,0; $\lambda_{\text{máx}}$ = 466 nm, Intervalo lineal 0-10 mg/L, R^2 : 0,99977, LD= 0,101 mg/L y LQ= 0,346 mg/L. Software UVProbe 2.51. Fuente: Esta investigación.

ANEXO C. Determinación de H₂O₂ remanente en la reacción PCFH mediante el método yodométrico

Fundamento Teórico

El peróxido de hidrógeno reacciona con el yoduro de potasio en solución acida poniendo yodo en libertad (Ecuación1).



En solución ácida la reacción es más rápida que en solución neutra, pero la presencia de pequeñas cantidades de molibdato de amonio acelera la reacción en forma notable (Nogueira et al., 2007).

Tabla 1. Materiales y reactivos

MATERIALES	REACTIVOS
• Tubos de ensayo • Pipetas graduadas • Matraces aforados 50 mL y 100 mL • Agitador	• Ácido sulfúrico (Panreac al 98%) (1 M) • Molibdato de amonio tetrahidratado (0,01 M) • Yoduro de potasio (Carlo Erba) (0,1 M)

Procedimiento

Preparación de reactivos

- Pesar 0,6180 g de molibdato de amonio, disolver con agua tipo II o destilada y llevar a balón aforado de 50 mL para obtener una concentración de 0,01 M.
- Pesar 1,6680 g de KI, disolver con agua tipo II o destilada y llevar a balón aforado de 100 mL.
- Tomar un volumen de 10 mL de H₂SO₄ al 98% (p/p) y llevar a balón aforado de 100 mL.

Proceso con la muestra a medir en el Espectrofotómetro UV-vis.

- En un tubo de ensayo se añaden 0,5 mL de muestra de peróxido de hidrógeno.
- Se agrega 0,2 mL de molibdato de amonio 0,01 M, que actúa como catalizador y estabilizador de la reacción.
- Se adicionan 0,3 mL de solución de H₂SO₄
- Se adiciona 2,0 mL de solución de yoduro de potasio 0,1 M y 7,0 mL de agua.

La solución resultante se deja reposar por 10 minutos aproximadamente para que se desarrolle el color, por último, se mide la absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}=361$ nm en espectrofotómetro UV-VIS 2600 marca Shimadzu.

Elaboración de recta de calibración

Se prepara una solución patrón de 100 mg/L de H_2O_2 (Chemí al 50% de pureza). Para esto, se realiza una titulación volumétrica con KMnO_4 0,1 N (previamente estandarizada frente $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en medio ligeramente ácido. Posteriormente, se realizan diluciones de 0 a 15 mg/L y se sigue el procedimiento (método yodométrico) descrito anteriormente.

Características de linealidad del método

Para el cálculo del límite de detección (LD) y cuantificación (LQ) se utiliza el método señal ruido, donde se debe medir la respuesta de al menos 10 blancos analíticos independientes, de los que se deduce la media Y_B y la desviación estándar σ_B . De acuerdo a la IUPAC, el límite de detección es: $Y_{LD} = Y_B + 3 \sigma_B$. El límite de cuantificación del método se determina siguiendo el mismo procedimiento que el usado para el LD pero finalmente en las expresiones respectivas el factor 3 se sustituye por 10.

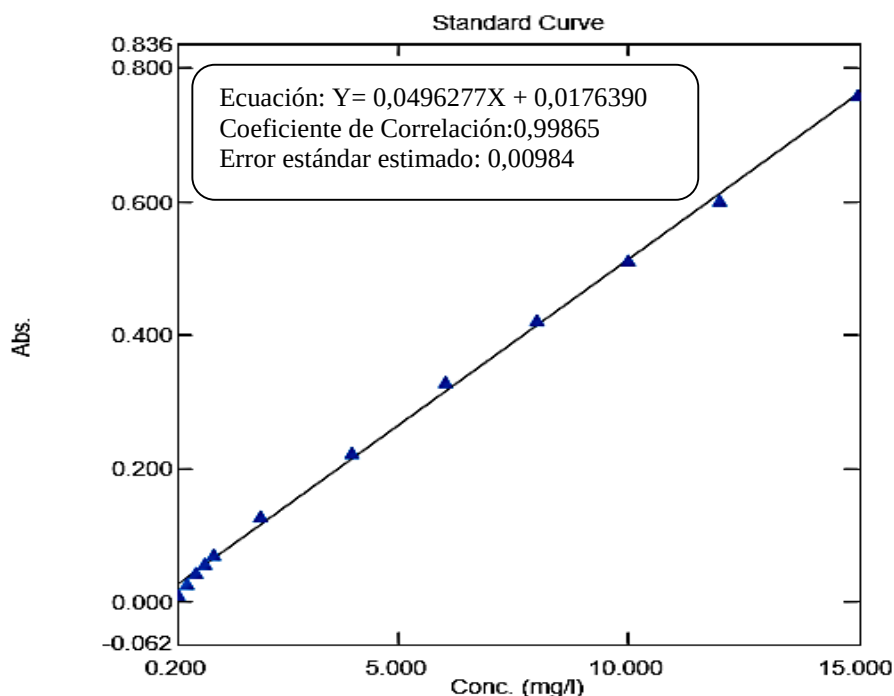


Figura 1. Curva de calibración de H_2O_2 empleando el método yodométrico: patrón de peróxido de hidrógeno (Chemí al 50% de pureza), Intervalo lineal 0-15 mg/L, R^2 : 0,99865, LD =0,0140 mg/L y LQ =0,0620 mg/L. Software UVProbe 2.51. Fuente: Esta investigación.

Finalmente, el buen funcionamiento y la calidad de las medidas de H₂O₂ se evalúan mediante el uso de la recta de calibrado (Figura 1.) expresada así:

$$[\text{H}_2\text{O}_2(\text{mgL})^{-1}] = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0176390}{0,0496277}$$

ANEXO D. Determinación de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT)

Funcionamiento del equipo TOC- CPH Analyzer- SHIMADZU

El equipo utilizado fue un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-L equipado con Detector Infrarrojo No Dispersivo (DNIR). El inyector automático del equipo está dotado con una válvula de 8 puertos. La muestra se introduce en el tubo de combustión de Carbono Total (TC), que se llena con un catalizador de platino (recomendado para concentraciones mayores a 0,5 mg/L de C) y es calentado a 680°C. La muestra se quema en el tubo de combustión y, consecuentemente, el carbono total en la muestra se convierte en dióxido de carbono. El gas portador, que fluye con un caudal de 150mL/min por el tubo de combustión, contiene los productos de la combustión de la muestra a un deshumidificador electrónico, donde se enfría y deshidrata el gas. Después el gas pasa a través de un filtro para eliminar el cloro y otros halógenos. Finalmente, el gas con los productos de la combustión llega a la célula de un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR), donde se detecta la cantidad de dióxido de carbono. El NDIR envía los resultados como una señal análoga de detección que forma un pico; el área del pico resultante de la medición es proporcional a la concentración de TC de la muestra es la cual es medida por el software TOC-L.

Para el análisis del Carbono Inorgánico Total (CIT) se dispone de un reactor independiente donde la muestra es inyectada en una cámara que contiene ácido fosfórico al 20%p/v (Panreac 85%), de este modo el carbonato y el bicarbonato son liberados como CO₂ y el gas es desalojado de la cámara por el mismo gas transportador empleado en la medida de TC y llevado hacia el mismo detector de infrarrojo para analizar la concentración de CO₂. El detector genera una señal y el área del pico resultante de la medición es proporcional a la concentración de TIC de la muestra.

Finalmente, para el análisis de Nitrógeno Total (NT) se inyecta la muestra en un horno a alta temperatura, con una combustión catalítica a 850°C. Un proceso de pirolisis oxidativa es lo que produce la conversión del nitrógeno químicamente ligado en óxido nítrico (NO). En el detector el NO reacciona para formar dióxido de nitrógeno meta-estable y genera la señal conforme a la concentración.

Tabla 1. Materiales y reactivos.

MATERIALES	REACTIVOS
• Balones aforados clase A de 25, 50 y 250 mL. • Pipetas aforadas clase A de 2, 5, 10 y 25ml • Beakers de 50 mL • Viales de 24 mL con tapa PTFE • Frasco lavador.	• Ftalato ácido de potasio KC₈H₅O₄ • Carbonato de sodio NaCO₃ • Bicarbonato de sodio NaHCO₃ • HCl 0,05 N (agua tipo I) • Nitrato de potasio KNO₃

El lavado del material de vidrio se realizó con una solución diluida de HCl, se enjuagó con abundante agua de la llave y posteriormente con agua tipo II. Finalmente, todo el material se purgó con agua tipo I

Procedimiento para realizar las curvas de calibración

- **Curva de calibración para medir Carbono Total (CT)**

Pesar 0,5321 g de Ftalato de potasio (Panreac 99,95%), disolver y aforar en balón de 250 mL con agua tipo I para preparar una concentración de 1000 mg/L de carbono.

- **Curva de calibración para medir Carbono Inorgánico Total (CIT)**

Pesar 1,1152 g de Carbonato de sodio (Sigma Aldrich 99%) y 0,8795 g de bicarbonato de sodio (Sigma Aldrich 99,5%), mezclar en beaker de 100 mL y aforar en balón de 250 mL con agua tipo I para preparar una concentración de 1000 mg/L de carbono.

- **Curva de calibración para medir Nitrógeno Total (NT)**

Pesar 1,8238 g de Nitrato de potasio (Panreac 99%), disolver y aforar en balón de 250 mL con agua tipo I para preparar una concentración de 1000 mg/L de carbono.

A partir de las soluciones de CT, CIT y NT se preparan soluciones de concentración 10 mg/L de C y 100 mg/L respectivamente, con las cuales se realizan dos curvas de calibración: la primera en un rango de 0 a 10 mg/L y la segunda en intervalo de 10-100 mg/L realizando la curva manualmente o por auto dilución.

