

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Salamanca, 2011



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn

Memoria que presenta D. Luis Alejandro Galeano para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca

En Salamanca, a 7 de Noviembre de dos mil once.

Luis Alejandro GALEANO



VNIVERSIDAD D SALAMANCA

Antonio GIL BRAVO, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad Pública de Navarra, y Miguel Ángel VICENTE RODRÍGUEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, directores del trabajo titulado “Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn”,

CERTIFICAN:

Que dicho trabajo ha sido realizado en nuestros Departamentos por **D. Luis Alejandro GALEANO**, Magister en Ciencias – Química por la Universidad Nacional de Colombia, y, encontrándose concluido, autorizan su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Salamanca, a 7 de noviembre de dos mil once.

Dr. Antonio GIL BRAVO

Dr. Miguel Ángel VICENTE RODRÍGUEZ

Agradezco muy sincera y especialmente a los Doctores Miguel Ángel Vicente Rodríguez y Antonio Gil Bravo, Directores de esta Tesis Doctoral, por su siempre amable y constante tutoría, colaboración, acompañamiento y dedicación durante el desarrollo y culminación del trabajo. Por transmitirme sus conocimientos, experiencia y hacerme un profesional un poco más competente.

Extiendo especial agradecimiento también a todo el equipo de profesores del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, a Carmen y, en especial, al Profesor Vicente Rives, por su colaboración en la realización de los experimentos de H₂-RTP, y a la Profesora Raquel Trujillano por su asesoría y acompañamiento en los análisis de superficie específica y caracterización textural; a Elena Rico, compañera doctoranda, también mi agradecimiento por su ayuda con estas últimas pruebas.

A mis nuevos amigos cultivados en Salamanca; Patricia, Gustavo, María Eugenia, Carmen, Asdrúbal, Edwin, Severiano, Thiago, Aurecy. A todos un enorme gracias.

Deseo reconocer la ingente contribución de mis estudiantes del pregrado en Química de la Universidad de Nariño, integrantes del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC), pero especialmente a Leydi Silva, Jesus Enríquez, Pedro Bravo, Cristian Luna, Angela María Delgado, Jazmin Figueroa y Claudia Benavides. Sólo por falta de espacio, pero no de aprecio, omito mencionarlos a todos. También el apoyo recibido de mis compañeros profesores del Departamento de Química de la Universidad de Nariño. A la profesora Ximena Delgado, por su invaluable ayuda para continuar en la evolución de nuestro grupo GIMFC durante mi ausencia. Al personal de la Sección de Laboratorios Especializados, por su desprendido servicio.

Deseo manifestar el más grato reconocimiento a mi familia, a mi madre María Inés, mi hermano Diego, mis niños bonitos Daniel y Sarita, y a Milena. Sin el apoyo, paciencia y

amor que todos me transmitieron durante este tiempo, no habría podido cumplir con la realización de esta meta.

Este trabajo se llevó a cabo gracias a la Comisión de Estudios Doctorales de tres años concedida a Luis Alejandro Galeano por parte de la Universidad de Nariño, Pasto – Colombia, mediante Acuerdo No. 071 del 2 de Septiembre de 2008, emanado por el Honorable Consejo Superior Universitario. Se agradece muy sinceramente esta autorización, sin la cual no habría sido posible realizar esta Tesis Doctoral.

Se agradece el soporte financiero del Ministerio Español de Ciencia e Innovación (MICINN) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través de los proyectos de investigación “Aplicaciones medioambientales de catalizadores basados en materiales de arcilla” (Ref. MAT2007-66439-C02), y “Desarrollo de catalizadores basados en materiales de arcilla más eficientes para la depuración de aguas residuales” (Ref. MAT2010-21177-C02), así como de la Junta de Castilla y León a través del Proyecto de Investigación “Desarrollo de nanomateriales basados en arcilla aplicados en procesos industriales de interés medioambiental” (Ref. SA009A11-2).

Se agradece asimismo el soporte financiero del proyecto “Estudio de la Remoción de Materia Orgánica y Patógenos de Agua Natural para Consumo, Mediante el Proceso Avanzado de Oxidación CWPO”, en sus fases I y II, cofinanciadas por la Empresa de Obras Sanitarias de Pasto – EMPOPASTO S.A. ESP –, el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de la República de Colombia – COLCIENCIAS –, la Universidad de Caldas y la Universidad de Nariño.

Aspectos puntuales de esta investigación fueron financiados por la Vicerrectoría de Investigaciones y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño – VIPRI – mediante los proyectos “Actividad Catalítica de Perovskitas de Hierro Cobre y Manganeso en la Reacción de Oxidación Húmeda de Fenol, Respecto a la de Arcillas

Modificadas con los Mismos Sistemas Metálicos” y “Métodos Químicos Alternativos Aplicados a los Lixiviados Producidos en el Relleno Sanitario Antanas”.

A todas las Instituciones y Organizaciones financiadoras se les agradece inmensamente el soporte brindado, fundamental para haber llevado a feliz término la realización de esta investigación.

Se agradece a la empresa Bentonitas Colombianas, Bentocol S.A., por suministrar muy amablemente las muestras, comercial y bruta, de la bentonita empleada en este trabajo. No menos importante ha sido la cooperación de la Empresa Municipal de Aseo de Pasto – EMAS S.A. ESP – por facilitar la toma de muestras de lixiviado en el vertedero municipal RSA.

Por último, agradecemos a las empresas TOLSA, S.A. y Arcillas y Feldespatos Río Pirón, S.A., su constante apoyo y su interés en las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo.

ÍNDICE

Capítulo I.

Introducción, Antecedentes y Estado del Arte

I.1. INTRODUCCIÓN	I-1
I.2. MINERALES ARCILLOSOS	I-4
I.2.1. Arcillas expansibles	I-9
I.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas	I-12
I.2.2.a. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	I-12
I.2.2.b. Propiedades estructurales	I-15
I.2.2.c. Propiedades texturales	I-17
I.2.2.d. Propiedades catalíticas	I-18
I.3. INTERCALACIÓN DE ARCILLAS TIPO ESMECTITA	I-21
I.3.1. Intercalación – pilarización con oligómeros mixtos	I-24
I.3.2. Incorporación de especies metálicas por impregnación húmeda	I-27
I.3.3. Incorporación de agregados (“clusters”) metálicos	I-28
I.4. INTERCALACIÓN DE ESMECTITAS CON PILARES MIXTOS BASADOS EN Al, Fe y/o Cu	I-29
I.5. INCORPORACIÓN DE Mn EN ALUMINOSILICATOS	I-44
I.6. ELIMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DE EFLUENTES ACUOSOS	I-47
I.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)	I-52
I.7.1. Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)	I-65
I.8. ELIMINACIÓN DE COLORANTES AZOICOS DE EFLUENTES ACUOSOS	I-75
I.9. DISPOSICIÓN DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO MUNICIPAL (LVMs)	I-83

I.10. ELIMINACION DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL (MON) EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO	I-90
I.11. OBJETIVOS DE ESTA TESIS DOCTORAL	I-94
I.12. DESCRIPCIÓN DE LAS PUBLICACIONES QUE COMPONEN ESTA TESIS DOCTORAL	I-95
I.12.1. Indicios de calidad de las revistas	I-104
I.13. BIBLIOGRAFÍA	I-107

Capítulo II.

Materiales de Partida y Métodos Experimentales

II.1. MATERIALES DE PARTIDA	II-1
II.2. MODIFICACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES	II-3
II.2.1. Procedimiento general de intercalación-pilarización de la arcilla	II-4
II.2.2. Procedimiento general para la evaluación catalítica de los materiales en la reacción PCFH	II-4
II.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	II-6
II.3.1. Difracción de rayos X	II-6
II.3.2. Análisis químicos	II-8
II.3.3. Capacidad de intercambio catiónico	II-8
II.3.4. Análisis térmicos	II-9
II.3.5. Adsorción de N ₂ a - 196 °C	II-10
II.3.6. Reducción a temperatura programada con H ₂	II-10
II.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X	II-12
II.3.8. Especiación de oligocaciones de Al con el reactivo Ferrón	II-12

II.4. SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN LOS EFLUENTES ACUOSOS	II-14
II.4.1. Seguimiento del naranja de metilo por espectrofotometría visible	II-15
II.4.2. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno	II-16
II.4.3. Determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno	II-18
II.4.4. Determinación del color verdadero	II-19
II.5. ESTIMACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	II-20
II.5.1. Seguimiento de la concentración de los metales activos lixiviados	II-21
II.5.2. Ensayo de máxima productividad en presencia de sustancias húmicas	II-22
II.6. BIBLIOGRAFÍA	II-23

Capítulo III.

Effect of the Atomic Active Metal Ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating Solutions on the Physico-chemical Properties and Catalytic Activity of Pillared Clays in the CWPO of Methyl Orange

ABSTRACT	III-1
III.1. INTRODUCTION	III-2
III.2. EXPERIMENTAL	III-4
III.2.1. Materials	III-4
III.2.2. Preparation of pillared clays	III-4
III.2.3. Physicochemical characterization	III-5
III.2.4. Catalytic tests	III-7
III.3. RESULTS	III-9
III.3.1. Effect of AMR value on the insertion of the active metals	III-9
III.3.2. Effect of AMR on the catalytic activity of the mixed pillared clays	III-21

III.3.2.a. NaBV-modified materials	III-21
III.3.2.b. BV-modified materials	III-25
III.4. CONCLUSIONS	III-28
III.5. REFERENCES	III-29

Capítulo IV.

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

ABSTRACT	IV-1
IV.1. INTRODUCTION	IV-2
IV.2. EXPERIMENTAL	IV-5
IV.2.1. Materials	IV-5
IV.2.2. Preparation of the Al/Fe-mixed hydrolyzed solutions	IV-5
IV.2.3. Preparation of the catalysts	IV-6
IV.2.4. Analytical methods	IV-6
IV.2.5. Catalytic experiments	IV-8
IV.3. RESULTS AND DISCUSSION	IV-10
IV.3.1. Characterization of the clay catalysts	IV-10
IV.3.2. Catalytic performance of the clay catalysts	IV-17
IV.3.3. Catalyst reuse and stability	IV-22
IV.4. CONCLUSIONS	IV-26
IV.5. REFERENCES	IV-27

Capítulo V.

Treatment of Municipal Leachate of Landfill by Fenton-like Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Using an Al/Fe-pillared Montmorillonite as Active Catalyst

ABSTRACT	V-1
V.1. INTRODUCTION	V-2
V.2. MATERIALS AND METHODS	V-4
V.2.1. Preparation of the catalyst	V-4
V.2.2. Leachate characteristics	V-5
V.2.3. Catalytic experiments	V-6
V.2.4. Analytical methods	V-7
V.3. RESULTS AND DISCUSSION	V-8
V.3.1. Physicochemical characterization of the catalyst	V-8
V.3.2. Effect of operating conditions on the catalytic performance	V-9
V.3.2.a. Effect of the Catalyst Loading (CL)	V-10
V.3.2.b. Effect of the Peroxide Addition Rate (PAR)	V-13
V.3.2.c. Effect of the peroxide concentration and dosage (PC)	V-15
V.3.3. Catalyst stability	V-18
V.4. CONCLUSIONS	V-20
V.5. REFERENCES	V-21

Capítulo VI.

Strategies for Immobilization of Manganese on Expanded Natural Clays: Catalytic Activity in the CWPO of Methyl Orange

ABSTRACT	VI-1
VI.1. INTRODUCTION	VI-2
VI.2. EXPERIMENTAL	VI-4
VI.2.1. Materials and Methods	VI-4
VI.2.2. Preparation of modified materials	VI-5
VI.2.3. Physicochemical characterization	VI-6
VI.2.3. Catalytic tests	VI-7
VI.3. RESULTS	VI-8
VI.3.1. Physicochemical characterization of materials	VI-8
VI.3.2. Catalytic assessment of materials in the CWPO elimination of methyl orange	VI-19
VI.4. CONCLUSIONS	VI-24
VI.5. REFERENCES	VI-25

Capítulo VII.

Conclusiones y Perspectivas de Continuación del Trabajo

VI.4. CONCLUSIONES	VII-1
VI.5. PERSPECTIVAS DE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO	VII-7

CAPÍTULO I
Introducción, Antecedentes y
Estado del Arte

I.1. INTRODUCCIÓN

El gran deterioro de los recursos naturales ocasionado por el *boom* industrial y tecnológico experimentado por la humanidad desde la segunda mitad del siglo XX implica un enorme reto desde el punto de vista ambiental. Por esto, actualmente es imperativo desarrollar tecnologías cada vez más eficientes en el aprovechamiento de tales recursos, que a la vez sean capaces de llevar a cabo una disminución significativa de las emisiones contaminantes a la naturaleza. Uno de los campos científicos que más puede contribuir a este fin es el desarrollo de nuevos materiales sólidos nano-estructurados, funcionales en procesos como la adsorción y la catálisis.

Como adsorbentes, los nuevos materiales han facilitado desde hace varias décadas un enorme desarrollo en la depuración de diversos sistemas, tanto en fase acuosa como en fase orgánica. Como catalizadores, estos materiales pueden, en general, incrementar el rendimiento y selectividad de las reacciones químicas de interés industrial, obviar o disminuir el uso de disolventes orgánicos, permitir la reutilización de las especies activas a lo largo de muchos ciclos de reacción e incrementar la eficiencia energética con la que se llevan a cabo estos procesos. Pueden también facilitar la depuración de recursos atmosféricos o acuosos ya contaminados con compuestos de difícil eliminación y alto impacto ambiental.