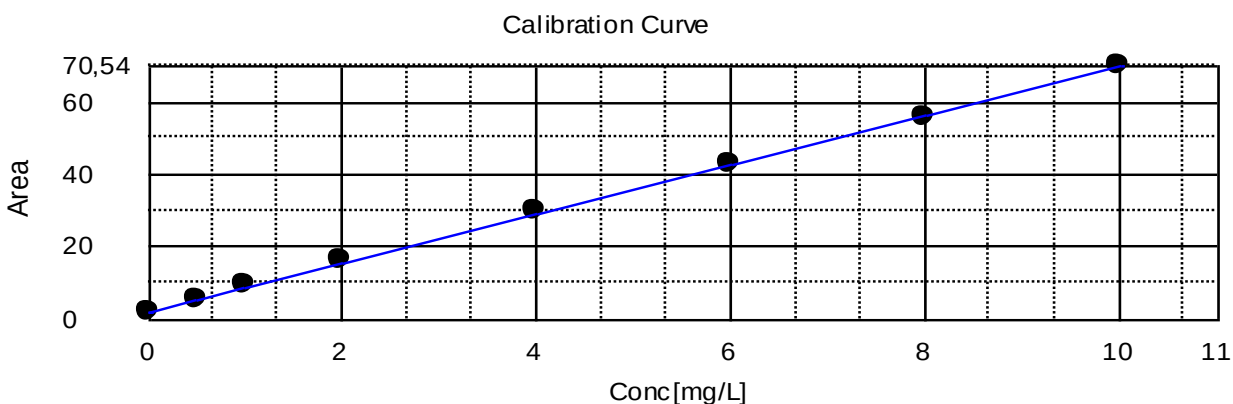


Figura 1. Curva de calibración CT (0-10 mg/L), Volumen de inyección: 100 μ L, $R^2 = 0,9997$, pendiente 6,803, intercepto 2,211. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

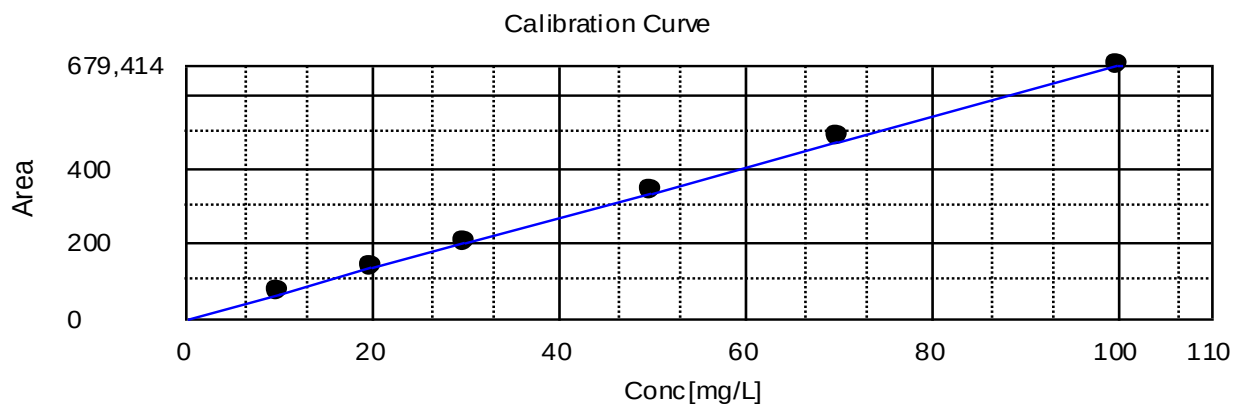


Figura 2. Curva de calibración CT (10-100 mg/L), Volumen de inyección: 100 μ L, $R^2 = 0,9997$, pendiente 6,798, intercepto -0,3797. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

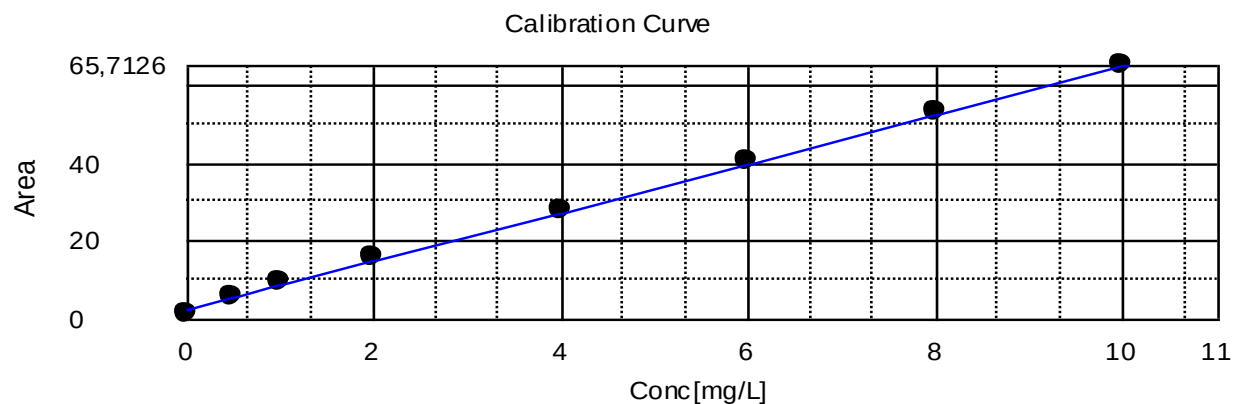


Figura 3. Curva de calibración CI (0-10 mg/L), Volumen de inyección: 100 μ L, $R^2 = 0,9991$, pendiente 6,328, intercepto 2,432. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

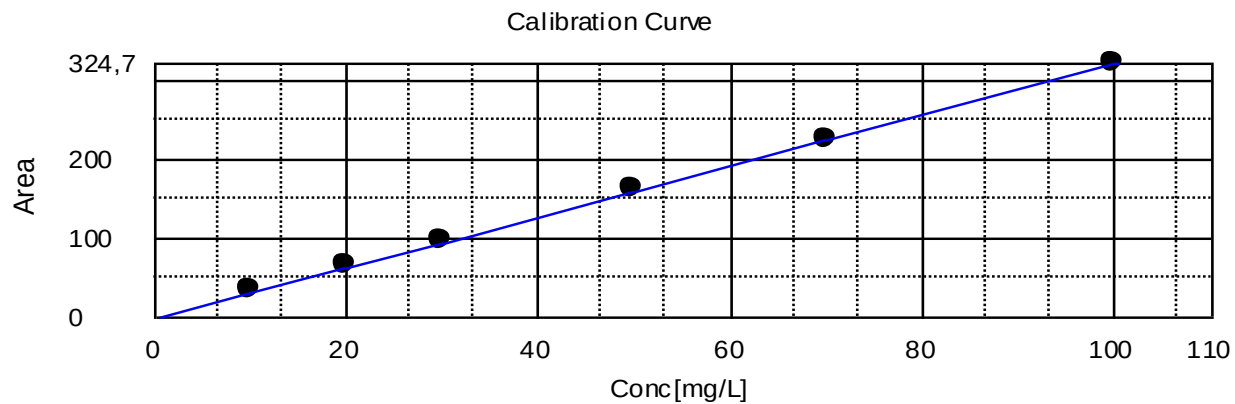


Figura 4. Curva de calibración CI (10-100 mg/L), Volumen de inyección: 100 μ L, $R^2 = 0,9999$, pendiente 3,246, intercepto -1,280. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

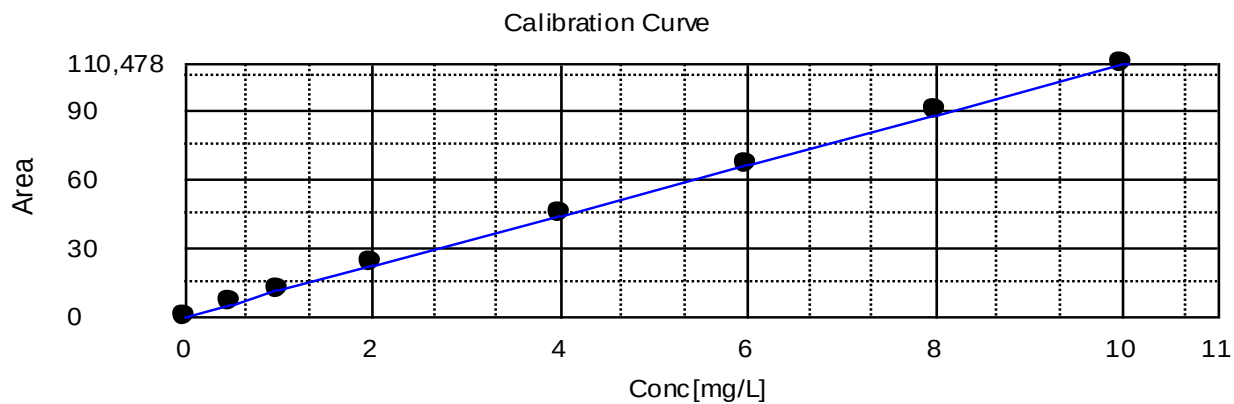


Figura 5. Curva de calibración NT (0-10 mg/L), Volumen de inyección: 40 μ L, $R^2 = 0,9997$, pendiente 11,02, intercepto 0,3128. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

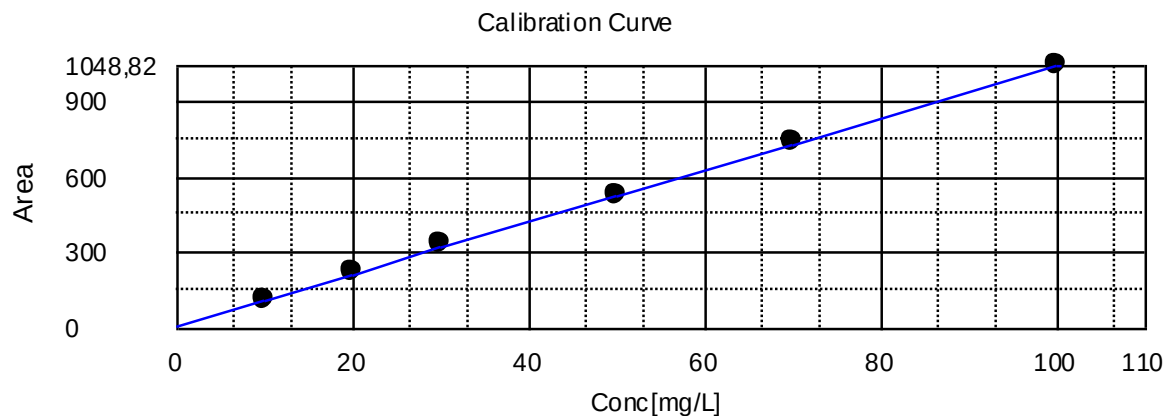


Figura 6. Curva de calibración NT (10-100 mg/L), Volumen de inyección: 40 μ L, $R^2 = 0,9999$, pendiente 10,40, intercepto 8,999. Software TOC-Control L. Fuente: Esta investigación.

Tabla 2. Límites de detección y cuantificación para la determinación de COD y NT

Parámetro	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
COD	0,518	1,121
NT	0,512	1,342

ANEXO E. Revisión bibliográfica de la carga orgánica en fuentes de agua superficial

Para definir los valores mínimo y máximo de los valores de COT que se emplearán en el diseño experimental propuesto para la optimización de la PCFH en los tres sistemas contaminantes, se realizó una revisión bibliográfica que permita inferir los valores promedio de COT en diferentes tipos de agua y con ello proponer los valores definidos para la evaluación de los sistemas contaminantes. Los valores reportados en la bibliografía se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores COT reportados en la bibliografía

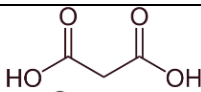
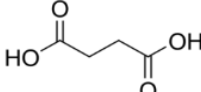
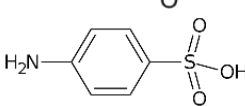
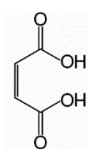
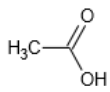
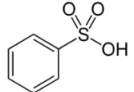
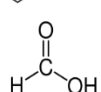
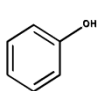
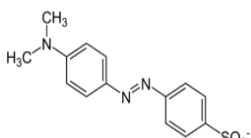
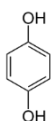
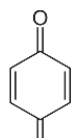
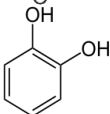
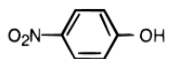
Referencia	Tipo de Agua	Valor COT (mg C/L)	Lugar de muestra	País
(Swietlik & Sikorska, 2006)	Cruda subterránea pretratada con aireación y filtración con arena para retirar el exceso de Fe y Mn	3,8- 6,5	Mosina	(Polonia).
(Rosero, Latorre, Torres, & Delgado, 2004)	Cruda, superficial	2,52 ± 1,26 COD 2,17 ± 0,38 COD	Rio Cauca, Puerto Mallarino Cali	Colombia
(Ibrahim & Aziz, 2014)	Cruda superficial	2,3 – 13,5 COD 2,1- 6,6	Legend, Newfoundland Legend, Labrador	Canadá
(Xing et al., 2012)	Cruda superficial	10-11-8 COD 15,8 COD	Rio Murray/Embalse Happy Valley Embalse Myponga	Australia
(García, 2003)	Cruda Superficial	1,24-1,8 2,76-4,94 4,94-10,4 COD	Piedras del Custodio, Meta	Colombia
	Cruda Superficial	3,52- 4,93	Orinoco, Meta.	

COT: Carbono orgánico Total - COD: Carbono orgánico disuelto

ANEXO F. Análisis mediante HPLC-PDA de compuestos intermediarios y subproductos de NM

El seguimiento cromatográfico de NM mediante HPLC-PDA se realizó empleando el método de separación en gradiente. Para determinar el flujo de la fase móvil se tomó como referencia los estudios realizados por (Aguilar, 2015; Hasib et al., 2002), que separaron diferentes ácidos orgánicos y otros compuestos como fenol y NM. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 1. Los cromatogramas obtenidos por este método permiten mejorar la simetría y la detección de cada uno de los analitos.

Tabla 1. Compuestos empleados para identificar y cuantificar los posibles compuestos intermediarios y subproductos de NM.

Nombre del compuesto	Marca y pureza del reactivo	Estructura molecular
Ácido malónico	Sigma aldrich (99%)	
Ácido Succínico	Merck (puro)	
Ácido sulfanílico	Sigma aldrich (99%)	
Ácido maléico	Sigma aldrich ($\geq 99\%$)	
Ácido acético	Panreac (99,8%)	
Ácido bencensulfónico	Sigma aldrich (98%)	
Ácido fórmico	Carlo Erba (85%)	
Fenol	Sigma aldrich (99%)	
Naranja de metilo	Sigma aldrich (85%)	
Hidroquinona	Panreac (99%)	
<i>P</i> -benzoquinona	Fluka ($\geq 99,5\%$)	
Catecol	Alfa Aesar (99%)	
<i>p</i> -nitrofenol	Alfa Aesar (99%)	

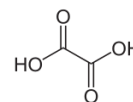


Tabla 2. Condiciones de análisis para la determinación de intermediarios y subproductos de NM.

Parámetros	Condiciones		
Método	Gradiente		
Detector	PDA a 210 nm y 270 nm		
Columna	Premier C18 5μ 250 X 4,6 mm marca SHIMADZU		
Temperatura	30 ° C		
Flujo	0,8 mL/min		
Tiempo de análisis	30 minutos		
Fase móvil	Metanol: H ₂ O/H ₃ PO ₄ a pH 2,3		
	Metanol	H ₂ O:H ₃ PO ₄	Tiempo (min)
	0	100	0
	0	100	5
	10	90	10
	40	60	15
	60	40	20
	70	30	30

Tabla 3. Tiempos de retención y longitudes de onda máxima para la identificación de los posibles compuestos intermediarios y subproductos en la degradación de NM.

Nombre del compuesto	*Tiempo de retención	Longitud de onda máxima (nm)
Ácido sulfanílico	3,749	250
Ácido oxálico	3,839	210
Ácido fórmico	4,564	210
Ácido malónico	6,071	210
Ácido acético	6,850	210
Ácido maléico	8,217	210
Ácido Succínico	11,412	210
Hidroquinona	13,674	270
Ácido bencensulfónico	15,914	270
<i>P</i> -benzoquinona	20,321	270
Catecol	21,286	270
Fenol	24,656	270
<i>P</i> -nitrofenol	26,483	316
Naranja de metilo	28,377	465

*Los tiempos de retención de los analitos en la mezcla o en el sistema de reacción pueden variar. Sin embargo, de acuerdo a los análisis llevados a cabo en mezclas se observa que el orden consecutivo de aparición se conserva.

Toma de muestra

Para realizar el seguimiento a los intermediarios y subproductos de oxidación de NM mediante HPLC/PDA de las muestras tomadas a partir de los ensayos catalíticos a idénticas condiciones de reacción y de optimización se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

- Para el análisis cromatográfico se miden 2,0 mL de muestra, se filtran (filtros millipore 45 μm), se colocan en viales HPLC (2,0 mL) y se insertan en el automuestreador del equipo HPLC PROMINENCE SIL-20AC. El volumen de inyección es de 30 μL , empleando las condiciones de análisis especificados en la Tabla 2.

Curvas de calibración para la cuantificación de los intermediarios y subproductos de NM

Para la construcción de las curvas de calibración se prepararon las soluciones correspondientes a cada analito por triplicado. Las condiciones de análisis para su lectura por HPLC/PDA se especifican en la Tabla 2.

El análisis de las muestras, así como la identificación de los intermediarios y subproductos generados se realiza por comparación de los tiempos de retención con los analitos reportados y hasta aquí mencionados. La cuantificación de los analitos se ejecuta con las curvas de calibración que se muestran en las Figuras 1 - 14.

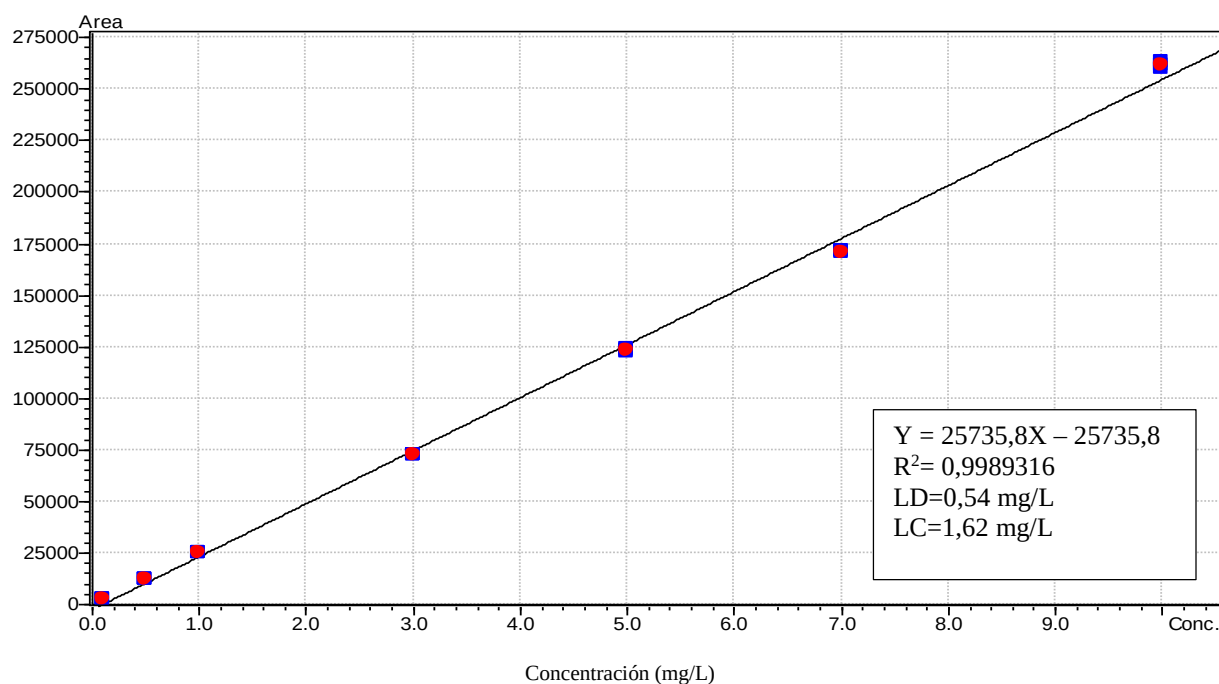


Figura 1. Curva de calibración de ácido sulfanílico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions.
Fuente: Esta investigación

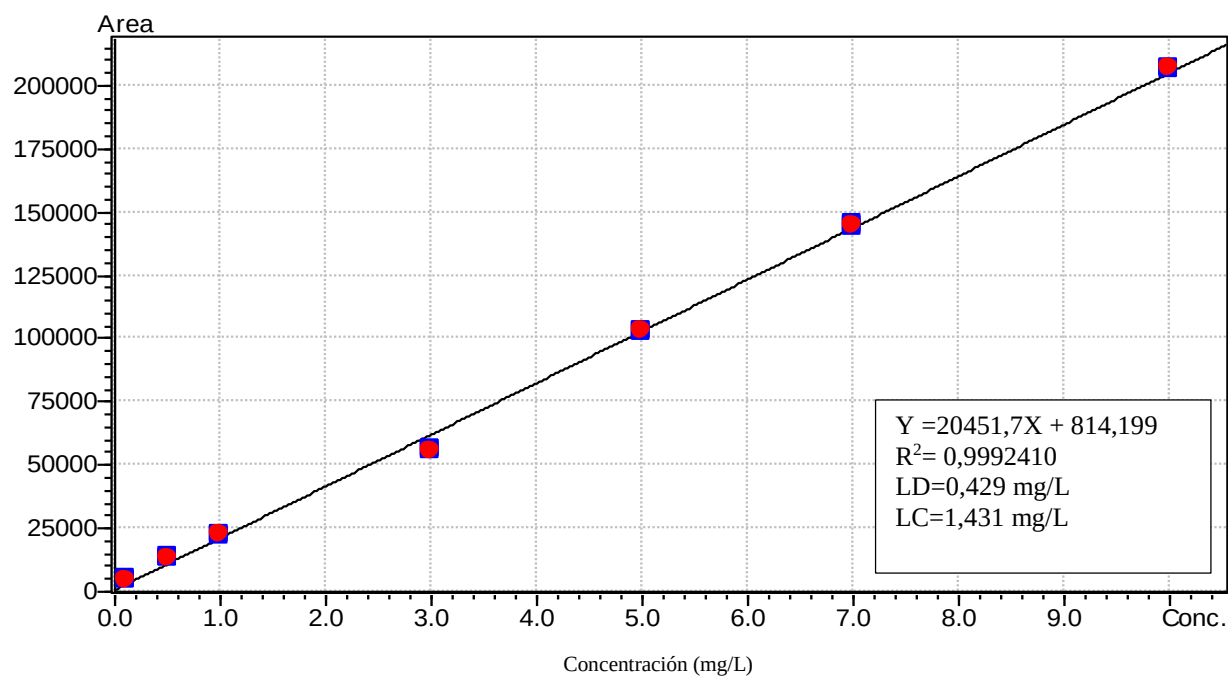


Figura 2. Curva de calibración del ácido oxálico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