Por otro lado, las arcillas son sólidos nano-estructurados con propiedades fisicoquímicas singulares, que han resultado muy atractivas para la preparación de nuevos materiales funcionales. Las arcillas modificadas han sido objeto de gran interés e investigación desde hace mucho tiempo, pero especialmente en las últimas tres décadas puesto que a la actividad de los materiales resultantes en reacciones clásicas de petroquímica se han sumado más recientemente otros campos como la síntesis de compuestos orgánicos especiales, la sustitución de ácidos y otros compuestos inorgánicos como especies catalíticas de muchos procesos a escala en fase homogénea, así como la descontaminación ambiental tanto acuática como atmosférica. Todos estos

procesos están relacionados con la Ingeniería Medioambiental y con la denominada Química Verde.

La intercalación de arcillas con oligómeros inorgánicos y su posterior estabilización térmica para dar como resultado las denominadas arcillas pilareadas ha constituido una nueva familia de materiales, inicialmente desarrollados como resultado de la búsqueda de catalizadores sólidos ácidos y económicos, similares a las zeolitas. Sin embargo, en los últimos años se han identificado nuevos horizontes igualmente prometedores a partir de la química de intercalación en arcillas, como la preparación de adsorbentes específicos, nano-materiales compuestos y catalizadores cada vez más versátiles, estables y activos en mayor número de reacciones. De particular interés ha resultado la preparación de arcillas pilareadas con sistemas metálicos mixtos que, todavía principalmente basados en la química en disolución del aluminio, permiten la inmovilización de diversos metales de manera muy específica en la interlámina de estos aluminosilicatos.

En otro ámbito, la creciente contaminación de las fuentes naturales de agua con compuestos orgánicos tóxicos y poco biodegradables constituye un problema ambiental de gran preocupación. Estos contaminantes provienen no sólo de la industria y la agricultura, sino que más recientemente han merecido un capítulo aparte también los Lixiviados de Vertedero Municipal (LVM), como efluentes altamente contaminantes que se producen a gran escala en los vertederos de residuos sólidos. Incluso, la presencia significativa de Materia Orgánica Natural (MON) en las fuentes superficiales de agua puede resultar peligrosa debido a los problemas de salud pública que se pueden derivar del consumo de SubProductos de Desinfección (SPDs), potencialmente formados en la etapa de tratamiento con cloro aplicada en los sistemas de producción de agua para consumo humano. La destrucción específica de estas sustancias nocivas se podría realizar de manera muy eficiente desde la perspectiva de la catálisis heterogénea. Existen numerosos trabajos recientes que señalan la posibilidad de controlar este tipo de contaminantes empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, activado catalíticamente en fase heterogénea con sólidos a base de hierro o

cobre inmersos en una matriz sólida. A este método en la literatura se le ha denominado Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH, *CWPO* por sus siglas en inglés). Las arcillas pilareadas con sistemas mixtos de aluminio junto con hierro y/o cobre han destacado por su alta actividad en esta reacción bajo condiciones muy suaves de temperatura y presión, que pueden facilitar considerablemente el escalado del proceso. No obstante, la incursión más decidida de estos materiales en el tratamiento de efluentes contaminantes reales mediante esta técnica aún requiere un mayor estudio, que permita establecer una serie de factores fundamentales, entre los que cabe destacar: *(i)* obtener un conocimiento más concreto acerca de la naturaleza de las especies que resultan más activas en la reacción en fase heterogénea, cuando se emplean arcillas pilareadas como catalizadores, *(ii)* encontrar las condiciones óptimas para preparar arcillas pilareadas con hierro, cobre u otros metales activos en la reacción PCFH, que sean a la vez altamente activas y estables a la lixiviación química de los mismos en el medio de reacción y que puedan operar preferiblemente a valores de pH cercanos a la neutralidad, característicos de una gran variedad de efluentes contaminantes reales, y *(iii)* establecer las condiciones óptimas de operación de esta reacción desde el punto de vista técnico-económico para el tratamiento de mayor variedad de sistemas contaminantes reales de alto impacto y significado medioambiental, como las aguas residuales industriales de la industria textil y química, o los LVMs, entre otros.

De acuerdo con los requisitos indicados, en el presente trabajo se ha estudiado la peroxidación catalítica en fase húmeda del Naranja de Metilo (NM) en fase acuosa diluida, elegida como molécula modelo, en presencia de una bentonita natural colombiana pilareada con disoluciones oligoméricas mixtas de Al/Fe, Al/Cu o Al/(Fe-Cu). Para estimar la potencial producción a escala industrial de estos materiales, se ha estudiado también la modificación de la bentonita con disoluciones mixtas Al/Fe en medio concentrado, con el fin de facilitar su aplicación en el tratamiento de efluentes contaminantes reales representativos. Los materiales modificados con el sistema mixto Al/Fe en medio concentrado fueron probados en la PCFH de MON presente en una

fuentes de agua superficial, actualmente empleada como materia prima en la producción de agua para consumo humano en la ciudad de Pasto, al suroeste de Colombia. A continuación, se ha estudiado el efecto de algunos factores de reacción claves para la potencial aplicabilidad de esta tecnología en el tratamiento de LVMs. Por último, dada la gran versatilidad del Mn para catalizar reacciones redox y la dificultad para incorporar este metal en este tipo de arcillas por el método convencional de co-intercalación con Al, se han comparado varios métodos alternativos de incorporación de Mn y la actividad de los materiales resultantes en la degradación de NM a valores de pH cercanos a la neutralidad (7,5).

I.2. MINERALES ARCILLOSOS

Las arcillas y sus minerales relacionados son materiales industriales muy importantes, con una enorme cantidad de aplicaciones tecnológicas documentadas. Las arcillas se pueden utilizar en soluciones tecnológicas agrícolas, de ingeniería y construcción, en corrección ambiental, geología, así como en muchas otras aplicaciones misceláneas. La comprensión de la estructura y las características físico-químicas de las arcillas es un tema, por ende, de gran interés. Las arcillas son materiales abundantes en la naturaleza y su diversidad de propiedades depende de la estructura y composición. Según Grim [1], un material arcilloso se puede definir, en general, como “cualquier material natural, terroso, arcilloso constituido por partículas finas”. El término arcilla (*clay*, en inglés) no tiene significado genético porque se usa de manera general para productos residuales de meteorización, productos alterados hidrotérmicamente y depósitos sedimentarios, pero tiene otra acepción relacionada con el tamaño de partícula; la fracción formada por las partículas de tamaños más pequeños se denomina fracción arcillosa. Los científicos que trabajan con arcillas consideran 2 μm como el límite superior para el tamaño de partícula de los materiales arcillosos [2].

Los minerales arcillosos se pueden entonces definir como materiales cristalinos con tamaño de partícula menor a 2 μm , formados por aluminosilicatos o silicatos de aluminio y/o magnesio hidratados, que pueden contener cantidades variables de hierro, potasio, sodio y otros elementos. Pertenecen a la familia de los filosilicatos y aunque existe una gran variedad de estos minerales, todos conservan en común una estructura constituida por capas orientadas paralelamente, subdivididas en dos simetrías principales: Octaedros (O) y tetraedros (T) (Figura I.1) [3-5].

La capa O comprende un empaquetamiento de oxígenos e hidroxilos en el cual aluminio y magnesio, principalmente, se sitúan en coordinación octaédrica. Otros metales como hierro, cromo o manganeso se pueden también encontrar en pequeñas cantidades en estos sitios. Cuando el aluminio, con una carga 3+ es el catión presente en la capa octaédrica, solo dos terceras partes de las posiciones disponibles están ocupadas para compensar las cargas negativas y el mineral se denomina dioctaédrico. Cuando el metal presente es el magnesio, con carga 2+, todas las posiciones disponibles se encuentran ocupadas y el mineral se denomina trioctaédrico. En el caso de arcillas naturales es usual la presencia simultánea de ambos metales en la capa O, llevando a un carácter intermedio dioctaédrico-trioctaédrico en el mineral.

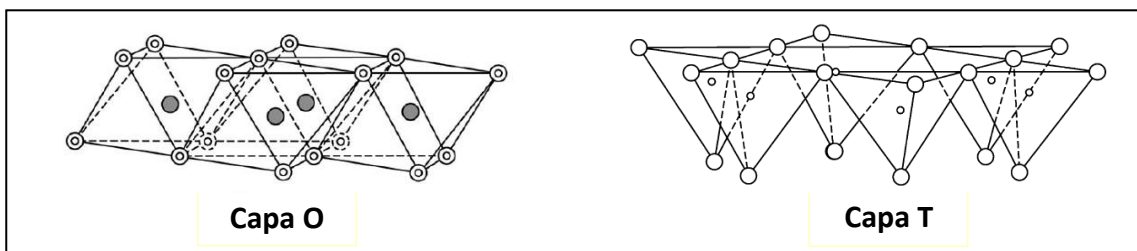


Figura I.1. Esquema de las capas octaédrica y tetraédrica, constituyentes de los minerales arcillosos

Las capas T están constituidas por tetraedros $(\text{MO}_4)^{4-}$ en los cuales el catión (M) predominante es el Si^{4+} , pero frecuentemente puede ser substituido por Al^{3+} y ocasionalmente por Fe^{3+} en cantidades variables. Los tetraedros se unen entre sí a través de iones O^{2-} situados en sus tres vértices basales quedando uno libre [3,4]. Estos

tetraedros se organizan para formar una red hexagonal que se repite casi indefinidamente a escala molecular, en dos dimensiones [6].

La estructura de una lámina de arcilla es el resultado de la condensación de capas tetraédricas con capas octaédricas, que proviene de compartir oxígenos o hidroxilos apicales. Esta condensación es geoméricamente posible debido a que los oxígenos involucrados, tanto en las capas O como en las T, tienen aproximadamente la misma distancia entre ellos (O-O ~ 0,27 nm) [4]. Cuando la lámina es conformada por una capa tetraédrica y una octaédrica, el mineral resultante se denomina tipo 1:1 o TO. Si por el contrario, el acoplamiento ocurre entre dos capas tetraédricas y una octaédrica en medio de aquéllas, se trata de un mineral tipo 2:1 o TOT. La composición y estructura de las principales arcillas industriales, por ejemplo, caolines, esmectitas, paligorskitas y sepiolitas, son muy diferentes aun cuando se encuentren construidas todas a partir de capas O y T como bloques estructurales básicos. La mayoría de las diferencias en las propiedades físicas y químicas de estos minerales se deben a la ordenación y la composición de las capas [6].

Cuando las capas tetraédricas y octaédricas se condensan en una lámina, la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra o cargada negativamente. La neutralidad se alcanza si: *(i)* la capa octaédrica contiene cationes trivalentes (usualmente Al^{3+} y Fe^{3+}) en dos terceras partes de estos sitios disponibles y vacantes en la restante tercera parte o *(ii)* todos los sitios octaédricos se encuentran ocupados por cationes divalentes (usualmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}), y *(iii)* la capa T contiene Si^{4+} en todos los tetraedros. Por otra parte, la lámina puede quedar con una carga neta negativa por: *(i)* sustitución parcial de Si^{4+} por Al^{3+} y/o Fe^{3+} en la capa T; *(ii)* sustitución de Al^{3+} o Mg^{2+} por cationes de menor carga en los sitios octaédricos, y/o *(iii)* presencia de vacantes catiónicas en los sitios octaédricos. Esta deficiencia en la carga laminar es una de las características más importantes de los filosilicatos tipo 2:1, ya que induce a ocupar el espacio entre láminas (espacio interlaminar) con cationes en distinto grado de hidratación. En los filosilicatos tipo 2:1, la carga laminar negativa puede variar entre 0,2 para algunas montmorillonitas y hectoritas hasta 2,0 para algunas micas (valores sobre

fórmula estructural unidad). En filosilicatos 1:1, por su parte, la carga laminar usualmente es muy cercana a cero [6].

La composición de los minerales arcillosos se suele expresar en términos de la proporción de los respectivos óxidos. No obstante, si se toma la celda unitaria como referencia, se puede derivar mayor información sobre la estructura. De esta manera, la fórmula de una caolinita, por ejemplo, se puede expresar como $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, de donde la ocupación catiónica de las capas T y O se denota con los superíndices (IV) y (VI), respectivamente. Con este sistema, todos los minerales tipo 1:1 tienen el mismo grupo aniónico terminal $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, mientras que para los minerales tipo 2:1 es invariablemente $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Un mineral dioctaédrico 2:1 con carga laminar de cero (tipo pirofilita; ver tabla I.1), se puede representar entonces con la fórmula ideal $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. De manera análoga, uno trioctaédrico 2:1 tipo talco tendrá una fórmula ideal $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ [7]. No obstante, este tipo de formulación implica incluir cierto grado de incertidumbre en el momento de hacer la asignación de los cationes en las diferentes posiciones T u O de la estructura cristalina. Por ello, cuando se desea emplear este sistema se deben necesariamente incluir algunas suposiciones basadas en los tamaños iónicos de los cationes y su empaquetamiento, las cuales se discuten en detalle en Brown *et al.* [8].

Por tanto, una clasificación de los filosilicatos debe considerar, como mínimo, el tipo de condensación estructural (número de capas O y T que constituyen cada lámina), el déficit de carga laminar \underline{z} (expresado en términos de la fórmula unidad aniónica respectiva) y el grado de ocupación de la capa octaédrica (di- o tri-octaédrica). Por último, aunque la mayoría de los filosilicatos tienen estructura laminar, hay un grupo con estructura fibrosa. En la tabla I.1 se presenta una clasificación general de los filosilicatos, en función de estos criterios de diferenciación [8,9].

Tabla I.1. Clasificación de los filosilicatos en función del número de capas por lámina (Tipo de lámina), el déficit de carga laminar z (Grupo) y la ocupación de la capa O (Subgrupo).