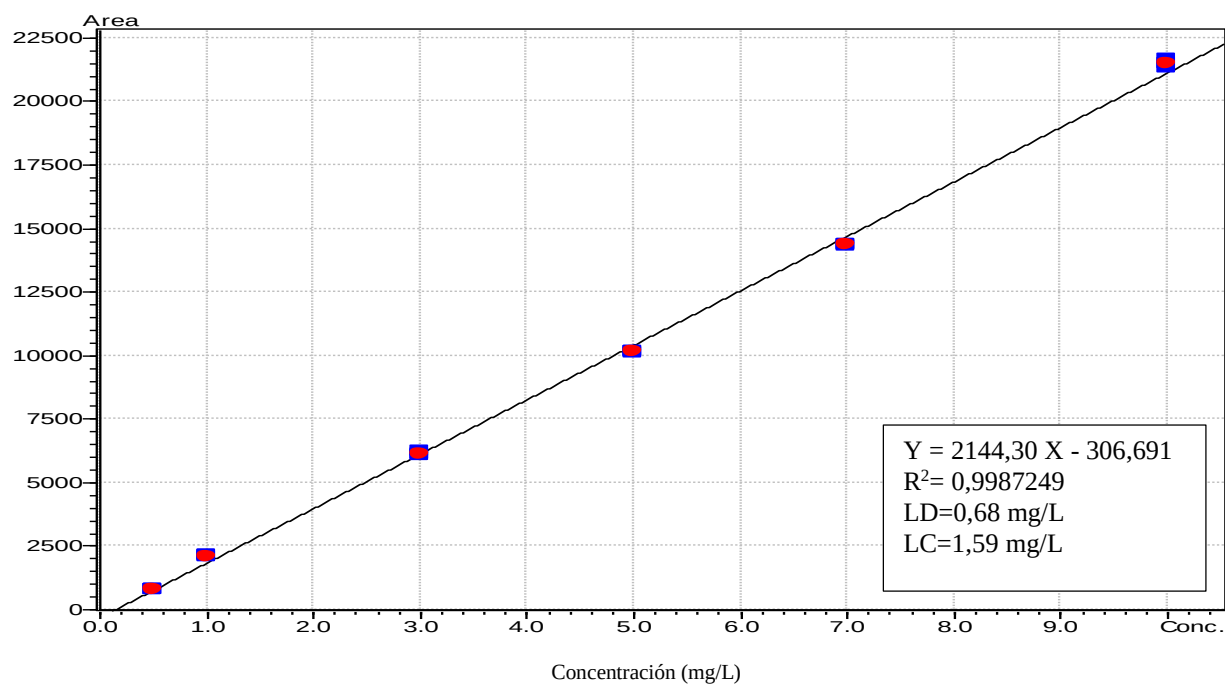


Figura 3. Curva de calibración de ácido fórmico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

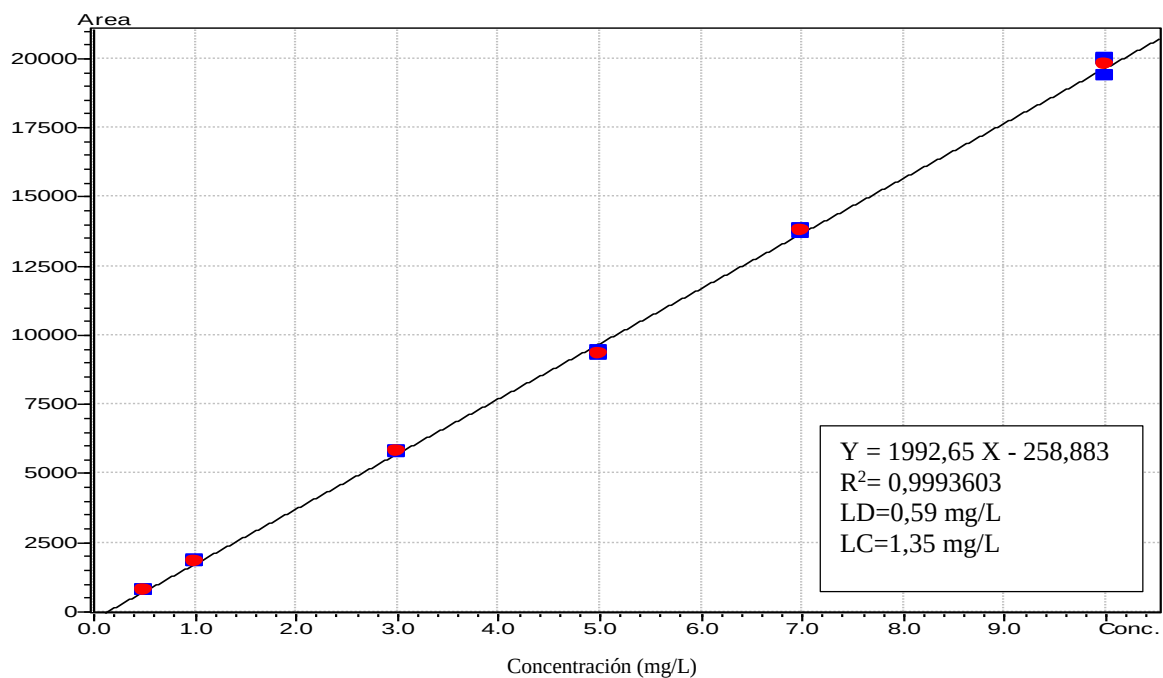


Figura 4. Curva de calibración de ácido malónico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

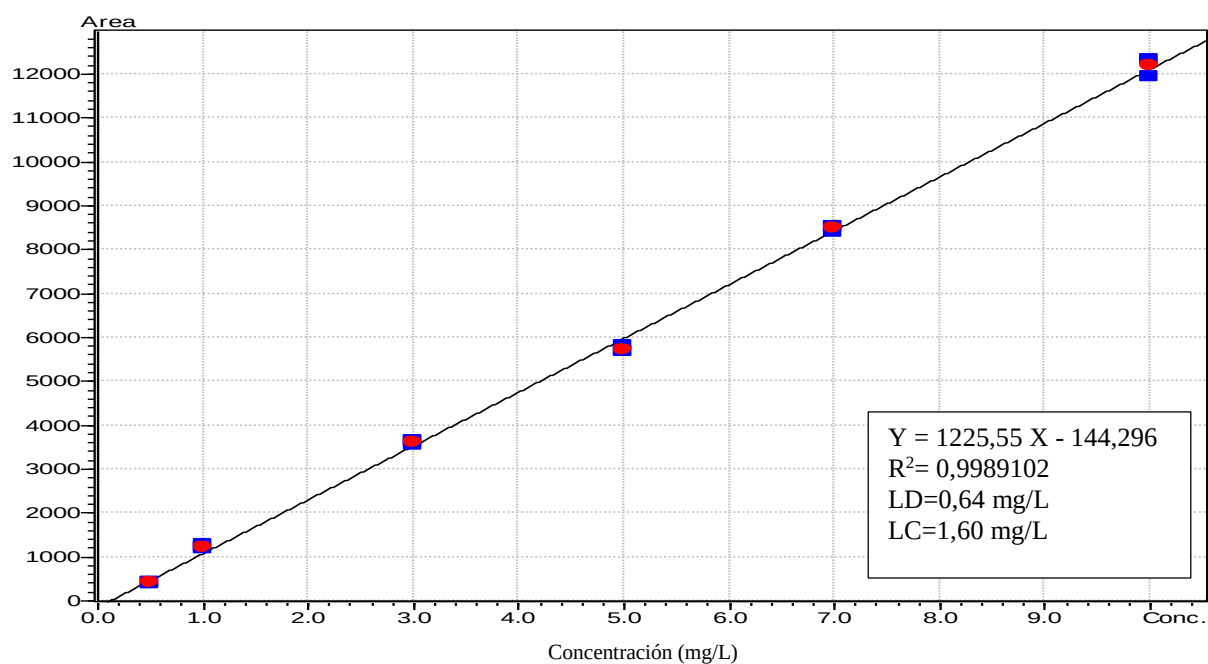


Figura 5. Curva de calibración de ácido acético. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación.

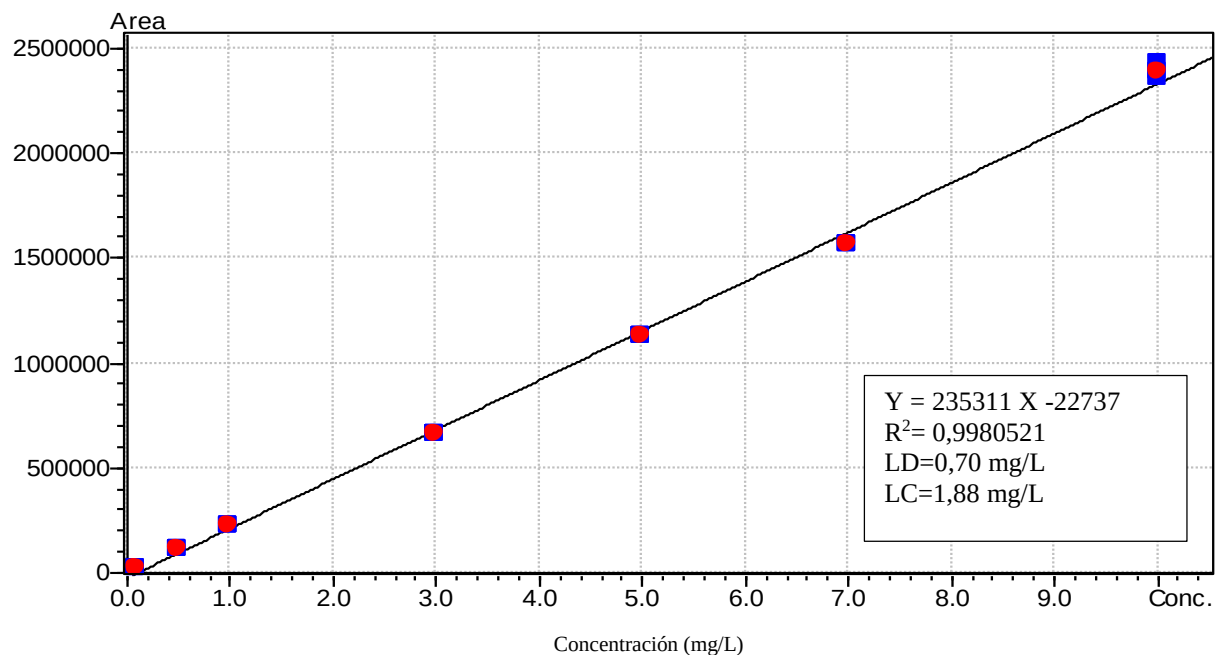


Figura 6. Curva de calibración de ácido maléico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

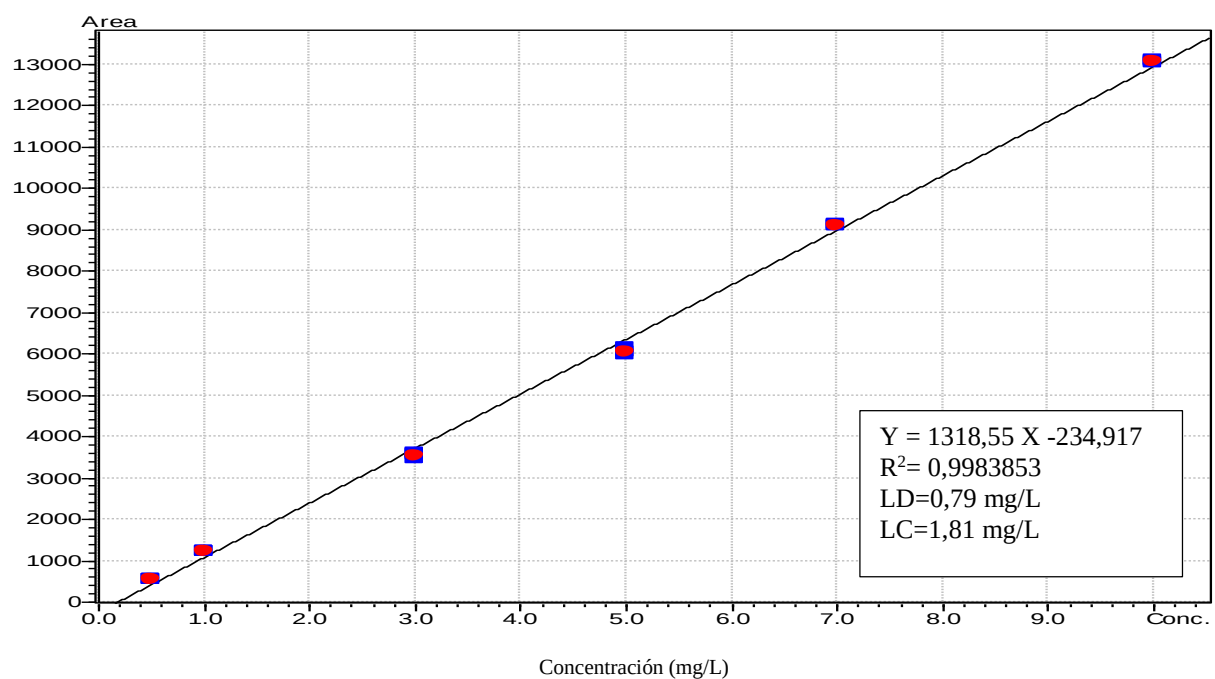


Figura 7. Curva de calibración de ácido succínico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación.

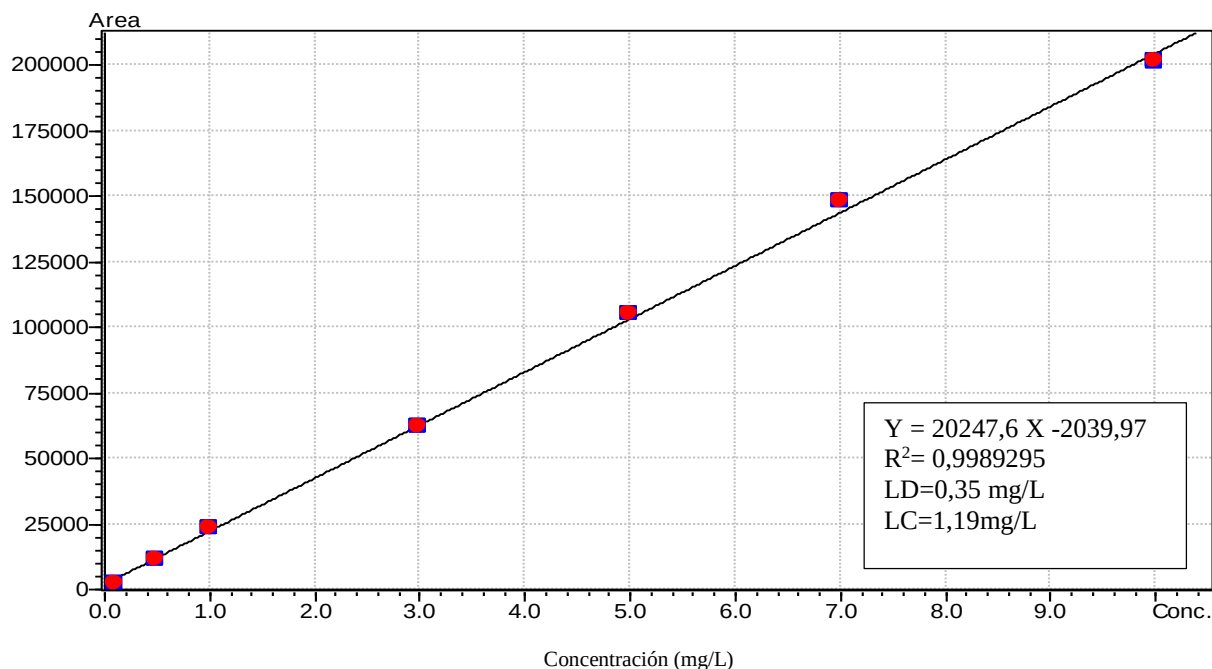


Figura 8. Curva de calibración de ácido hidroquinona. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación.

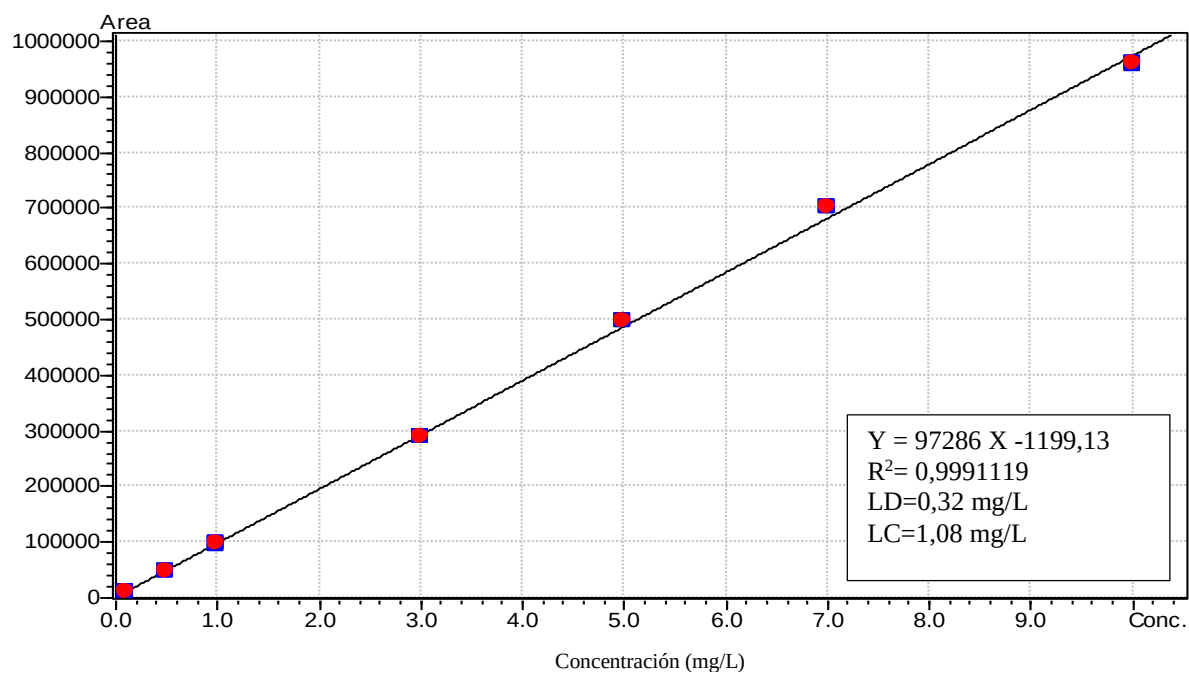


Figura 9. Curva de calibración de ácido bencensulfónico. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

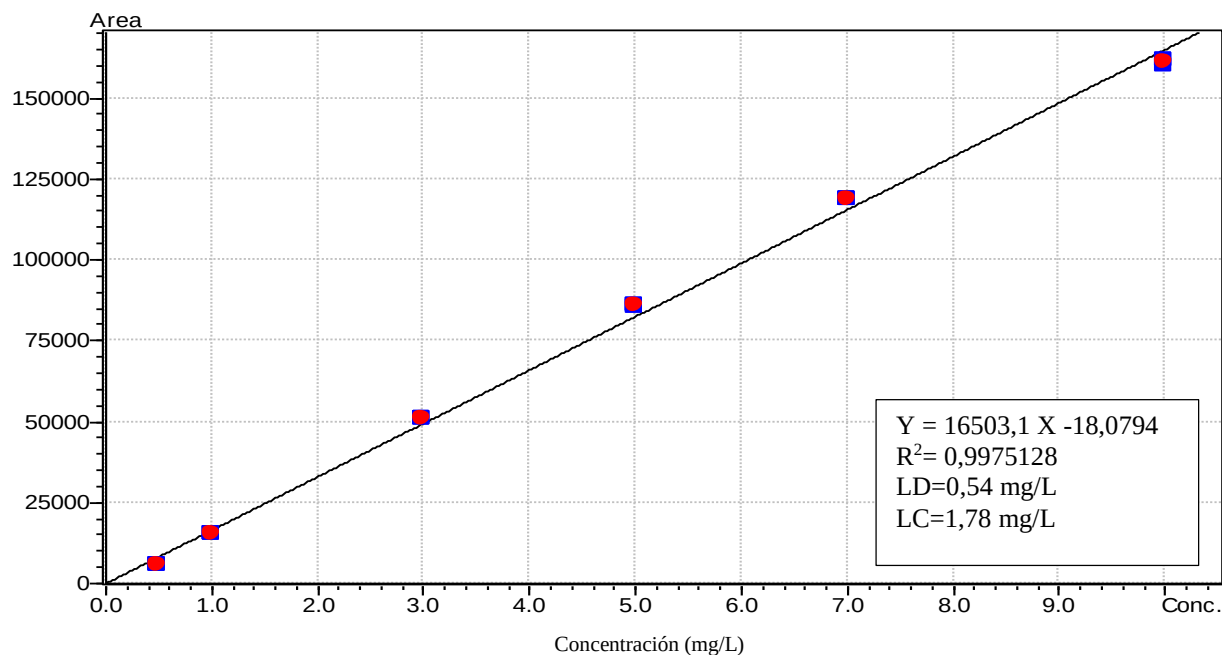


Figura 10. Curva de calibración de *p*-benzoquinona. Rango lineal 0,5 -10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación.

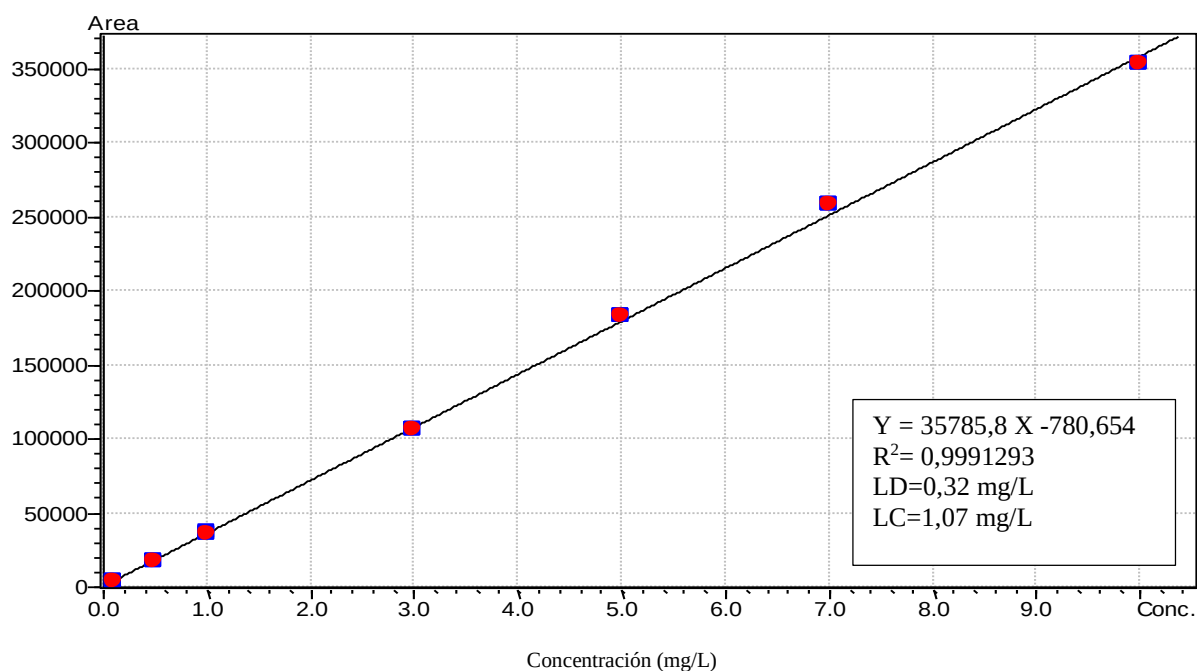


Figura 11. Curva de calibración de catecol. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