Estructura Laminar			
Tipo de lámina	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1 (TO)	Caolines $z = 0$	Tri	Serpentina
		Di	Caolinita/Haloisita
2:1 (TOT)	Talco-Pirofilita $z = 0$	Tri	Talco
		Di	Pirofilita
	Micas $z = 2$	Tri	Flogopita
		Di	Moscovita
	Illitas $z \sim 1,8$	Di	Illita
		Vermiculitas $z = 1,2 - 1,8$	Tri
	Di		Vermiculita
	Esmectitas $z = 0,4 - 1,2$	Tri	Saponita/Stevensita
		Di	Montmorillonita/Beidellita
	2:1:1 (TOTO)	Cloritas $z = \text{variable}$	Tri
Di			Al-Clorita
Estructura en Fibras			
Láminas 2:1			Sepiolita/paligorskita

Una de las características más importantes de los filosilicatos es el espesor de su lámina, ya que se puede evaluar directamente mediante la Difracción de Rayos X (DRX). El espesor de lámina sumado a la distancia interlaminar a lo largo del eje cristalográfico c corresponde al espaciado basal, y puede variar desde 0,91 – 0,95 nm en el talco y pirofilitas hasta 1,40 – 1,45 nm para las cloritas. Los valores más altos para las cloritas

se deben a la ocupación de la interlámina por una capa octaédrica adicional, con una secuencia tipo TOTO. En el talco, el espacio interlaminar se encuentra vacío debido a la neutralidad de sus láminas, mientras en las micas e illitas se encuentra ocupado por cationes alcalinos y alcalinotérreos anhidros, principalmente potasio, que mantienen prácticamente colapsadas las láminas unas sobre otras debido a fuertes interacciones electrostáticas (espesor $\sim 1,0$ nm), impidiendo su fácil intercambio por otras especies.

El espacio interlaminar en esmectitas y vermiculitas aloja cationes alcalinos y alcalinotérreos hidratados (espesor $\sim 1,2$ nm cuando la interlámina se encuentra ocupada por cationes poco hidratados, y alrededor de $1,4$ nm cuando los cationes están hidratados en mayor extensión), que pueden ser fácilmente intercambiados [6].

I.2.1. Arcillas expansibles

Aunque ya se ha presentado la posibilidad de expandir aluminosilicatos tipo 1:1 con muy baja o nula carga laminar como los caolines, con moléculas pequeñas tales como dimetilsulfóxido, N-metilformamida o urea [10-12], los minerales tipo 2:1 de carga laminar intermedia, denominados esmectitas (ver tabla I.1), han destacado por su fácil intercalación aun con especies voluminosas, gracias a su capacidad de intercambio catiónico [1,6]. En este último grupo de minerales se presenta en considerable extensión el fenómeno de la sustitución isomórfica dentro de las láminas estructurales. Como se indicó anteriormente, la sustitución por metales con menor estado de oxidación y la presencia de vacantes catiónicas generan cargas negativas netas en la superficie de las láminas, que tienen que ser compensadas para estabilizar la estructura. Esto propicia una alta Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y un espaciado basal (d_{001}) relativamente amplio en comparación con el espesor propio de la lámina estructural (ver Figura I.2).

Los minerales del grupo de las esmectitas se usan frecuentemente en la preparación de arcillas pilareadas, por lo que es interesante describir en más detalle la clasificación de las esmectitas. Este grupo se puede dividir a su vez en saponitas

(trioctaédricas) y montmorillonitas (dioctaédricas) (ver tabla I.1). El ejemplo más común de las saponitas es la saponita en sí misma y tiene una fórmula ideal: $M_x^+ (Si_{8-x}Al_x)^{IV} (Mg_6)^{VI} O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, donde M^+ son los cationes de compensación de carga y x , la carga laminar, se encuentra entre 0,6 y 1,2 por celda unidad. La hectorita también se encuentra en este subgrupo, pero su sustitución isomórfica preferencial de Li por Mg ocurre en la capa octaédrica.

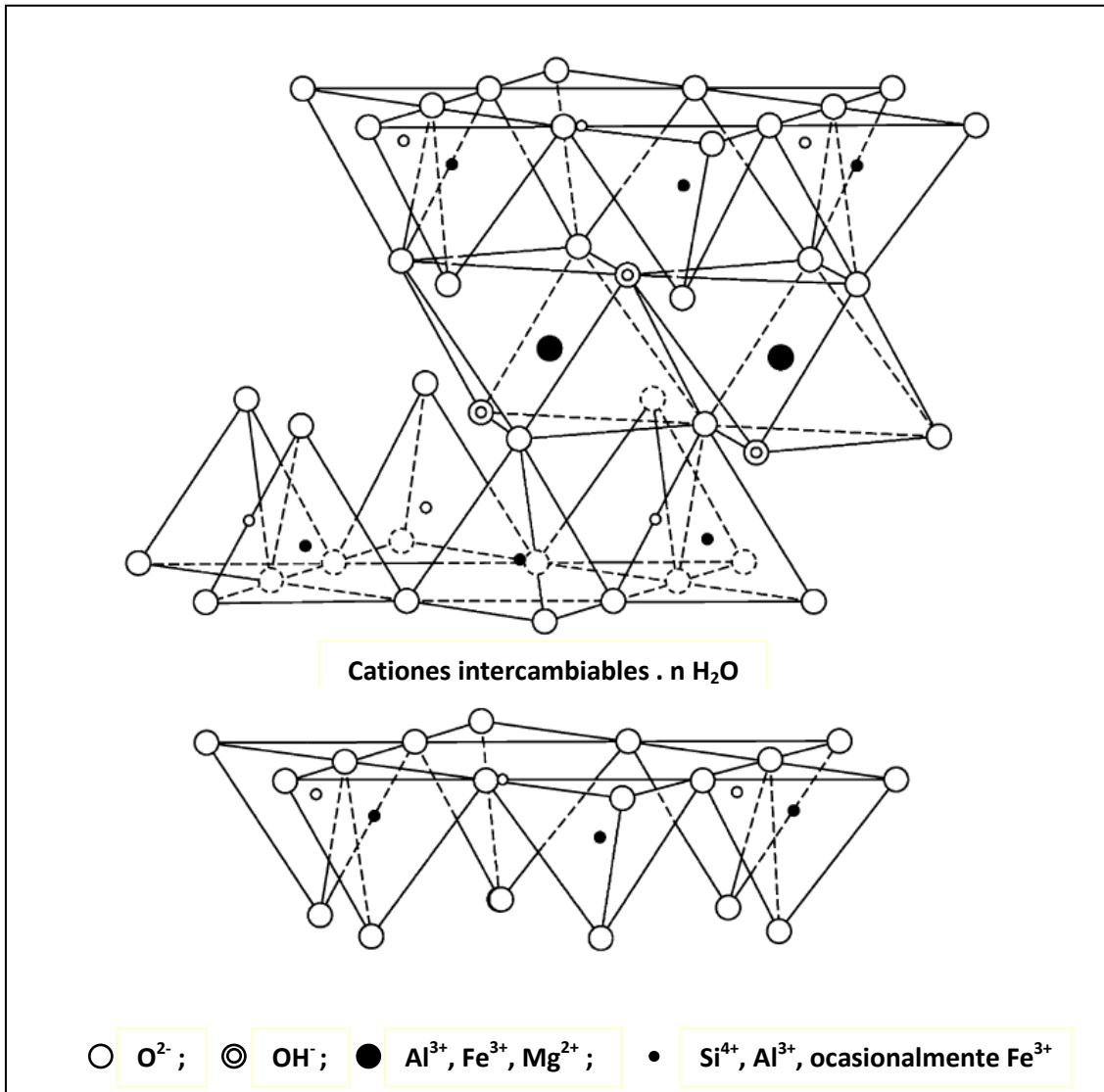


Figura I.2. Diagrama esquemático de la estructura de una esmectita

Por su parte, las montmorillonitas cubren un amplio intervalo de materiales. Los dos extremos del mismo presentan composiciones en las que la carga laminar se origina bien completamente por sustituciones en la capa tetraédrica, o bien completamente en la capa octaédrica. El primer caso corresponde a la beidellita: $M_x^+ (Si_{8-x}Al_x)^{IV} (Al_4)^{VI} O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, mientras la especie con carga laminar completamente octaédrica también se denomina, aunque un poco confusamente, como montmorillonita: $M_x^+ (Si_8)^{IV} (Al_{4-x}Mg_x)^{VI} O_{20}(OH)_4$. En este subgrupo de las esmectitas, el déficit de carga se encuentra igualmente entre 0,6 y 1,2 por celda unitaria [7]. Aunque claramente el metal octaédrico predominante en este subgrupo de esmectitas es el Al, una serie de materiales con fórmulas estructurales semejantes a las beidellitas en donde todo el Al octaédrico ha sido reemplazado por Fe, se denomina genéricamente nontronita [3,13].

Por otro lado, a una familia de minerales naturales con alto contenido de esmectita se le ha dado la denominación general de bentonita. El término bentonita se asignó por primera vez a un sólido plástico y altamente coloidal, con capacidad de expandir muchas veces su volumen original en presencia de agua, que forma geles tixotrópicos aun en concentraciones pequeñas y que está constituido primordialmente por montmorillonita. Este material fue descubierto en las cercanías de Fort Benton, Estados Unidos, a lo que se debe el nombre. En general, la esmectita se encuentra en las bentonitas íntimamente mezclada con materiales de difícil identificación o interestratificada hasta en un 50 % con otros minerales arcillosos de difícil expansión como la caolinita y la illita [5]. Minerales no arcillosos en cantidades variables como cuarzo, calcita, dolomita y yeso son otros acompañantes frecuentes de los sólidos crudos pertenecientes a esta familia. Una descripción detallada del origen geológico, las variaciones en la composición mineralógica y química, y las numerosas aplicaciones de las bentonitas en la industria farmacéutica, petroquímica y agronómica, entre otras, se encuentra disponible en los trabajos de Grim y Güven [14] y, más recientemente, de Harvey y Lagaly [15].

I.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las características de las arcillas son muy variadas y susceptibles de ser abordadas desde varios enfoques. En muchas aplicaciones la determinación precisa de las propiedades reológicas es indispensable, en otras lo es la evaluación estructural y de la cristalinidad, el comportamiento a altas temperaturas o las propiedades texturales. En nuestro estudio, las propiedades que proveen información más relevante acerca de la viabilidad de modificar los materiales por técnicas de química topotáctica como la pilarización, son las que se relacionan a continuación:

I.2.2.a. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Como consecuencia de las sustituciones isomórficas que tienen lugar en las capas tetraédricas y octaédricas de las arcillas, las láminas de las esmectitas poseen cargas negativas netas que, como ya se mencionó, son compensadas con varios tipos de cationes que se intercalan en el espacio interlaminar. La cantidad de carga positiva aportada por estos cationes es una medida de la carga laminar negativa del mineral [16].

En función de las propiedades de hidratación, la fortaleza de interacción con las láminas de la arcilla, la magnitud de la carga laminar que se encuentra compensada, e incluso el número y localización de grupos OH^- estructurales repeliendo su agua de hidratación, se puede estimar el grado de reversibilidad de la “adsorción” de estos cationes y por tanto, la CIC del material [5,13]. La CIC de los minerales arcillosos se define como la cantidad de cationes intercambiables a un valor de pH dado [17]. Aunque la unidad recomendada por la IUPAC es el $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, es numéricamente equivalente a la forma tradicionalmente empleada en la literatura, $\text{meq}/100 \text{ g}$ de arcilla calcinada.

La CIC de los minerales arcillosos en general se encuentra relacionada con la carga laminar; sin embargo, la CIC experimental solamente corresponde a la carga

laminar cuando todos los cationes de compensación de carga son intercambiables. La CIC equivale a la suma de dos tipos de cargas:

- (i) Sustitución isomórfica en las láminas. Esta carga estructural también se denomina constante o permanente y se genera por sustituciones o vacantes catiónicas en las capas tetraédrica u octaédrica [18]. En la mayoría de los casos, los cationes de compensación son intercambiables. Sin embargo, interacciones específicas con las capas T pueden impedir el intercambio cuantitativo de los cationes de compensación. Un ejemplo representativo es el del potasio en illitas y micas, el cual se fija fuertemente entre las cavidades di-trigonales de las capas T [19].
- (ii) Coordinación de cationes en los bordes de las láminas que, dependiendo del pH, se completan con H_3O^+ , H_2O u OH^- . Esta carga pH-dependiente puede variar además con la fuerza iónica de la disolución, y se denomina carga variable. La contribución de la carga variable al total de la carga depende en general de la morfología de las partículas y de la relación de área superficial de los bordes respecto a la de las caras. En el caso de las esmectitas, según Anderson y Sposito [20], la carga pH-dependiente puede variar entre un 10 y un 20 % del total de carga.

Esmectitas como la montmorillonita presentan valores de CIC en el intervalo de 70 – 120 meq/100 g. El intercambio catiónico se ve afectado por muchos factores, como: tamaño de partícula, temperatura, concentración de la disolución, concentración y tipo de medio para la suspensión de la arcilla, etc. Debido a la contribución de la componente pH-dependiente, la CIC se suele determinar a un valor de pH neutro.