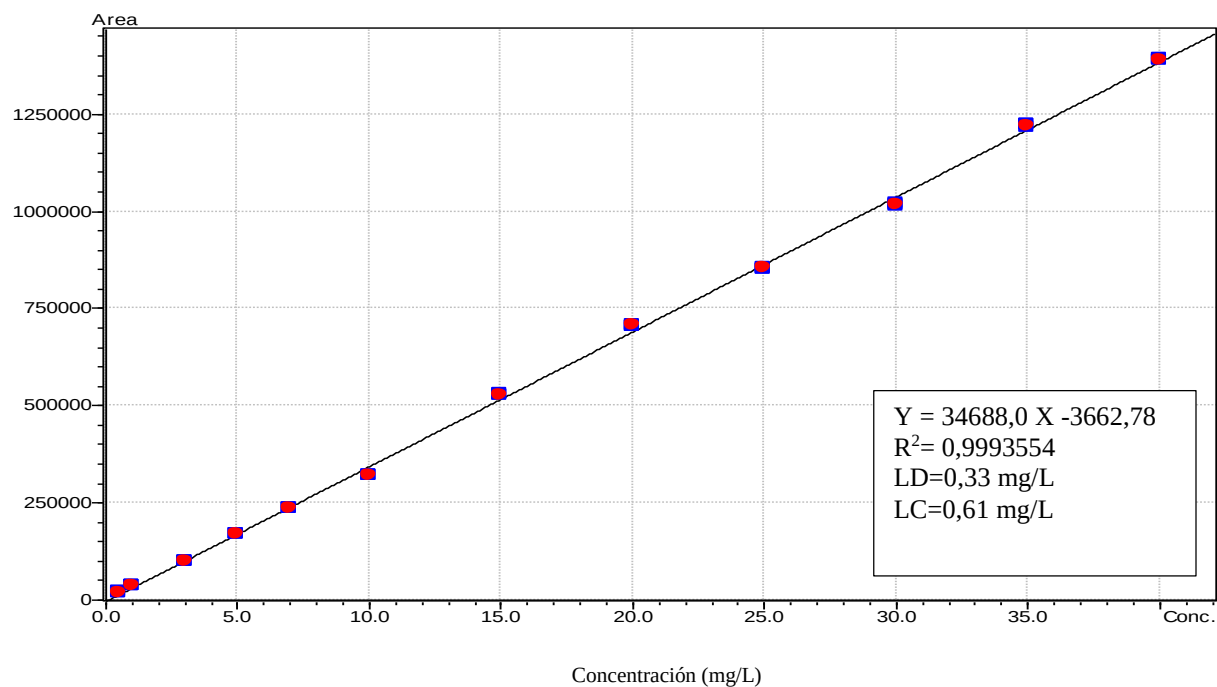


Figura 12. Curva de calibración de fenol. Rango lineal 0,5-40 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

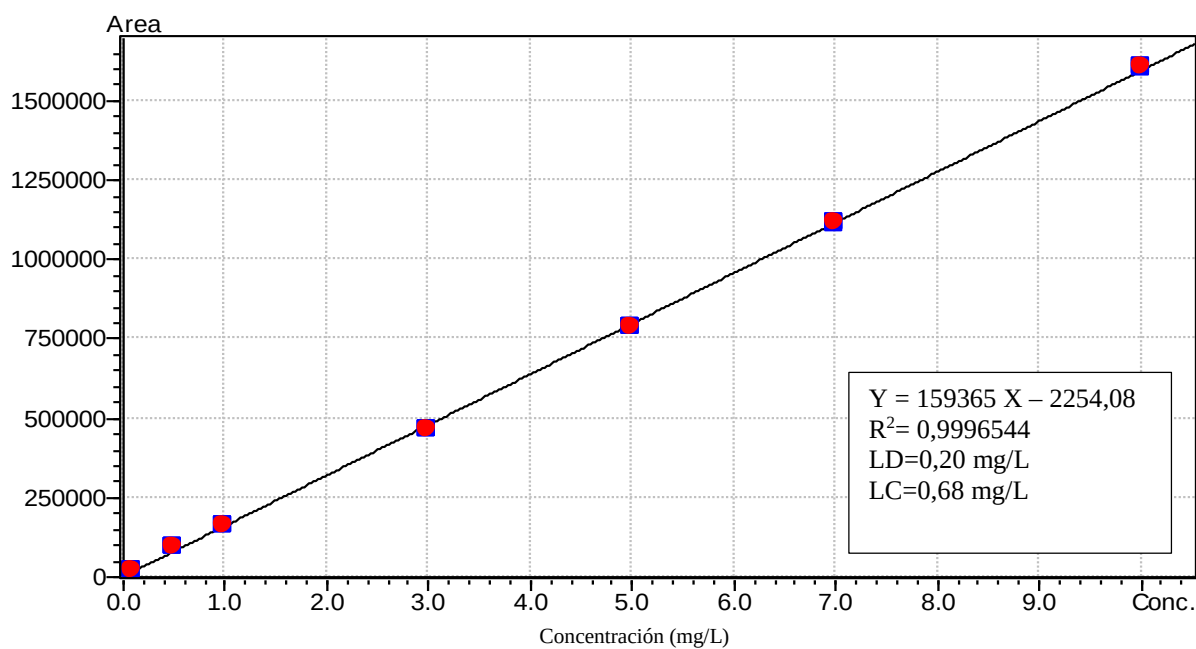


Figura 13. Curva de calibración de p-nitrofenol. Rango lineal 0,5-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

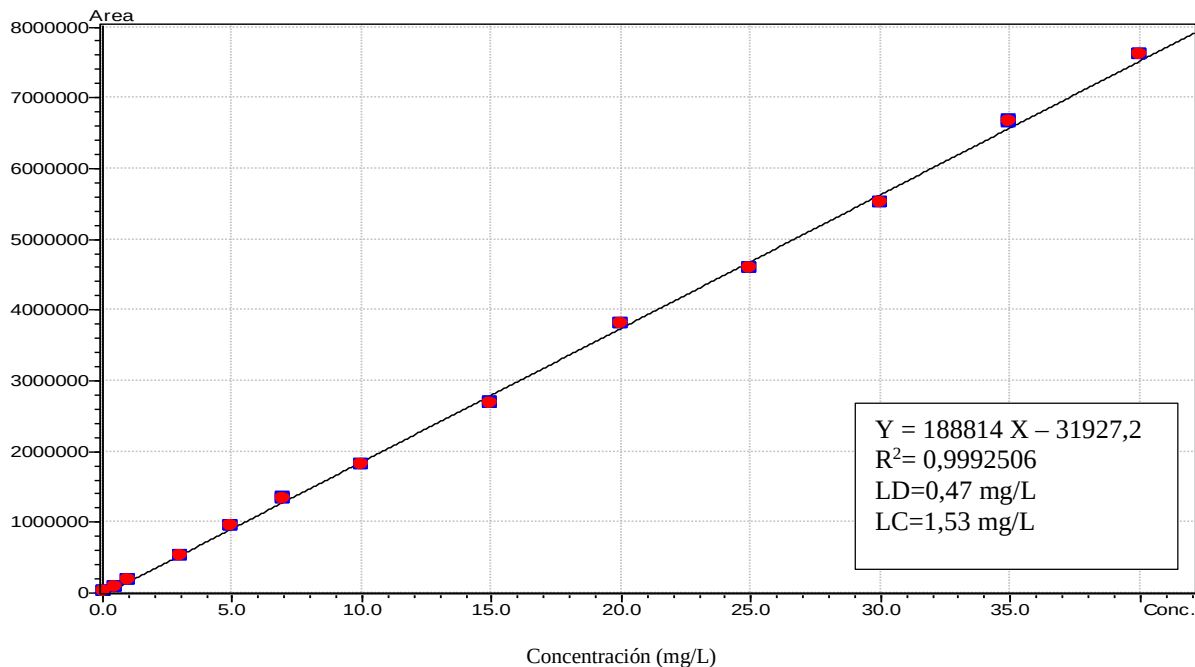


Figura 14. Curva de calibración de NM. Rango lineal 0,5 -40 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

Límites de detección y cuantificación

El cálculo de los límites de detección LD y cuantificación LC se realizó siguiendo el método de Miller y Miller. Adicionalmente, para cada una de las rectas de calibrado se determinaron los correspondientes límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC), de acuerdo a las siguientes expresiones matemáticas:

$$LD = |\text{intercepto}| + 3 * S_{x/y}$$

$$LD \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (LD - \text{intercepto}) / \text{pendiente}$$

$$LC = |\text{intercepto}| + 10 * S_{x/y}$$

$$LC \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (LC - \text{intercepto}) / \text{pendiente}$$

Dónde: LD: límite de detección, LC: límite de cuantificación. Para el cálculo de cada uno de estos términos, se empleó un método alternativo tomando ciertas aproximaciones del método de mínimos cuadrados; de esta manera como una estimación del valor medio de absorbancia del blanco ($\overline{Abs_B}$) se tomó el valor del intercepto de la ecuación de calibrado, y como la respectiva desviación estándar (S_B) se tomó el error estándar del estimado ($S_{Y/X}$), el cual se determinó en el programa estadístico STATGRAPHICS.

Tabla 4. Cálculo de los límites de detección y cuantificación para los intermediarios y subproductos de oxidación de NM por HPLC/PDA

Nombre del compuesto	Pendiente	Intercepto	Coefficiente de correlación	Error estimado (SX/Y)	LD ¹	LC ²
Ácido sulfanílico	113348	-4668,25	0,9992	17472	0,5448	0,6238
Ácido oxálico	20451,7	814,199	0,9992	2928	0,429	1,4310
Ácido fórmico	2144	-306,69	0,9994	279,5	0,6771	1,5896
Ácido malónico	1993	-258,88	0,9997	216,6	0,5860	1,3469
Ácido acético	1226	-144,30	0,9995	167,8	0,6462	1,6044
Ácido maléico	235311	-22737,00	0,9990	39802	0,7007	1,8847
Ácido succínico	1319	-234,92	0,9992	192,1	0,7933	1,8130
Hidroquinona	20248	2039,97	0,9995	2406,4	0,3565	1,1885
Ácido bencensulfónico	97286	1199,13	0,9996	10533	0,3248	1,0827
<i>p</i> -benzoquinona	16503	-18,08	0,9988	2939,3	0,5365	1,7833
Catecol	35786	780,65	0,9996	3828,9	0,3210	1,0699
Fenol	32079	5681,34	0,9995	3557,1	0,3327	0,9108
<i>p</i> -nitrofenol	159365	2254,08	0,9998	10844	0,2041	0,6805
Naranja de metilo	184430	-1093,57	0,9991	28019	0,4676	1,5311

¹ LD: Límite de detección

² LC: Límite de cuantificación

ANEXO G. Determinación de aminas producto de la oxidación de NM mediante GC-FID

El seguimiento cromatográfico de NM mediante GC-FID se realizó empleando un método con temperatura programada. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 1. Los cromatogramas obtenidos por este método permiten mejorar la simetría y la detección de cada uno de los analitos.

Tabla 1. Estándares comerciales para identificar y cuantificar posibles intermediarios de NM.

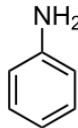
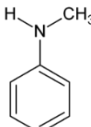
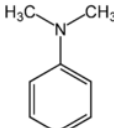
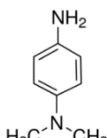
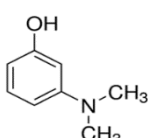
Nombre del compuesto	Marca y pureza del reactivo	Estructura molecular
Anilina	Mallinckrodt (puro)	
N-metilanilina	Sigma aldrich ($\geq 99\%$)	
Dimetilanilina	Sigma aldrich (99,57%)	
N,N-Dimetil-p-fenilenediamina	Alfa Aesar (96%)	
3-Dimetilaminofenol	Alfa Aesar (97+%)	

Tabla 2. Condiciones de análisis para la determinación de aminas; intermediarios de oxidación de NM.

Parámetros		Condiciones
Detector FID		220 °C
Columna (PTA-5 capillary (30 m x 0,53 mm x 1,5 µm)		130°C
Inyección Split, 1 µL		220 °C
Programación de la temperatura	Tiempo de análisis: 24 minutos	
	Relación de cambio	Temperatura (°C)
		Tiempo de espera (min)
	-	130
	1,00	150
	10,00	180

Tabla 3. Tiempos de retención para la identificación de los posibles compuestos intermediarios en la degradación de NM

Nombre del compuesto	*Tiempo de retención (minutos)
Anilina	6,593
N-metilanilina	8,673
Dimetil anilina	9,506
N,N-Dimetil-p-fenilenediamina	22,179
3-Dimetilaminofenol	23,269

CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS INTERMEDIARIOS DE NM.

Para la construcción de las curvas de calibración se prepararon las soluciones correspondientes a cada analito en un rango de concentraciones de 0,3– 10 mg/L por triplicado. Las condiciones de análisis para su lectura por GC/FID se especifican en la Tabla 2.

El análisis de las muestras, así como la identificación de los intermediarios generados se realizó por comparación de los tiempos de retención con los analitos reportados y hasta aquí mencionados. La cuantificación de los analitos se ejecutó con las curvas de calibración que se muestran en las Figuras 1 - 5.

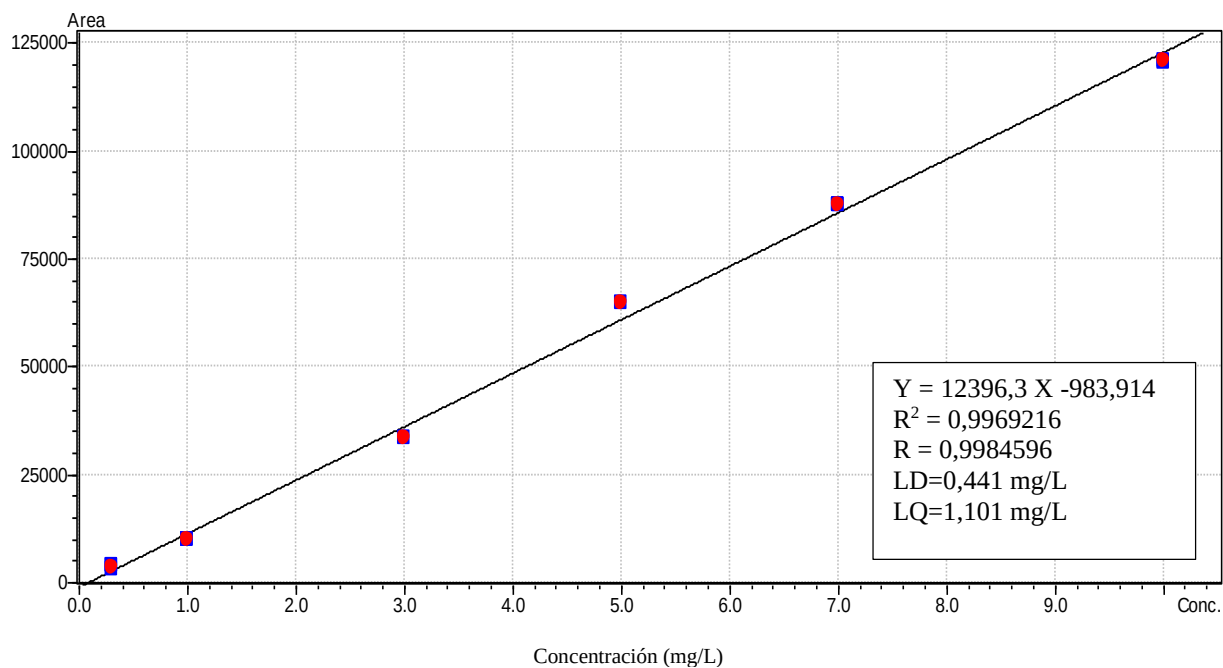


Figura 1. Curva de calibración de anilina. Rango lineal 0,3-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

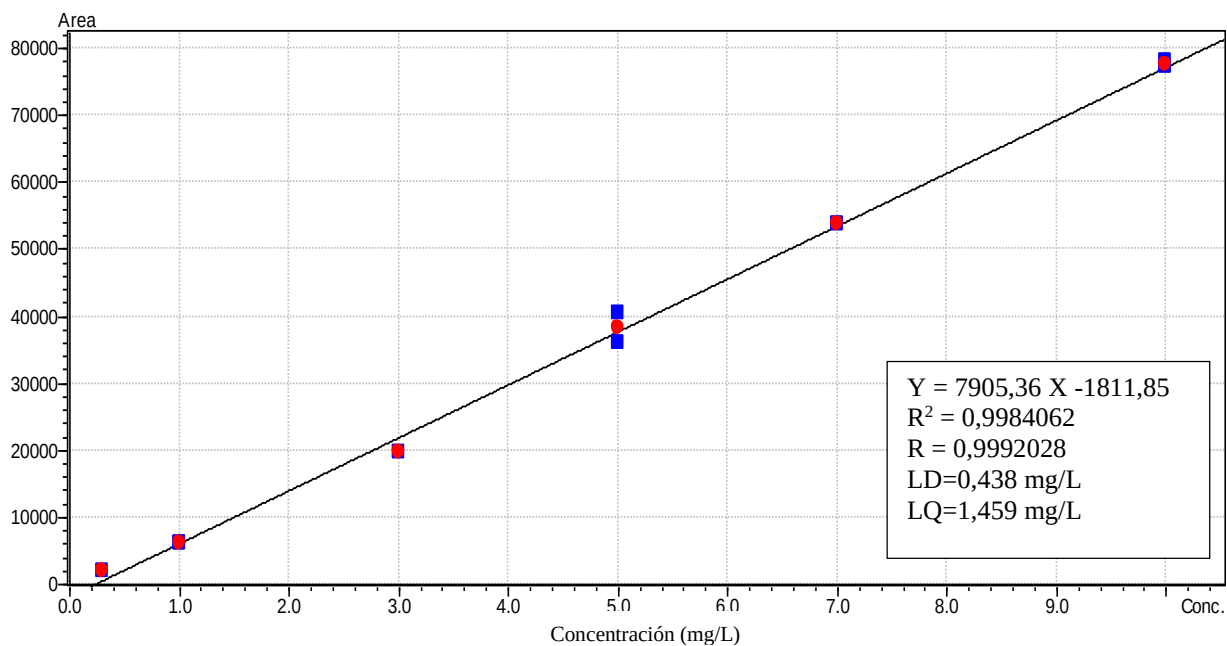


Figura 2. Curva de calibración de N-metilanilina. Rango lineal 0,3-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

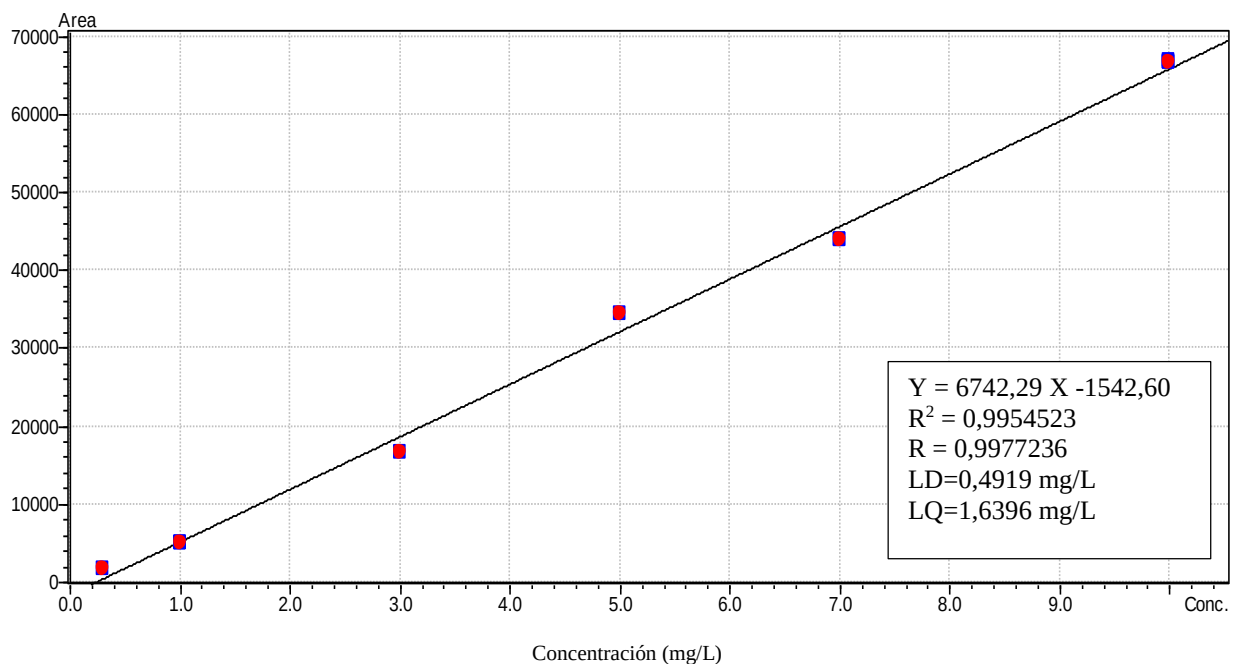


Figura 3. Curva de calibración de Dimetilanilina. Rango lineal 0,3-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

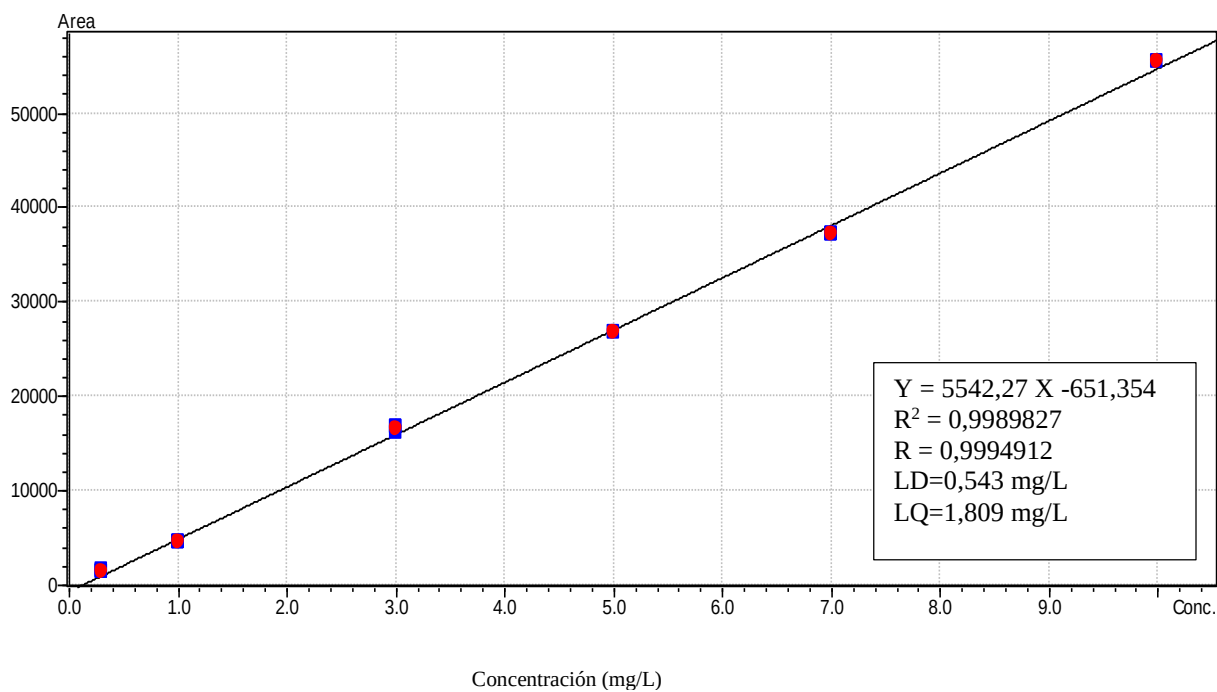


Figura 4. Curva de calibración de N, N-Dimetil-p-fenilenediamina. Rango lineal 0,3-10 mg/L. Software LabSolutions. Fuente: Esta investigación