Existen varias metodologías publicadas en la literatura para determinar la CIC [4,21], pero debido a las numerosas variables que pueden influir en el proceso de medida, los resultados obtenidos para una misma muestra pueden diferir bastante de un método a otro. Por ello, es conveniente emplear un protocolo de análisis previamente estandarizado para llegar a resultados reproducibles y comparativos. Los

métodos clásicos se basan en el intercambio de los cationes originales del mineral arcilloso por un catión de referencia. Pero se debe tener en cuenta que todos los cationes no presentan la misma capacidad para ser reemplazados, ni el mismo poder para reemplazar a otros. De tal manera que, considerando que el intercambio debe ser cuantitativo en relación a las cargas, para la determinación de la CIC es necesario emplear cationes de referencia preferenciales o que interactúen más fuertemente con la superficie del mineral que los cationes que van a ser reemplazados. Uno de los cationes que presenta mayor afinidad para intercambiarse en los minerales arcillosos es el NH_4^+ , solo superado por el Cs^+ [17]. De esta forma, los métodos experimentales que más se han empleado en la determinación de CIC son:

- (i) Intercambio con protones y posterior titulación, propuesto inicialmente por Grim [5]. Sin embargo, este método no se empleó más debido a que el intercambio con protones puede llevar a la auto-transformación de algunos minerales arcillosos.
- (ii) Dado que las especies orgánicas se intercalan preferencialmente sobre las inorgánicas, se han empleado algunas, especialmente el azul de metileno, en la determinación de la CIC y la superficie específica de minerales arcillosos. Aunque usualmente necesitan un solo paso para lograr el intercambio cuantitativo de los cationes inorgánicos, la determinación de la CIC por intercambio con azul de metileno es cuestionable debido a que esta molécula puede tomar más de una orientación cuando se encuentra adsorbida en la superficie del mineral. El azul de metileno presenta un área molecular en la orientación plana relativamente alta ($1,32 \text{ nm}^2$), lo que puede llevar a que, especialmente en minerales arcillosos con alta carga laminar, el área interlaminar disponible pueda ser menor que el área que ocuparía el azul de metileno, situación en la cual la cantidad de colorante adsorbido no se puede igualar con la CIC.
- (iii) Muchos métodos emplean NH_4^+ como catión de referencia. De hecho, el método que comprende el reemplazo extensivo con acetato de amonio

seguido de lixiviación del mismo usualmente ha servido como procedimiento estándar [17]. Aunque es tedioso, porque se requieren varias etapas de tratamiento para lograr el intercambio cuantitativo, tiene las siguientes ventajas: (j) el intercambio se puede llevar a cabo a un valor de pH bien definido empleando disoluciones tamponadas (pH 7,0 para el acetato y pH 8,5 para $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$), y (jj) se pueden emplear varias técnicas analíticas para determinar el contenido de nitrógeno amoniacal presente en el material previamente intercambiado (titulación Kjeldahl, acidimetría, electrodo específico para amonio, colorimetría).

- (iv) Uso de cationes alcalinos o alcalinotérreos. También resulta laborioso porque requiere varios ciclos para alcanzar el intercambio completo. Se pueden emplear diferentes técnicas para la cuantificación de dichos cationes, como conductividad, medidas electroquímicas con electrodos específicos, nefelometría, etc., aunque no todas estas técnicas se encuentran siempre disponibles en un laboratorio convencional.

I.2.2.b. Propiedades estructurales

Dentro de las propiedades más interesantes que exhiben las arcillas como soportes catalíticos están su estructura laminar y su elevada cristalinidad. Debido a su amplia diversidad estructural (ver Tabla I.1), los minerales arcillosos son difíciles de identificar y cuantificar. La Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) sigue siendo la técnica estándar en la identificación de minerales, aunque la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) juega un papel cada vez más importante en este aspecto. Sin embargo, la identificación de los minerales arcillosos presentes en una muestra se puede llevar a cabo más fácilmente a partir de patrones de difracción de películas orientadas (DRX-PO), ya que en éstos se incrementa la intensidad de las reflexiones basales o $00l$. Los picos hkl no suelen ser muy útiles en estos casos, ya que los minerales arcillosos son todos muy similares en sus direcciones x e y [22]. Aunque el cuarzo no es

un mineral arcilloso, usualmente se encuentra también presente en la fracción arcillosa de muestras naturales. Su pico más intenso aparece a $26,65^\circ 2\theta$ y el segundo a $20,85^\circ 2\theta$ para la radiación $\text{CuK}\alpha$.

De acuerdo a lo anterior, la mayoría de los picos en DRX importantes para los minerales arcillosos se encuentran a ángulos de difracción menores a $20^\circ 2\theta$. El ángulo al que aparecen las señales en un difractograma es la información más útil que se puede extraer para la identificación de las especies presentes, pero otra característica importante de las reflexiones debidas a arcillas es que se caracterizan por anchos de pico mayores a los de especies muy bien cristalizadas en dominios de tamaño de partícula más amplios, como en el caso del cuarzo. Esto se debe a que, en general, a medida que decrece el tamaño de partícula de un dominio cristalino, la señal difractométrica asociada se vuelve notablemente más ancha [22].

Las esmectitas son fácilmente identificadas en un material arcilloso comparando los patrones de difracción de la muestra secada al aire y de la muestra solvatada con etilenglicol. Saturadas con un catión de intercambio divalente y secadas al aire, a temperatura ambiente y bajo una humedad relativa moderada, las esmectitas presentan una reflexión 001 intensa cerca de $6,0^\circ 2\theta$ (1,5 nm), mientras que en sus preparaciones glicoladas esta señal se desplaza hasta aproximadamente $5,2^\circ 2\theta$ (1,7 nm). Por su parte, la homoionización con potasio seguida de tratamiento térmico a 300°C colapsa las esmectitas presentes en la muestra hasta un espaciado basal cercano a 1,0 nm, generando un patrón de difracción similar al de una illita debido a la inclusión del catión en los huecos di-trigonales de las capas T, como se indicó anteriormente. Adicionalmente, la reflexión 060 en las esmectitas permite la distinción entre los subgrupos di-octaédricos y tri-octaédricos, ya que la dimensión b de la celda es sensible al tamaño de los cationes y el grado de ocupación de la capa octaédrica [22].

Bajo ciertas condiciones de análisis, la DRX permite también realizar una aproximación semi-cuantitativa a la composición mineralógica de las arcillas [22,23], pero según Moore y Reynolds [22], es una tarea sumamente laboriosa que demanda experiencia, paciencia, destreza y hasta un poco de suerte. En los trabajos de Thorez

[23], Brindley y Brown [24], Moore y Reynolds [22] y, más recientemente, Środoń [25], se describen detalladamente las técnicas para la identificación y análisis cuantitativo de los minerales arcillosos.

I.2.2.c. Propiedades texturales

La superficie específica de los minerales arcillosos es una de sus propiedades más importantes con objeto de controlar los fenómenos de superficie, de enorme relevancia en las aplicaciones catalíticas. Las esmectitas, por su estructura laminar, poseen una pequeña superficie específica en los bordes comparada con la de sus caras. Debido a las diversas formas de apilamiento de las láminas y al colapso de buena parte de ellas, las isothermas de N₂ a 77 K proporcionan áreas totales entre 30 y 80 m²/g [4,26]. No obstante, la pilarización de estos materiales con oligocaciones inorgánicas lleva a un incremento sustancial de la superficie específica hasta valores cercanos a los 200 – 300 m²/g, principalmente representada en microporos, disponible para aplicaciones en adsorción y catálisis. A diferencia de lo observado con los materiales crudos, esta textura se mantiene en intervalos de temperatura mucho más amplios.

Numerosos trabajos recientes evidencian el gran interés que suscita actualmente la caracterización de la estructura microporosa de las arcillas pilareadas [27]. Se ha encontrado que la superficie específica y porosidad de estos materiales dependen básicamente del espaciado interlaminar y la distancia entre pilares. Estas características a su vez pueden ser controladas en gran medida con el ajuste apropiado de los parámetros de preparación, entre los que cabe destacar la naturaleza de los oligómeros empleados para la intercalación y la relación de cantidad entre tales oligómeros adicionados y el aluminosilicato de partida. Estos parámetros tienen un impacto directo sobre la distancia interlaminar alcanzada en los materiales expandidos resultantes, pero también sobre la distancia interpilar y, por ende, sobre el tipo y contenido neto de poros.

Las arcillas pilareadas (PILCs, por sus siglas en inglés) presentan una porosidad heterogénea. Remy *et al.* [28] encontraron que, en general, ni el modelo BET ni el modelo Langmuir pueden ser aplicados satisfactoriamente sobre las PILCs, toda vez que la adsorción en multicapa requerida para el primero, no se puede dar en la región microporosa de los sólidos (región interlaminar), mientras que la adsorción sobre la superficie externa (a menudo no despreciable en este tipo de materiales) no es considerada adecuadamente por la ecuación de Langmuir. De esta manera, y para eliminar la ambigüedad en la determinación del volumen microporoso y la superficie externa de las PILCs, sugieren la aplicación de una forma alternativa de la misma relación bajo el supuesto de que para estos materiales, la totalidad del volumen microporoso se encuentra lleno en el intervalo de presiones de validez de la ecuación BET ($0,05 - 0,25 p/p^0$) y se toma como material de referencia una sílice no microporosa, puesto que la adsorción de N_2 sobre la superficie externa de las arcillas (modificadas o no) debe ser muy similar a la que se presenta sobre ese material de referencia.

I.2.2.d. Propiedades catalíticas

Las arcillas han sido empleadas desde mucho tiempo atrás en aplicaciones catalíticas. Los catalizadores de craqueo catalítico ampliamente usados en procesos petroquímicos desde la década de 1950 [29], se basaron originalmente en arcillas tratadas por activación ácida, pero algunos años más tarde fueron casi totalmente sustituidas por aluminosilicatos sintéticos (zeolitas), que mostraron mayor eficiencia y selectividad en esta reacción. Sin embargo, muchos otros procesos para la preparación de compuestos orgánicos todavía actualmente se fundamentan en métodos ineficientes, que emplean disolventes volátiles y producen altos volúmenes de residuos de hasta 50 veces el del producto. Por esto, realizar estos procesos en condiciones heterogéneas es una de las estrategias más novedosas e importantes para reducir la producción de residuos en reacciones orgánicas en fase líquida. Si el catalizador de una reacción permanece en una fase sólida independiente, el uso de una fase acuosa (donde recae la mayor parte de los residuos) se vuelve innecesario. Un beneficio

adicional de esta estrategia es minimizar o incluso evitar el uso de un disolvente, e incrementar la selectividad gracias a las restricciones de tamaño impuestas por las dimensiones de los poros en los catalizadores sólidos [30].

Los minerales arcillosos son excelentes materiales para el desarrollo de esta tecnología limpia. Son soportes catalíticos y catalizadores en sí mismos, muy eficientes en una gran variedad de reacciones orgánicas, mientras suelen exhibir al mismo tiempo una alta regio-selectividad o selectividad de forma. La mayor parte de los trabajos con arcillas se concentraron inicialmente en el tratamiento ácido o de intercambio catiónico para incrementar la acidez Brønsted o Lewis. Sin embargo, en los últimos años este uso se ha diversificado de manera que los minerales arcillosos son ahora reconocidos como catalizadores eficientes de un amplio rango de reacciones, que incluyen transformaciones redox y ciclo-adiciones (por ejemplo, Diels-Alder), entre otras [31].

La alta superficie de algunas arcillas modificadas, como las arcillas pilareadas, permite su aprovechamiento como soportes eficaces de diversas especies activas (usualmente inorgánicas), favoreciendo las ventajas de la catálisis heterogénea para muchas reacciones de importancia industrial. Pero el origen de la actividad catalítica en las arcillas trasciende este aspecto, lo cual ha sido resumido recientemente por Adams y McCabe [30], en los siguientes atributos generales:

- (i) Baja dimensionalidad: La bidimensionalidad de los canales porosos presentes en los minerales arcillosos lleva a que las moléculas en su superficie sean más propensas a chocar entre ellas de lo que podrían hacerlo en tres dimensiones. Esto a su vez lleva a una mayor frecuencia de colisiones y, por ende, mayor reactividad.
- (ii) Características estructurales: La presencia habitual de especies de aluminio o hierro localizadas en los bordes de los cristales proporcionan acidez de tipo Lewis, mientras que la disociación de moléculas de agua coordinadas a cationes interlaminares de alta carga y bajo radio (como Al^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+}) proveen acidez de tipo Brønsted. Ambos tipos de acidez son requeridos para

catalizar muchas reacciones de importancia. Por su parte, la actividad redox se puede derivar de la intercalación de cationes activos en este tipo de reacciones como, por ejemplo Cu^{2+} o Fe^{3+} , en la región interlaminar de las esmectitas.

- (iii) Selectividad de tamaño/forma: Si se comparan las propiedades catalíticas de las arcillas sometidas a intercambio catiónico o activación ácida con las de las zeolitas, resultan relativamente pobres a temperaturas superiores a 150 °C. No obstante, justamente para dar solución a esta desventaja se prepararon por primera vez las arcillas pilareadas, con el beneficio adicional de que los pilares pueden ser por sí mismos centros catalíticamente activos. En función del tamaño y distribución de los pilares, las dimensiones de los canales moleculares formados mediante la pilarización también imparten un grado de selectividad de forma y tamaño a las reacciones en las que se emplean PILCs como sólidos activos.
- (iv) Catalizan reacciones inorgánicas: Aunque los minerales arcillosos son conocidos como catalizadores de reacciones orgánicas, recientemente se ha documentado que también pueden catalizar reacciones inorgánicas de difícil ocurrencia, como el intercambio de ligandos en complejos sustitucionalmente inertes de Cr(III) [32] o Co(III) [33] (configuraciones d^3 - o d^6 - con t_{2g} semillena o llena, respectivamente). De esta forma, las arcillas crudas parecen actuar en estas reacciones como catalizadores básicos, intercambiando protones desde la disolución reaccionante.
- (v) Como soportes de especies activas o de reactivos: Gracias a su alta superficie específica, sobre todo en el caso de las arcillas expandidas, pueden servir como excelentes soportes de especies reactivas. Igualmente, pueden proporcionar varios tipos de centros activos, que pueden ser co-activos con las especies soportadas. Un ejemplo es la isomerización de alcanos, una reacción bi-funcional típica, en la que la actividad de un metal noble

soportado como el Pt se puede acoplar *in-situ* con la de los centros ácidos presentes en una arcilla pilareada con Al.