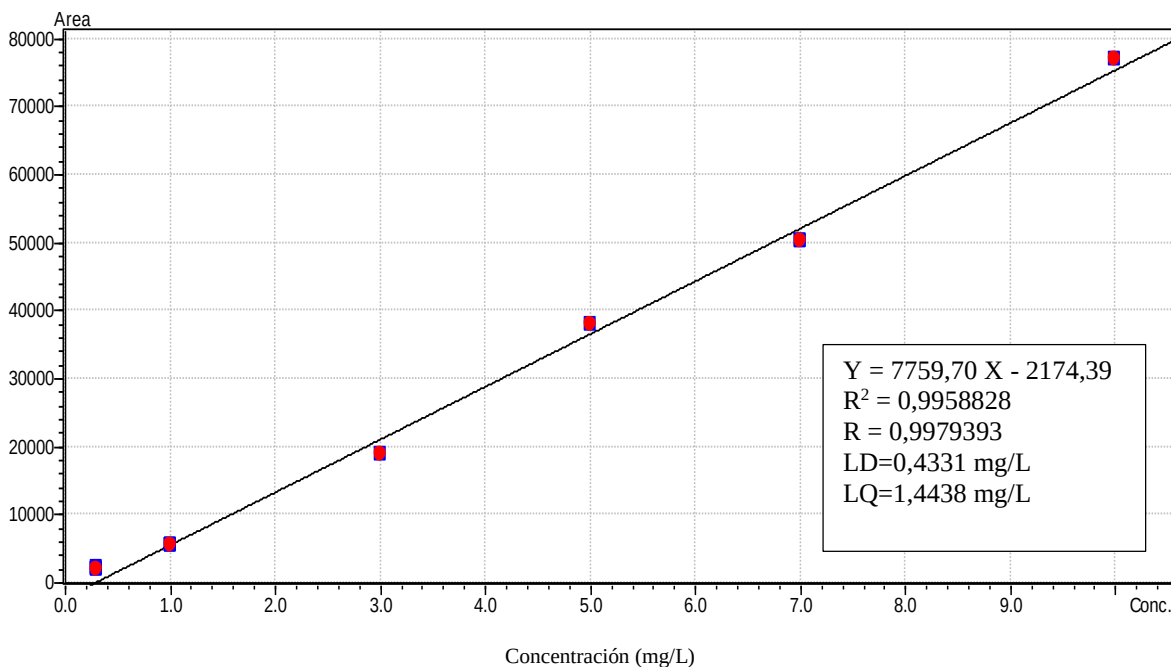


Figura 5. Curva de calibración de 3-Dimetilaminofenol. Rango lineal 0,3 -10 mg/L. Software LabSolutions.
Fuente: Esta investigación

LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

El cálculo de los límites de detección LD y cuantificación LC se realizó siguiendo el método de Miller y Miller. Adicionalmente, para cada una de las rectas de calibrado se determinaron los correspondientes límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC), de acuerdo a las siguientes expresiones matemáticas:

$$LD = |\text{intercepto}| + 3 * S_{x/y}$$

$$LD \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (LD - \text{intercepto}) / \text{pendiente}$$

$$LC = |\text{intercepto}| + 10 * S_{x/y}$$

$$LC \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (LC - \text{intercepto}) / \text{pendiente}$$

Dónde: LD: límite de detección, LC: límite de cuantificación. Para el cálculo de cada uno de estos términos, se empleó un método alternativo tomando ciertas aproximaciones del método de mínimos cuadrados; de esta manera como una estimación del valor medio de absorbancia del blanco ($\overline{Abs_B}$) se tomó el valor del intercepto de la ecuación de calibrado, y como la respectiva desviación estándar (S_B) se tomó el error estándar del estimado ($S_{Y/X}$), el cual se determinó en el programa estadístico STATGRAPHICS.

Tabla 4. Cálculo de los límites de detección y cuantificación para los intermediarios de oxidación de NM por GC/FID

Nombre del compuesto	Pendiente	Intercepto	Coefficiente de correlación	Error estimado (SX/Y)	LD (mg/L) ¹	LC (mg/L) ²
Anilina	12396	-983,91	0,9985	1168,0	0,4414	1,1010
N-metilanilina	7905,4	-1811,9	0,9992	1153,3	0,4377	1,4589
Dimetil anilina	6742,3	-1542,6	0,9977	1105,5	0,4919	1,6396
<i>N,N</i> -Dimetil- <i>p</i> -fenilenediamina	5542,3	-651,35	0,9995	1002,6	0,5427	1,8090
3-Dimetilaminofenol	7759,7	-2174,4	0,9979	1120,4	0,4331	1,4438

¹ LD: Límite de detección

² LC: Límite de cuantificación

ANEXO H. Resultados de los diseños de experimentos expresados por unidad de masa del catalizador C2-Ext-PILC para la optimización estadística

Tabla 1. Resultados del diseño de experimentos (DOE-2) con las respuestas divididas entre la masa del catalizador.

Nombre de ensayo	Factores		Respuestas (%/ g de Cat.)				(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)	[Fe lix.] ^d (mg/L)	Fe lix. ^e (%)
	(H ₂ O ₂)d ^a (% esteq.)	[Cat.] ^b (g/L)	Mineralización		H ₂ O ₂ reaccionado (%/g)	Dec. ^c (%/g)			
			COD (%/g)	NT (%/g)					
DOE-2-1	62,5	3,25	11	7	20	13	0,041	2,05	9,94
DOE-2-2	36,0	5,20	8	6	13	10	0,083	0,12	0,36
DOE-2-3	62,5	0,50	13	16	8	45	0,007	0,23	7,16
DOE-2-4	62,5	6,00	9	5	13	15	0,116	0,41	1,06
DOE-2-5	25,0	3,25	4	3	1	6	0,074	0,18	0,86
DOE-2-6	89,0	5,20	6	5	12	8	0,037	0,57	1,74
DOE-2-7	36,0	1,30	11	12	6	14	0,017	0,42	5,07
DOE-2-8	89,0	1,30	10	14	28	16	0,009	0,97	11,71
DOE-2-9	62,5	3,25	10	6	17	16	0,047	1,09	5,25
DOE-2-10	100	3,25	12	10	21	14	0,020	2,50	12,09

^a Porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización; ^d Fe lixiviado a tiempo final de reacción; ^e Calculado a partir del Fe activo presente en el catalizador 0,62% (p/p).

Tabla 2. Resultados del diseño de experimentos (DOE-3) con las respuestas divididas entre la masa del catalizador.

Nombre de ensayo	Factores		Respuestas				(Fe/H ₂ O ₂) (mg/mg)	[Fe lix.] ^d (mg/L)	Fe lix. ^e (%)
	(H ₂ O ₂)d ^a (% esteq.)	[Cat] ^b (g/L)	Mineralización		H ₂ O ₂ reaccionado (%)	Dec. ^c (%)			
			COD (%)	NT (%)					
DOE-3-1	62,5	10,0	11	9	20	11	0,200	0,183	0,30
DOE-3-2	50,0	10,0	10	5	18	12	0,395	0,196	0,32
DOE-3-3	62,5	5,00	13	8	27	10	0,112	0,068	0,22
DOE-3-4	71,3	13,5	5	3	13	5	0,316	1,48	1,77
DOE-3-5	62,5	10,0	11	11	20	14	0,209	0,146	0,24
DOE-3-6	75,0	10,0	2	2	19	7	0,137	0,146	0,24
DOE-3-7	71,3	6,50	2	1	19	4	0,074	0,184	0,46
DOE-3-8	62,5	15,0	3	4	10	3	0,621	2,04	2,19
DOE-3-9	53,7	13,5	4	6	11	3	0,253	1,152	1,38
DOE-3-10	53,7	6,50	29	27	32	32	0,173	0,239	0,59

^a Porcentaje estequiométrico; ^b Concentración de catalizador C2-Ext-PILC; ^c Decolorización; ^d Fe lixiviado a tiempo final de reacción; ^e Calculado a partir del Fe activo presente en el catalizador 0,62% (p/p).

A

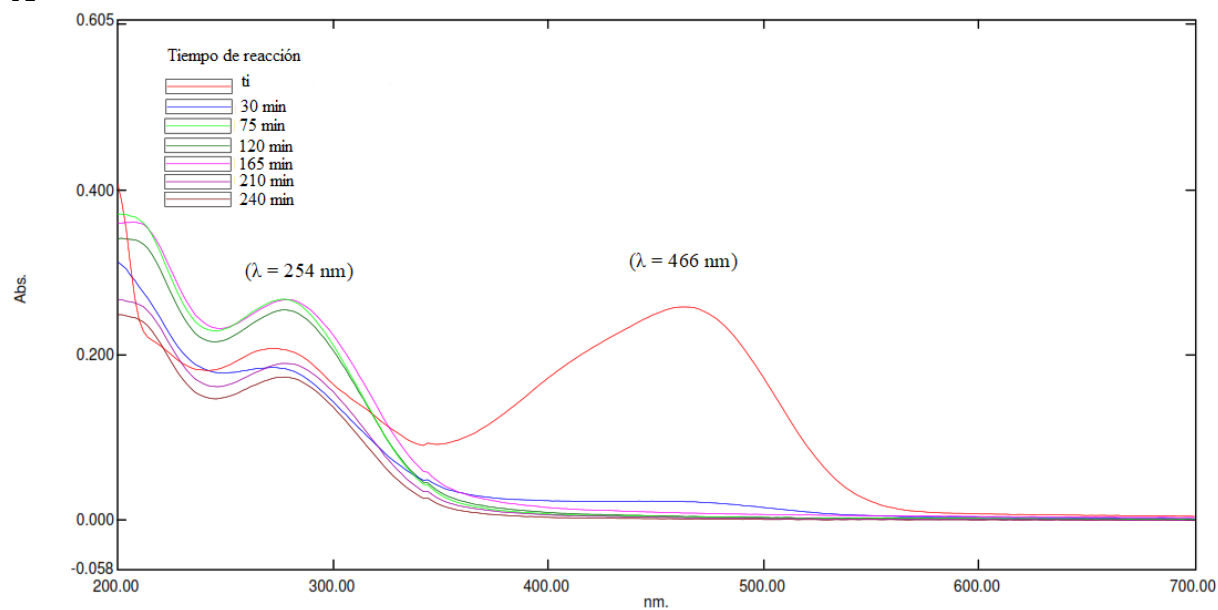


Figura 1. Espectros UV-Vis (DOE-2-B4): reacción Fenton homogéneo. Software UVProbe 2.51.
Fuente: Esta investigación.