Cabe señalar que gracias a esta serie de atributos, la cantidad de aplicaciones catalíticas de las arcillas, crudas o modificadas, en reacciones de interés industrial se ha incrementado notablemente en las últimas décadas. Una revisión detallada de las mismas se puede encontrar en los trabajos de McCabe [31], de Adams y McCabe [30] y, más recientemente, de Gil *et al.* [34].

I.3. INTERCALACIÓN DE ARCILLAS TIPO ESMECTITA

Una esmectita pilareada es el sólido resultante del proceso de intercambio de los cationes presentes entre las láminas de la arcilla por otros de mayor tamaño (intercalación), aumentando la distancia interlaminar [35]. Este proceso fue descrito por Barrer a mediados de los años 1950, empleando cationes orgánicos (principalmente amonios) y quelatos metálicos ($[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$) para este fin [36]. A pesar de resultar térmicamente inestables, fueron en el primer paso hacia el desarrollo de las arcillas pilareadas con cationes inorgánicos, preparadas hacia finales de los años 1970. Lavah *et al.* [37], Brindley y Sempels [38] y Vaughan y Lussier [39] fueron los primeros en publicar, de manera independiente, la intercalación de esmectitas con polioxocaciones de aluminio para generar materiales con espaciados basales entre 1,7 y 1,8 nm, al mismo tiempo estables hasta 500 °C.

Dada la variedad de arcillas y de especies pilareantes, algunos factores importantes del proceso que se deben considerar en función de la aplicación final deseada, son:

- Estabilidad térmica e hidrotérmica de la arcilla pilareada
- Distancia interlaminar
- Densidad de pilares que se desea incorporar

- Naturaleza química de los pilares
- Estabilidad química de los pilares

El proceso de intercalación-pilarización de una esmectita tiene dos consecuencias inmediatas sobre el material: un incremento en el espaciado d_{001} observable por DRX, y un incremento en la superficie específica. Según Figueras [40], el término arcilla pilareada no procede si estos dos criterios no se satisfacen simultáneamente.

Los pasos involucrados en el proceso de pilarización se esquematizan en la figura I.3. Los cationes de intercambio originales de la esmectita son reemplazados por el oligocación del metal de interés para generar la arcilla intercalada. Después de ser sometido a un proceso de calcinación al aire a temperaturas entre 350 y 500 °C, en este sólido intermedio se forman agregados de óxido del metal o metales intercalantes de dimensiones nanométricas bien definidas, dando paso a los denominados “pilares” de la estructura.

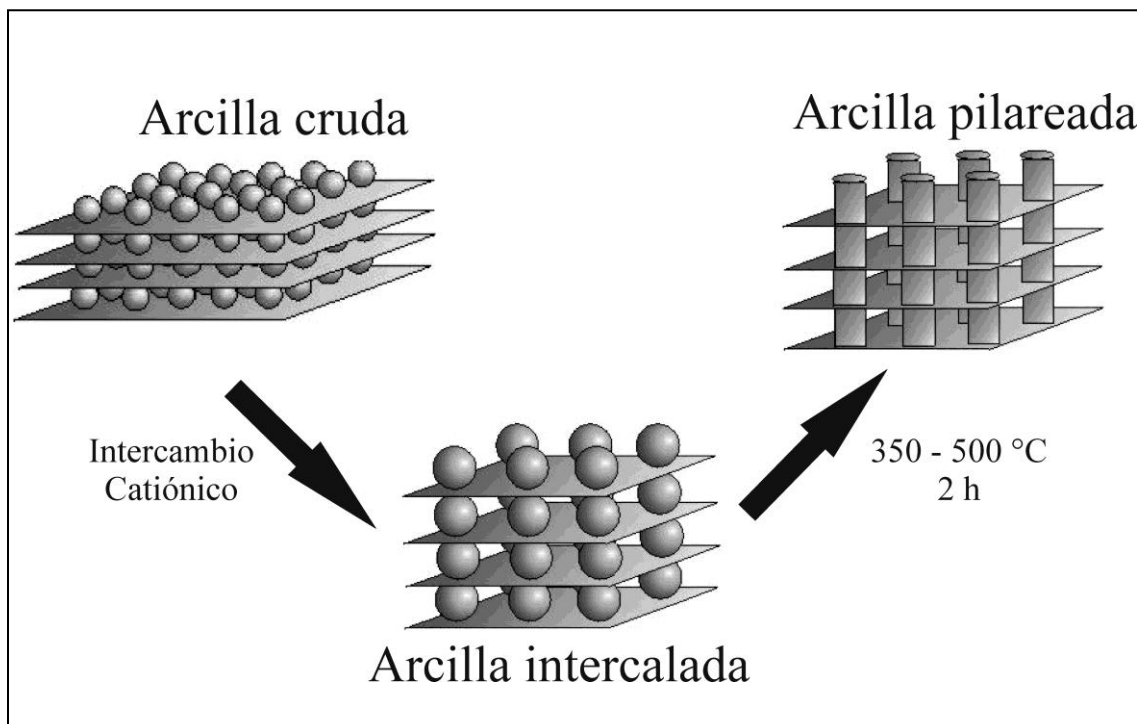


Figura I.3. Diagrama esquemático de las etapas involucradas en la pilarización de esmectitas.

La mayoría de los trabajos sobre las arcillas pilareadas han utilizado el polioxocación Al_{13} como especie intercalante [40-43]. Las disoluciones del complejo oligomérico se pueden preparar por varios métodos, los cuales tienen en común la hidrólisis de disoluciones de una sal soluble de Al^{3+} (usualmente $AlCl_3$ o $Al(NO_3)_3$ hidratados) por adición de una base hasta alcanzar relaciones molares OH^-/Al^{3+} de 2.0 a 2.5. Varios estudios por ^{27}Al -RMN, DRX de ángulo bajo y análisis térmico [44-46] evidenciaron que la composición más probable para el complejo es el tri-decámero $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, coincidente con la estructura tipo Keggin de la figura 1.4, previamente descrita por Johansson en 1960 [47] para el sulfato básico de aluminio en estado sólido. El complejo consiste en un catión Al^{3+} en coordinación tetraédrica rodeado por 12 octaedros del mismo elemento, en donde las posiciones de los sustituyentes están ocupadas por O^{2-} , OH^- o moléculas de H_2O .

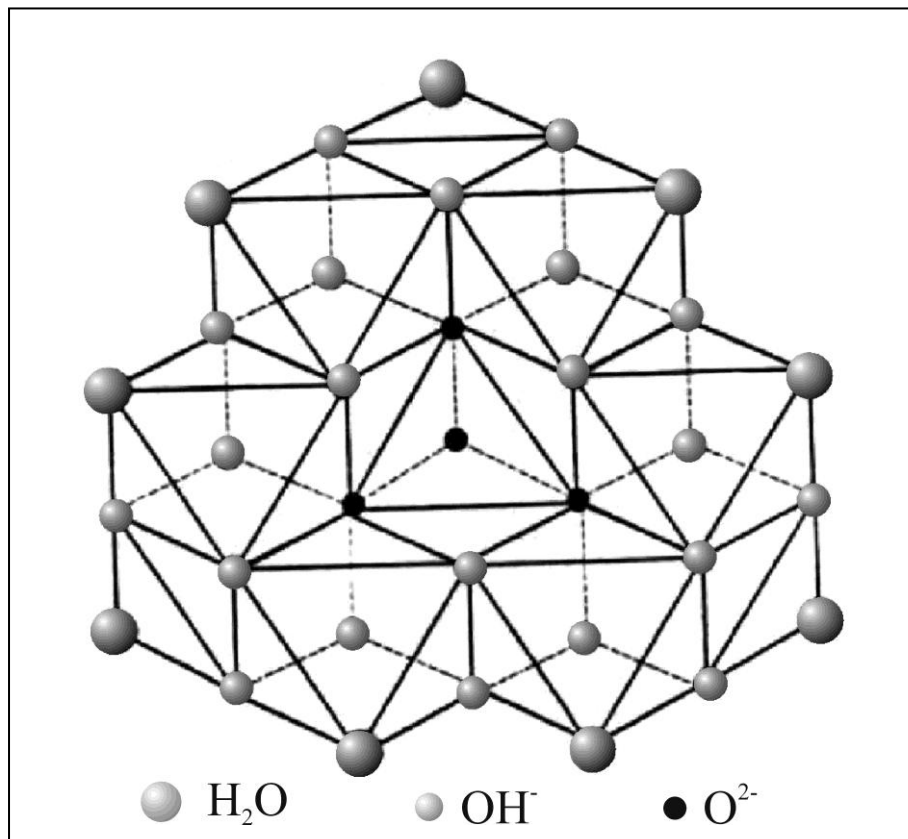


Figura 1.4. Estructura propuesta para el polioxocación de tipo Keggin $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Al_{13})

I.3.1. Intercalación – pilarización con oligómeros mixtos

En la intercalación de arcillas con disoluciones de dos o más cationes normalmente el primer catión (en general, el Al^{3+}) polimeriza fácilmente y, con la adición de pequeñas cantidades de un segundo catión convenientemente seleccionado, se pueden optimizar propiedades como la estabilidad térmica, las características texturales y/o la actividad catalítica del sólido resultante [48-51]. Con esta estrategia se han evaluado numerosos sistemas mixtos para incrementar la actividad de los materiales resultantes principalmente en reacciones de catálisis ácida y redox.

Se ha demostrado, por ejemplo, que la incorporación de Ga^{3+} en oligocaciones mixtos Al-Ga iso-estructurales al Al_{13} , con el Ga^{3+} ocupando el sitio tetraédrico en el centro del oligocación, mejora notablemente la estabilidad térmica de una montmorillonita mientras se logran mantener espaciados basales del orden de 1,6 nm tras calcinar a 700 °C [52]. Un comportamiento similar se observa con la superficie específica de los materiales modificados, donde la mayor estabilidad de las Al,Ga-PILC coincide con un incremento en la concentración de sitios ácidos Lewis, al igual que en la fortaleza de los sitios ácidos Brønsted del material. Estos sólidos han mostrado un buen comportamiento en reacciones de catálisis ácida como la conversión de cumeno y la dehidro-ciclodimerización de propano, entre otras [53]. Las aplicaciones en catálisis ácida usualmente demandan también una elevada estabilidad térmica de los catalizadores. Por ello, otros autores, con el fin también de mejorar la estabilidad térmica de las PILCs, han probado la intercalación con disoluciones mixtas de Al y elementos del grupo de las tierras raras. A este respecto, Sterte *et al.* [54] publicaron la síntesis de una Al,La-PILC parcialmente pilareada, con características texturales importantes (superficie específica de 493 m^2/g , $V_{\mu\text{poro}}$ de 0,2-0,3 cm^3/g y espaciado basal de 2,6 nm). Sin embargo, ni la estabilidad térmica ni las características ácidas del

material cambiaron significativamente respecto a la Al-PILC. Los ensayos con disoluciones mixtas Al-Ce presentaron resultados similares a los obtenidos con Al-La.

Teniendo en cuenta que una de las razones que propiciaron el desarrollo de las arcillas pilareadas fue la generación de un material alternativo a las zeolitas con miras a su aplicación en reacciones petroquímicas, el uso de oligocaciones de Al-Si como agentes pilareantes sugiere la consecución de un material con composición química similar a éstas. Sterte y Shabtai [55] prepararon un polihidroxidación Al-Si basado estructuralmente en el oligocación Al_{13} , por reacción de éste con tetraetilortosilicato (TEOS). Encontraron que el pH y la relación Si/Al modificaron la acidez del oligocación Al-Si y la naturaleza de los productos de condensación, y así, las características de los sólidos finales intercalados. Los autores proponen que tuvo lugar la sustitución parcial de grupos hidroxilo del oligocación Al_{13} por grupos $-Si(OH)_3$, lo cual desarrolló propiedades más ácidas en la Al,Si-PILC con respecto a la Al-PILC. La presencia de los grupos silanol superficiales, al incrementar la acidez total de los sólidos, aparentemente también mejoró el comportamiento de los mismos en reacciones de catálisis ácida.

La preparación de PILCs con otros sistemas mixtos ha sido intensamente estudiada y documentada en la literatura [48]. La incorporación de metales de transición a la composición de las Al-PILCs ha resultado una estrategia fundamental para extender las aplicaciones de estos sólidos en el campo de la catálisis redox. Los resultados en general muestran que las características de los centros activos formados por estos metales en las PILCs son muy diferentes a las observadas si se emplean métodos convencionales de impregnación húmeda [49,56,57]. Cabe destacar la preparación de arcillas pilareadas con los siguientes sistemas metálicos mixtos:

- (i) Si,Ti-PILCs a partir de una saponita [58] empleando una técnica combinada de química de intercalación y sol-gel, obteniendo materiales con mejores propiedades texturales y mayor estabilidad térmica, pero sin un comportamiento catalítico ventajoso que justifique la dificultad del método de preparación.

- (ii) Al/Cr-PILCs por adición de CrCl_3 a oligómeros Al_{13} previamente preparados, y también por co-hidrólisis de ambos cationes [59]. Se concluye que la relación nominal Cr/Al empleada para modificar las arcillas afecta enormemente la estructura de los pilares, la superficie específica, la acidez y la estabilidad térmica de estas PILCs.
- (iii) Al/Zr-PILCs a partir de una hectorita, donde la presencia de Zr incrementó la fortaleza de los centros tipo Brønsted, haciendo el sólido muy activo en reacciones de ruptura catalítica [60]. Moreno *et al.* [49], prepararon Al, Al,Zr- y Zr-PILCs a partir de esmectitas con diferentes características de distribución de carga laminar como montmorillonita y saponita, obteniendo materiales parcialmente pilareados. Las Zr y Al,Zr-PILCs mostraron mayor contenido ácido pero menor estabilidad térmica que sus análogas pilareadas con Al, y menor selectividad hacia productos de valor agregado en la hidroisomerización de n-heptano.
- (iv) Cañizares *et al.* [61] prepararon Al/Fe-PILCs incorporando el segundo metal por: (i) impregnación sobre la Al-PILC calcinada previamente; (ii) adición de un oligómero de Fe sobre la suspensión de la arcilla intercalada con Al y (iii) hidrólisis simultánea de una disolución mixta de los metales con relaciones $\text{Al/M} > 1$ y relación OH/M igual a 2.0, seguida de adición a la suspensión de la arcilla. Con la última estrategia logran evitar el colapso significativo de las láminas de la arcilla manteniendo espaciados basales elevados, de lo que los autores deducen que la estructura de los pilares mixtos se ve afectada principalmente por la relación Al/metal. Para relaciones relativamente altas, la estructura de los pilares se asemeja a la estructura Keggin, mientras que cuando dicha relación es baja, la estructura final se asemeja a la del sistema sencillo de Fe, libre de Al. Carrado *et al.* [57] anteriormente también habían comparado la incorporación del Fe en este sistema mixto entre el intercambio catiónico con Fe^{3+} previo a la intercalación con Al_{13} y el dopado de los oligómeros de Al con el segundo metal antes de la intercalación. La

estabilidad de los sólidos al ataque ácido resultó muy deficiente excepto para un sólido con contenido final muy bajo en Fe, 0,64 % en peso, lo cual fue justificado por la probable incorporación del Fe(III) dentro de los pilares de alúmina.

- (v) Al/Cu-PILC a partir de bentonita, preparada por Frini *et al.* y Barrault *et al.* [62,63] mediante hidrólisis simultánea de una disolución de los nitratos metálicos seguida de intercalación. Los autores emplearon relaciones atómicas menores al 10 % de Cu en las disoluciones intercalantes, observando el efecto del modo de mezcla de la arcilla con tales disoluciones. Los materiales pilareados presentaron espaciados basales de entre 1,7 y 1,8 nm y alcanzaron superficies específicas máximas cercanas a 160 m²/g. Aunque los materiales fijaron un máximo de 0,39 % en masa de Cu, una proporción bastante baja respecto a las cantidades nominalmente adicionadas de este metal, la cantidad lixiviada del mismo en el medio de la reacción catalítica evaluada (PCFH de fenol) indicó que el Cu se asocia fuertemente a los pilares de alúmina en la superficie del catalizador, bien sea en posiciones de intercalación o sobre la superficie de la arcilla.
- (vi) Gandía *et al.* [64] publicaron la modificación de una montmorillonita con disoluciones mixtas de Al₁₃ y citrato de Mn. Los autores encontraron un efecto negativo de la adición de Mn en la intercalación convencional de la arcilla con policationes tipo Keggin basados en Al, llevando a un material con superficie específica y volumen de microporos significativamente inferiores respecto al material solamente tratado con Al.

I.3.2. Incorporación de especies metálicas por impregnación húmeda

Los catalizadores basados en metales y óxidos metálicos soportados comprenden la clase más importante de catalizadores sólidos aplicados en catálisis heterogénea a nivel industrial. Los métodos empleados incluyen intercambio iónico [65], precipitación

por deposición homogénea [66,67], química redox y deposición química con vapor [68]. No obstante, la estrategia más empleada consiste en la impregnación de un soporte poroso con una disolución del precursor metálico, seguida de evaporación. La característica más atractiva de esta ruta es su simplicidad tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial [69]. No obstante, la uniformidad con la cual se distribuye el metal en el material final se ve frecuentemente afectada en gran medida por varios factores como las condiciones de secado, la afinidad de la superficie del soporte para adsorber el precursor y la viscosidad de la disolución a lo largo de la impregnación [69,70].

Dado que la evaporación del disolvente tiene lugar en el exterior de las partículas del soporte, y también dependiendo de la carga nominal metálica adicionada, puede ocurrir un flujo capilar de la disolución hacia la superficie externa causando la formación de una especie de capa exterior durante la etapa de secado, con la subsecuente pérdida de dispersión metálica. Además de los pasos de deposición/adsorción del agente activo y la eliminación del disolvente, se requiere que el precursor se transforme a su forma final deseada por calcinación. Frecuentemente es necesario un pre-tratamiento en el reactor para obtener la forma activa del catalizador, por ejemplo reducción con H_2 [70]. En otros casos, cuando la especie activa es el óxido metálico, basta con la calcinación al aire para conseguir la forma final del catalizador. Estos dos procesos de calcinación y reducción también pueden utilizarse conjuntamente.

I.3.3. Incorporación de agregados (“clusters”) metálicos

Una estrategia novedosa que se ha venido desarrollando para la preparación de materiales funcionales en diversos campos consiste en estabilizar agregados metálicos en el interior de zeolitas y otros soportes porosos nano-estructurados [71,72]. El estudio de la síntesis, caracterización y química de los agregados de metales de transición ha suscitado recientemente un enorme interés, porque debido a su bajo

número de átomos o moléculas, prácticamente constituye un nuevo estado de la materia con propiedades específicas [73]. Estos agregados, cuando se logran preparar a escala nanométrica, poseen propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas únicas, por lo cual una de las estrategias que se ha empleado exitosamente en la última década es el crecimiento *in-situ* de “clusters” o agregados polinucleares de diversos metales confinados en el interior de los canales porosos de zeolitas y arcillas, las cuales tienen dimensiones en este rango de tamaños [71,72,74,75].

Esta estrategia puede resultar igualmente útil en la preparación de nuevos catalizadores, más activos y selectivos. La estabilización de especies metálicas con tamaños de partícula controlados en el rango de los nanómetros permite la obtención de elevados grados de dispersión metálica, difícilmente alcanzables con métodos convencionales de síntesis. En el campo de las arcillas, el crecimiento controlado de “clusters” metálicos a partir de sus iones previamente intercambiados en la interlámina de estos aluminosilicatos, puede conducir a la preparación de un nuevo tipo de arcillas expandidas, con una estructura final similar a la que se alcanza por pilarización convencional. En el caso de algunos metales que se pueden incorporar con dificultad en esmectitas por intercalación-pilarización de sus pilares sencillos o de sus especies mixtas con Al, como el manganeso [64], esta estrategia podría resultar una buena alternativa a la vez sencilla y eficiente.

I.4. INTERCALACIÓN DE ESMECTITAS CON PILARES MIXTOS BASADOS EN Al, Fe y/o Cu

La intercalación de esmectitas con disoluciones de Al y Fe se ha estudiado en detalle desde hace más de dos décadas, y la investigación del sistema mixto Al/Cu se inició casi al mismo tiempo. Las aplicaciones documentadas para las arcillas pilareadas con el sistema mixto Al/Fe son numerosas, en la mayoría de los casos actúan como catalizadores de reacciones como: hidrocraqueo de decano [56], conversión de propeno [76], oxidación de hidrocarburos clorados [77], reducción de NO por CO [78],

descomposición de isopropanol [79], alquilación de aromáticos con cloruro de bencilo [80], isomerización de 1-buteno [81], oxidación húmeda con aire [82] y, principalmente, oxidación de fenol y otros contaminantes tóxicos en medio acuoso con H_2O_2 [63,83-87]. En el caso de las Al/Cu-PILCs, la aplicación más ampliamente publicada es también como catalizadores en esta última reacción [63,84,88-93], aunque catalizadores a base de Cu soportados en Al-PILCs han sido también preparados y aplicados en la hidroxilación catalítica de benceno para la producción de fenol y en el tratamiento de aguas residuales agrícolas [94,95]. En vista del enorme potencial tecnológico de estos materiales, en esta sección se revisa cronológicamente la bibliografía más relevante de la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de las PILCs modificadas con Fe, haciendo lo propio a continuación con las modificadas con Cu.

Lee *et al.* [96] lograron pilarrear una montmorillonita tanto con una disolución con relación Al/Fe = 25 hidrolizada con Na_2CO_3 , como con una mezcla de policationes Al_{13} y $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$. Obtuvieron sólidos con espaciados basales de hasta 1,67 nm y superficies específicas cercanas a $250 \text{ m}^2/\text{g}$, estables hasta 400°C . Los estudios por espectroscopia Mössbauer indicaron que el Fe se localiza preferencialmente recubriendo la superficie de los pilares de alúmina, y aunque se propone la formación de policationes mixtos $[\text{Al}_{12.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, no se encuentran evidencias de que estos materiales hayan sido intercalados con especies de Al y Fe presentes en el mismo complejo, planteando más bien, la formación de pilares discretos de alúmina y óxido de hierro.

Posteriormente, Bergaya *et al.* [97] realizaron estudios de pilarización con Al/Fe y con Fe sobre una laponita (esmeclita sintética). Mediante H_2 -RTP y ^{27}Al -RMN, lograron diferenciar entre especies de hierro libres y especies que forman parte de los pilares proponiendo, al menos para materiales con contenidos de Fe_2O_3 inferiores del 26 % (cercano al 23 % de sustitución de Al por Fe, límite máximo aceptado para la disolución sólida), la presencia de pilares mixtos de Al/Fe. Igualmente señalan que debido al pH fuertemente ácido de la disolución, contenidos mayores de Fe provocan la destrucción parcial de las láminas del material por posible disolución de parte del Mg octaédrico y del Si tetraédrico. Posteriormente [98], publicaron la síntesis de Fe-PILCs y Al/Fe-PILCs

partiendo de montmorillonita, cuyos productos presentaron amplios espaciados basales, de hasta 7,6 nm, con varias mezclas de Al₁₃ con un policatión de Fe preparado por reacción de FeCl₃ con Na₂CO₃, como especies pilareantes. Las superficies específicas están comprendidas entre 148 y 246 m²/g, con volúmenes de poros de 0,18 a 0,24 cm³/g.

Bakas *et al.* [78] prepararon una montmorillonita pilareada con Al/Fe usando una disolución intercalante con cantidades equivalentes de cloruros de Al y Fe (relación Fe/(Al+Fe) = 0,5). Se fijan 4 % y 17 % en peso de Al y Fe, respectivamente, durante la intercalación. El espaciado basal resultó más bien pequeño y de 1,56 nm pasó a 1,26 nm tras calcinar a 500 °C. Se alcanzó un máximo en superficie específica de 127 m²/g. Estudiando la naturaleza de los óxidos de los pilares por espectroscopia Mössbauer, los autores encuentran que si el tratamiento térmico de los intercalados se hace al aire, se forma maghemita sustituida con Al, mientras que cuando éste se hace en atmósfera reductora (H₂), se obtiene magnetita sustituida con Al.

Por otra parte, Pálinkó *et al.* [99,100], partiendo de una esmectita, analizaron por FT-IR, espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe, RMN ²⁷Al y H₂-RTP, la naturaleza de las especies mixtas Al/Fe generadas en los materiales pilareados, así como en los respectivos precursores precipitados como sulfatos y concluyen que no se presenta sustitución isomórfica, ni tetraédrica ni octaédrica, del Fe en la estructura Keggin del Al. Proponen que la expansión de la montmorillonita obedece a la presencia de una mezcla de iones tipo Keggin de Al y óxidos de hierro hidratados, pero admitiendo que se presenta co-hidrólisis y co-pilarización durante la modificación. Storaro *et al.* [101] sugieren posteriormente, al igual que hacen otros autores [78,102,103], que a Relaciones Atómicas Nominales (RAN) de Fe/(Al+Fe) inferiores de 0,5 en las disoluciones intercalantes, todo el hierro es trivalente siendo posible la sustitución de algunos átomos del aluminio de los pilares.

Centi *et al.* [104] estudiaron la PCFH de ácidos carboxílicos ligeros (fórmico, acético y propiónico) en medio acuoso diluido, y compararon la activación catalítica Fenton convencional en fase homogénea con la de una zeolita férrica (Fe/ZSM5).

Observaron que el catalizador sólido exhibe una mayor velocidad de conversión de los sustratos así como una menor susceptibilidad frente al pH de reacción, pero como desventaja presenta también una mayor velocidad de descomposición del peróxido hacia agua y oxígeno. Entre tanto, Barrault *et al.* [88,105] prepararon Al/Fe-PILCs con un contenido del 5 % en peso de Fe y una superficie específica de 240 m²/g. Según estos autores, la espectroscopia Mössbauer y el análisis químico revelaron que alrededor del 60 % del hierro se fijó en la región interlaminar de la arcilla, bien fuertemente enlazado a los pilares de alúmina o formando agregados de óxidos dispersos entre las láminas del aluminosilicato. Los materiales fueron utilizados en la eliminación de fenol bajo condiciones suaves de presión y temperatura, con lixiviación despreciable del Fe.

Resultados similares fueron obtenidos un más tarde partiendo de la bentonita del Valle del Cauca, pero empleando relaciones atómicas nominales de Fe bastante elevadas (RAN del 50 % ó 100 %) [84]. Cabe destacar que el uso de la RAN más alta con este material de partida no llevó a un incremento en la degradación de fenol, sino por el contrario a una menor eficiencia con un mayor tiempo de reacción requerido para alcanzar la conversión completa del contaminante. En otro estudio se verificó que el material con mayor eficiencia catalítica en esta reacción, partiendo de la misma arcilla natural, fue el modificado con una RAN del 10 % comparada con la de los sólidos tratados bajo las mismas condiciones con RAN del 50 ó 100 % [106]. El sólido modificado con menor RAN presentó una mayor eficiencia catalítica en términos de menor tiempo requerido para alcanzar la completa eliminación de fenol y la máxima eliminación de Carbono Orgánico Total (COT), incluso respecto al comportamiento de la arcilla FAZA previamente propuesta por Barrault *et al.* [105] como uno de los catalizadores más prometedores para llevar a cabo la reacción PCFH de fenol [83]. En este sentido, Guélou *et al.* [107] mediante estudios de caracterización por ESR proponen que las responsables de la alta actividad catalítica de las Al/Fe-PILCs en la PCFH de fenol son principalmente especies de Fe aislado, diferentes a las originalmente presentes en la bentonita natural griega Zenith N o los agregados de óxido del metal.

Estos autores señalan que la pérdida de Fe por lixiviación cuando se lleva a cabo la reacción en régimen continuo a lo largo de 350 h resultó menor del 5,0 % del hierro inicialmente contenido en el catalizador.

Guo *et al.* [108] llevaron a cabo un estudio encaminado a establecer las mejores condiciones de operación de la PCFH de fenol catalizada por la misma arcilla griega pilareada con Al/Fe en régimen continuo en un reactor de lecho fijo. Confirman una alta estabilidad a la lixiviación química del Fe, aunque no precisan el valor de la RAN de Fe empleada en la modificación de la arcilla. En un trabajo posterior, proponen que el mismo tipo de catalizador puede ser empleado para tratar este sistema contaminante mediante oxidación húmeda con aire a temperatura y presión elevadas para evitar el consumo de peróxido de hidrógeno [109]; encontrando que a 170 °C y 3,2 MPa el fenol presente en disolución (hasta 2000 mg/dm³) puede ser completamente mineralizado. La disolución del metal activo del catalizador resulta insignificante incluso bajo tales condiciones agresivas de reacción, pero se observa desactivación por depósitos carbonáceos que se forman durante la operación en el lecho fijo [110]. Tatibouët *et al.* [111], establecen que el valor de pH óptimo de operación para la reacción de Fenton catalizada con Fe en fase homogénea en términos de conversión de fenol y eliminación de COT es cercano a 3,7, pero resaltan que el sistema catalizado en fase heterogénea con Al/Fe-PILCs es menos sensible al pH de reacción y más eficiente en la eliminación de COT. Estos autores confirman mediante análisis ESR por “*spin-trapping*”, que las principales especies oxidantes en esta reacción son el radical hidroxilo (HO·) y/o el radical peroxilo (HO₂·). Los ensayos catalíticos prolongados (350 h) en un reactor de flujo continuo evidencian una lixiviación de Fe inferior al 2,0 % del contenido inicial.

Con el propósito de evaluar una estrategia alternativa de inserción del Fe en estos materiales, Catrinescu *et al.* [112] prepararon una beidellita sintética intercambiada con Fe, previamente pilareada con Al₁₃ siguiendo un procedimiento de dopado catiónico. No obstante, el contenido final de Fe alcanzado no resultó muy elevado (1,82 % en masa), y evidentemente la actividad catalítica en la degradación de fenol decreció paulatinamente con la reutilización debido a la lixiviación del metal

activo. Por su parte, Letaïef *et al.* [113] publicaron que la adición directa de cloruro de hierro sobre una disolución comercial de Al-Chlorydrol® seguida de intercalación-pilarización en una montmorillonita resultó una excelente estrategia para obtener catalizadores con centros redox y centros ácidos de tipo Lewis y Brønsted presentes en la misma estructura laminar, muy activos en la hidroxilación catalítica de fenol.

Molina *et al.* [114] comparan seguidamente la actividad de Al/Fe- y Zr/Fe-PILCs preparadas a partir de una bentonita comercial, en la PCFH de fenol a 25 °C. La Al/Fe-PILC exhibe una mayor eficiencia en la oxidación de fenol pero la Zr/Fe-PILC es más eficiente en la descomposición del H₂O₂. Estos autores interpretan que el primer catalizador promueve principalmente la generación de radicales hidroxilo, mientras que el segundo la descomposición del peróxido hacia la formación de O₂.

Najjar *et al.* [115] investigan la foto-oxidación de tirosol, compuesto representativo de la fracción poli-fenólica presente en aguas residuales del procesamiento de aceitunas, en presencia de una Al/Fe-PILC, H₂O₂ e irradiación con luz UV a 254 nm y pH 5,0. Consiguen una conversión cuantitativa del tirosol con una cantidad de peróxido por debajo de la estequiométrica requerida para la mineralización completa (28 %) en 24 h de reacción. Estos autores confirman la alta actividad y estabilidad de este catalizador en la degradación de ácido *p*-cumárico con peróxido de hidrógeno a 70 °C [116], y más tarde estudian la naturaleza de los intermediarios que tienen lugar en la ruta oxidativa de este contaminante [117].

Carriazo *et al.* [118,119] preparan una serie de Al/Fe-PILCs con valores de RAN entre 1 y 10 %, adicionando un 20 % (en número de átomos) de Ce durante la síntesis del precursor polimérico. Aunque la proporción del lantánido que se inmoviliza en los materiales resulta bastante pequeña, los autores formulan que la adición del cerio incrementa la eficiencia catalítica de los materiales en la PCFH de fenol en disolución acuosa. Igualmente, señalan que no se encuentran evidencias con las técnicas de caracterización empleadas (EPR, MET), de que el Fe pueda sustituir al Al en las posiciones estructurales de los policonos de alúmina, aunque tampoco lo descartan. Sin embargo, más tarde caracterizan el sistema Al-Ce-Fe por EPR, estudiando los

materiales pilareados y sus respectivos precursores poliméricos cristalizados y calcinados a 400 °C, encontrando: (i) que se obtienen bohemita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y CeO_2 en especies independientes, junto con hematita con probables sustituciones isomórficas $\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ y, (ii) que se evidencia también la formación de agregados de óxido de hierro, admitiendo la posible oclusión de iones Fe^{3+} en la matriz de la bohemita, esto es, que la sustitución isomórfica de este metal en los pilares de alúmina es posible [120]. A partir de la aplicación de los mismos materiales en la oxidación de CO o de 2-propanol en fase gaseosa, señalan que la presencia de Ce en los catalizadores arcillosos incrementa su estabilidad térmica [121]. A este respecto, Zuo *et al.* [122] llevaron a cabo un estudio con miras a establecer el verdadero papel que juega el Ce cuando es soportado junto con diferentes metales de transición (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) sobre una Al/PILC o añadido a la respectiva Al/M-PILC. Estos autores señalan que en el segundo caso el Ce incrementa la dispersión del metal de transición y cambia las propiedades redox de sus óxidos respectivos, haciéndolos más reducibles e incrementando la labilidad del O estructural. Este último efecto supone una mayor actividad de los materiales resultantes en la oxidación de compuestos orgánicos en fase gaseosa a alta temperatura, aunque naturalmente es más discutible que pueda jugar un papel tan importante en reacciones de oxidación en fase acuosa a baja temperatura como la PCFH.

Por su parte, Timofeeva *et al.* [123] comparan el comportamiento catalítico en la PCFH de fenol de los materiales obtenidos a partir de una montmorillonita natural cálcica modificada por: (i) una disolución oligomérica mixta Al/Fe co-hidrolizada, o (ii) tratamiento de la respectiva Al_{13} -PILC con un agente pilareante preparado mediante hidrólisis de una disolución de FeCl_3 . El sólido preparado con el primer método exhibió una mayor velocidad de eliminación del contaminante modelo, así como un porcentaje de Fe lixiviado mucho menor. De igual manera, permitió ampliar el intervalo de pH operativo para el sistema catalítico desde 3,5 hasta aproximadamente 6,2. Estos autores asumen que tal incremento en la actividad se encuentra asociado al hecho de que mediante el primer método el metal activo y el aluminio se encuentran

involucrados en el mismo complejo con fórmula ($\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{12,2}$ -PILC). Estos mismos autores preparan un material mesoporoso tipo Fe-MMM-2, encontrando que aquellos sólidos en los que logran que predominen las especies de Fe aislado en la red estructural de sílice presentan mayor actividad catalítica y estabilidad frente a la lixiviación química en la oxidación completa de fenol [124].

Recientemente, Timofeeva *et al.* [86] han estudiado también el efecto de la relación de hidrólisis $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$ (RH) y del tiempo de envejecimiento de disoluciones oligoméricas mixtas Al/Fe sobre las propiedades fisicoquímicas de las Al/Fe-PILCs y su actividad catalítica en la PCFH de fenol y del colorante monoazoico “*acid chrome dark-blue*” (ACDB). Aunque el estudio de estos parámetros se realiza a una relación atómica Al/Fe constante de 10/1 (RAN equivalente de 9,1 %), destacan que el estado final en que se depositan los átomos de Fe se puede controlar con las relaciones Al/Fe (análogas a la aquí definida como RAN) y $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$ (denominada en nuestro estudio como RH), el tiempo de envejecimiento de la disolución oligomérica y la temperatura de calcinación de la arcilla intercalada. Proponen que el incremento en la relación Al/Fe (decrecimiento en RAN) y en la temperatura de calcinación de 400 a 500 °C disminuye la formación especies de hierro agregado y que el uso de tiempos de envejecimiento más prolongados redundan en mejores propiedades texturales, menor lixiviación de hierro e incremento en la velocidad de reacción debido a la formación de especies de hierro aislado.

Entre tanto, en un artículo casi simultáneo, este mismo grupo [125] investiga el efecto de la relación Fe/Cu sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de Al/(Fe-Cu)-PILCs en la PCFH de fenol, a una RH = 2,4 y RAN = 9,1 %. Señalan que la disminución en la relación Fe/Cu o, lo que es igual, el empleo de una mayor carga de Cu, se refleja en propiedades texturales menores (superficie específica y volumen microporoso) de los materiales finales pero mayor velocidad de conversión de fenol y menor periodo de inducción. No obstante, observan que este comportamiento se encuentra también acompañado por una mayor incidencia de agregados de Fe. Vale la pena subrayar que las cantidades de Cu fijadas fueron excesivamente bajas en todos los materiales

modificados con el sistema tri-metálico (< 0,1 % p/p). Aunque adoptando un método de preparación en el que el precursor tri-metálico se genera mezclando disoluciones Al/Fe y Al/Cu parcialmente hidrolizadas de forma independiente se logra incrementar levemente la proporción de Cu estabilizado (0,17 % p/p), también se favorece seriamente la formación de agregados de los dos metales y, por ende, se afecta la estabilidad de los materiales frente a la lixiviación. Entre tanto, Luo *et al.* [126] preparan Al/Fe-PILCs en un intervalo de valores de RAN entre 10 % y 100 % de Fe y las evalúan en la PCFH de fenol. Estos autores se centran en investigar la naturaleza del periodo de inducción que es usualmente observado en sistemas catalíticos tipo Fenton en fase heterogénea. Proponen que este periodo de tiempo previo al inicio de la reacción corresponde a un proceso de activación que involucra la protonación de las especies de Fe superficiales como requisito para interactuar con los reactivos. Igualmente señalan que las concentraciones de fenol y peróxido o la carga de catalizador son parámetros irrelevantes para el periodo de inducción, que depende más de la temperatura y el pH de reacción. Para eliminar o disminuir el periodo de inducción, plantean que es más viable un incremento modesto en la temperatura que una disminución del pH de reacción, si se tiene en cuenta que esta última opción, además de que demanda un consumo adicional de reactivos, incrementa el grado de disolución del Fe desde la matriz inorgánica.

En un artículo muy reciente [127], los mismos autores han preparado los materiales mesoporosos tipo Fe-MMM-2 antes descritos [124], pero empleando como precursor del metal el oligómero $[\text{FeAl}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ en un intervalo de valores de pHs de síntesis más elevado (2,3 - 4,4). El sólido obtenido a un valor de pH de 2,4 presenta una superficie específica de 1500 m²/g, dentro de los valores característicos de este tipo de materiales, pero decrece hasta alrededor de 1300 m²/g en la medida en que se incrementa el valor de pH de síntesis hasta 4,4. No obstante, la relación Al/Fe de los metales estabilizados en los materiales finales disminuye de 12/1 a 6/1 cuando baja el valor de pH de trabajo de 4,4 a 2,4 - 3,3, debido a la inestabilidad del oligómero policatiónico a bajo pH. Así, a un valor de pH de síntesis menor a 4,0 los autores

evidencian cantidades de hierro lixiviado mayores al 5,0 % p/p, mientras a un valor de pH de 4,4 es menor del 0,1 % p/p. La velocidad de eliminación de fenol mostrada por el material Fe-MMM-2 (pH 4,4) a 50 °C, pH de reacción de 6,2 y carga estequiométrica de peróxido de hidrógeno resulta sólo un poco superior a la de la correspondiente Al/Fe-PILC empleada como catalizador de referencia, lo cual es atribuido al incremento de la acidez de la superficie debido a la incorporación de Al en la matriz silícea. No obstante, si se considera la elevadísima diferencia entre las superficies específicas, el pequeño incremento en el comportamiento catalítico de estos materiales mesoporosos respecto al de la Al/Fe-PILC probablemente se deba a la basicidad superficial de los mismos, que induce una mayor velocidad de descomposición lateral del peróxido a oxígeno y agua.

Por último, Catrinescu *et al.* [87] han investigado recientemente el efecto del aluminosilicato de partida sobre las propiedades fisicoquímicas de las Al/Fe-PILCs resultantes, particularmente la CIC, y su eficiencia catalítica en la descomposición de 4-clorofenol. Estos autores encuentran una mayor actividad tanto en términos de eliminación del contaminante como de eliminación de COT en la medida en que disminuye la CIC del material de partida. No obstante, observan igualmente que la cantidad de Fe lixiviado desde el catalizador también se incrementa en la misma dirección que la CIC de partida, con lo cual no les es posible asegurar que la tendencia observada no se deba a una contribución apreciable de reacción Fenton activada en fase homogénea. Estos autores atribuyen la baja estabilidad del Fe a la fracción del metal que se deposita en forma de óxido de baja nuclearidad, identificado mediante los análisis por espectroscopia Mössbauer y UV-Vis de reflectancia difusa llevados a cabo sobre los materiales.

Las arcillas modificadas con disoluciones simples de hierro también motivaron gran interés por parte de varios autores en la década de 1980 [128-131]. Estos autores señalaron que la intercalación de los precursores generados mediante la hidrólisis del metal produce estructuras intercambiadas con hidroxilaciones de hierro que son fácilmente lixiviados con agua y que colapsan completamente por tratamiento térmico a 300 °C. La preparación del precursor metálico demanda un procedimiento muy

cuidadoso para evitar la precipitación del hidróxido de hierro. La intercalación con disoluciones de sales de Fe^{3+} hidrolizadas en presencia de una base mostró, un poco más tarde, que produce materiales con volumen de microporos y superficie BET más bajos respecto a los valores típicos de las correspondientes Al-PILCs ($0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $95 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente) [132].

Debido a lo anterior, varios autores investigaron la intercalación de esmectitas con el complejo trinuclear del metal con acetato. Dhar *et al.* [129] obtuvieron sólidos parcialmente expandidos ($d_{001} = 1,4 \text{ nm}$; $150 \text{ m}^2/\text{g}$), formulando dicho complejo como $[\text{Fe}_3(\text{COOCH}_3)_7(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, aunque posteriormente se ha propuesto la fórmula $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{COOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. No obstante, esta estrategia no derivó en el desarrollo de un procedimiento para la preparación de estos materiales con propiedades reproducibles. Maes *et al.* [133] establecieron que, por este método, el complejo de Fe original sufre serios cambios durante la hidrólisis, formando polímeros de oxihidróxidos de hierro de gran tamaño, los cuales conducen a un material intercalado con características mesoporosas ($d_{001} = 1,0 - 2,5 \text{ nm}$ y $S_{\text{BET}} = 140 \text{ m}^2/\text{g}$). Martín-Luengo *et al.* [134], repitiendo el procedimiento sobre otro tipo de montmorillonita, prepararon una Fe-PILC con $2,0 \text{ nm}$ de espaciado basal y $215 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie BET. Estos materiales se habían empleado anteriormente con resultados variables como sólidos activos en la reacción de Fischer-Tropsch [128,130], la desmetalización de crudos pesados [131] y, más recientemente, en la hidrogenación de CO [135] y la apertura de oxiranos [136]. Las Fe-PILCs, dada su baja estabilidad a la lixiviación química, en principio no son buenas candidatas para catalizar la PCFH de compuestos orgánicos en fase acuosa. No obstante, un estudio reciente ha establecido el potencial de una Fe-laponita en la oxidación foto-Fenton de fenol en fase acuosa [137]. Se consiguió la eliminación total de fenol en 5 minutos de reacción, aunque para ello se empleó radiación de 254 nm y un exceso considerablemente alto de peróxido ($50 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ para $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ de fenol). Belver *et al.* [138] llevaron a cabo un barrido amplio del sistema Al/Fe (con valores de RAN del Fe $\geq 10 \%$) incluyendo la preparación de la correspondiente Fe-PILC (RAN 100 %) a partir de una saponita; los materiales presentaron una actividad

catalítica importante en la reducción de NO_x en ausencia de oxígeno, con la máxima eficiencia obtenida para contenidos finales iguales o superiores al 10 % de Fe [139]. Muy recientemente, se ha publicado la aplicación de una Fe-PILC preparada a partir del complejo Fe-acetato en la hidro-deporfirinización (HDP) de vanadil-octaetilporfirina y en la hidrosulfurización (HDS) de tiofeno [140]. Se alcanzó un espaciado basal máximo de 1,8 nm y $175 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie BET, pero cuando el sólido fue sulfurado previamente ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$), se observó un descenso significativo en la superficie específica y la segregación parcial del Fe de los pilares para formar una fase Fe_{1-x}S bien dispersa.

Por otra parte, la modificación de arcillas por intercalación-pilarización con especies de cobre también ha recibido gran atención por sus potenciales aplicaciones catalíticas. Quizá el primer estudio que documentó la inclusión de Cu en una montmorillonita para la obtención de un material expandido similar a las arcillas pilareadas, fue el de Yamanaka *et al.* [141]. Aunque el aluminosilicato inicialmente se expandió hasta un espaciado basal cercano a los 2,0 nm, colapsó a 0,96 nm tras la etapa de calentamiento, sin lograr la pilarización. Kukkadapu *et al.* [142] estudiaron la naturaleza de las especies que se estabilizan dopando con Cu una montmorillonita previamente pilareada con Al_{13} . Estos investigadores proponen que mediante esta estrategia de incorporación, el Cu interacciona irreversiblemente a los pilares de Al en coordinación octaédrica gracias a la presencia de grupos superficiales hidroxilados ($-\text{AlOH}$; $-\text{AlOH}_2$), pero ante la deshidratación experimentada por el sólido cuando es calcinado, el metal se ubica reversiblemente en las cavidades hexagonales de las láminas de la arcilla. Comets y Kevan [143] mostraron por espectroscopia de espín electrónico eco-modulada que cuando los cationes de Cu son intercambiados antes o después de la intercalación con oligómeros de Al, se coordinan con cuatro o cinco átomos de oxígeno de los pilares de Al, respectivamente.

Probablemente el primer intento de intercalar Cu en una esmectita introduciendo el metal en policationes mixtos con Al sea el de Frini *et al.* [62]. Los autores de este trabajo observaron que los materiales modificados con las disoluciones metálicas mixtas presentaron mejores propiedades texturales que los tratados solamente con Al,

lo cual atribuyeron a que probablemente el Cu no se ancla sobre la superficie de los pilares de alúmina sino que se puede incorporar dentro de la estructura de los mismos. La arcilla se expande a 1,8 nm al ser calcinada a 500 °C, pero con muy baja retención del Cu en los materiales finales. Este comportamiento se verifica en otro estudio [63], en el que los autores sugieren que el metal se asocia al catalizador en especies mixtas intercaladas y/o sobre la superficie de la arcilla. En estos dos trabajos se evidencia que aunque la proporción de Cu que resulta incorporado en los materiales finales es sumamente bajo, presenta una actividad catalítica significativa en la PCFH de fenol y una alta estabilidad a la lixiviación química. De hecho, un poco después se publica que la actividad en esta reacción de las especies de Fe y Cu estabilizadas en las arcillas pilareadas es mucho mayor en términos de conversión de fenol y eliminación de COT que la de los mismos metales en fase homogénea a valores de pH de 3,5 y 5,0, respectivamente [88]. Estos autores encuentran, además, que existe un valor de pH óptimo de operación para Al/Fe- y Al/Cu-PILCs en la reacción de Fenton, de 3,5-3,7 y 5,5, respectivamente. Confirman, igualmente, que la presencia simultánea de oxígeno con el peróxido de hidrógeno en la reacción tiene un efecto sinérgico, que se evidencia por su contribución a incrementar la velocidad de propagación y se debe a que ofrece una ruta alternativa para la formación de peroxo-radicales orgánicos, cuyo mecanismo había sido propuesto previamente por Debellefontaine *et al.* [144]. Bahranowski *et al.* [145] estudiaron el efecto del dopado con Cu sobre las propiedades texturales de catalizadores basados en montmorillonita pilareada, evidenciando también que existen diferencias sustanciales en función del método de incorporación empleado. Así, mientras el dopado del metal en una etapa posterior a la de pilarización lleva a una disminución importante en la microporosidad, atribuida a la formación de agregados externos de Cu, la incorporación mediante co-pilarización conduce a materiales con un mayor potencial de adsorción, que es atribuido a un mayor grado de orden estructural inducido por el intercambio competitivo.

Además de la actividad, la estabilidad que exhibe el Cu a la lixiviación es una de las propiedades más destacables de las Al/Cu-PILCs como catalizadores en la reacción

PCFH, como lo establecen Kim *et al.* [89,90]. Estos autores estudiaron la actividad de estos materiales en la eliminación de colorantes azoicos de uso frecuente en la industria textil (reactivos *Black 5*, *Blue 19* y *red 198*) en concentraciones superiores a 1.000 mg/dm^3 , logrando una completa eliminación del reactivo *Black 5* en 20 minutos de reacción a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Resultados similares fueron posteriormente obtenidos por otros autores partiendo de una bentonita de origen colombiano, pero empleando fenol como molécula tóxica modelo [84].

La baja eficiencia de incorporación del Cu en arcillas aplicando el proceso de intercalación-pilarización con oligómeros mixtos Al/Cu ha motivado que se exploren recientemente nuevas alternativas de preparación. Pan *et al.* [94] compararon la actividad del Cu soportado en un 5,0 % nominal sobre Al_2O_3 , SiO_2 o montmorillonita sódica frente a la de ésta última previamente pilareada con Al, en la hidroxilación catalítica de benceno a fenol con peróxido de hidrógeno. Según estos autores, el material obtenido empleando la Al-PILC como soporte ofreció una mayor actividad que los demás sólidos evaluados e incluso presentó un mejor comportamiento que cuando se soportaron hierro o vanadio en el mismo material. Por su parte, Ben Achma *et al.* [91] han publicado recientemente la incorporación de Cu en cantidades nominales de hasta un 3,0 % en una arcilla previamente pilareada con Al por medio de un método de post-intercambio iónico en estado sólido seguido de calcinación a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte (He). No obstante, las propiedades texturales se ven fuertemente afectadas respecto a las de la correspondiente Al-PILC. Estos autores detectaron varios tipos de especies del metal estabilizadas en los catalizadores finales y evidenciaron una alta actividad en el tratamiento PCFH de un efluente industrial derivado de la producción de aceite de oliva o del tirosol como molécula polifenólica representativa del efluente contaminante, entre 25 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [146]. Giordano *et al.* [147] y Caudo *et al.* [95] presentaron también resultados comparables sobre el mismo tipo de efluente real contaminante con Al/Cu-PILCs; los primeros destacan que aunque la arcilla modificada presenta una eficiencia levemente inferior en la disminución de COT respecto a una

zeolita con inclusiones de Cu (Cu-silicalita), también muestra una mayor estabilidad a la lixiviación del metal activo y, por tanto, mayores posibilidades de reutilización.

Más recientemente, Mojović *et al.* [92] y Banković *et al.* [93] prepararon una bentonita co-pilareada con oligómeros mixtos Al/Cu y estudiaron su aplicación en la PCFH de fenol y de tolueno en fase acuosa diluida, con buenos resultados. Estos autores publican igualmente la aplicación del catalizador como electrodo activo en electro-oxidación de los mismos contaminantes, pero no detallan la naturaleza de las especies activas responsables. Finalmente, hasta donde se conoce, no se encuentran en la bibliografía datos sobre la preparación y aplicación de arcillas pilareadas exclusivamente con Cu, posiblemente debido a que se ha estudiado poco aún la química de este metal en disoluciones oligoméricas.

Según todo lo anterior, se puede notar que pese a que se ha usado una gran variedad de técnicas experimentales en numerosos trabajos previos [78,86,96-100, 107,118,123,138,148], aún no se ha podido lograr un consenso acerca de que el hierro o el cobre puedan o no substituir al aluminio en la estructura del polication tipo Keggin. Por otra parte, aunque se ha documentado repetidamente que existe correlación entre la actividad catalítica de estos sistemas en la PCFH de contaminantes orgánicos y su concentración de especies aisladas de hierro, no se ha llevado a cabo suficiente trabajo para establecer las condiciones óptimas de preparación bajo las cuales la respuesta catalítica de Al/Fe- y Al/Cu-PILCs en la reacción PCFH puede ser máxima, no sólo en términos de la actividad catalítica, sino también de la estabilidad de los metales activos frente a la lixiviación. Cabe señalar que la presencia de especies aisladas de Fe o Cu en este tipo de materiales se puede atribuir a la intercalación de policationes Al/M verdaderamente mixtos (M = Fe o Cu). Por otro lado, y dada la escasa atención que ha recibido en la bibliografía, resulta interesante llevar a cabo una exploración más detallada de la preparación, características fisicoquímicas y comportamiento catalítico en la reacción PCFH de los aluminosilicatos modificados con el sistema intercalante trimetalico Al/(Fe-Cu). Particularmente relevante para esta reacción de interés ambiental es evaluar el verdadero potencial que los dos metales activos pueden desarrollar al

estar presentes de manera simultánea en una matriz inorgánica tipo arcilla pilareada, especialmente considerando que esta familia de materiales se puede obtener a partir de minerales abundantes y baratos, por medio de operaciones químicas simples basadas en suspensiones acuosas [83,85,86,118].

I.5. INCORPORACIÓN DE Mn EN ALUMINOSILICATOS

El manganeso y sus compuestos han sido ampliamente utilizados por su alta actividad catalítica en numerosas reacciones en fase homogénea, principalmente de oxidación – reducción [149-152]. No obstante, sólo en la última década se ha intensificado el interés sobre la inmovilización de especies de manganeso, óxidos y compuestos de coordinación, en matrices inorgánicas [153-156]. En el caso particular de las arcillas pilareadas, son muy escasos los trabajos sobre la preparación de Mn- o Al/Mn-PILCs [64,157,158], en comparación con los estudios sobre otros metales como Fe o Cu, como ya se ha detallado antes. Esto obedece, fundamentalmente, a un conocimiento aún incipiente sobre la química en disolución de este elemento y sus complejos catiónicos polinucleares, pero también a que los primeros ensayos encaminados hacia la obtención de arcillas expandidas con pilares mixtos de Mn con Al no resultaron exitosos, principalmente por la baja incorporación del metal alcanzada por este método, pero también por las propiedades texturales características de las PILCs obtenidas [64]. Estos autores encontraron que la incorporación de Mn por este método, incluso en muy pequeñas cantidades, llevó a una pérdida sustancial de superficie específica y de volumen de microporos en los materiales resultantes.

Mishra *et al.* [157] son tal vez los primeros investigadores en publicar la preparación de Mn-PILCs a partir de una montmorillonita homoionizada sódica, o bien sometida previamente a activación ácida. Sin embargo, para este propósito fue necesario llevar a cabo la intercalación mediante el intercambio catiónico de los materiales de partida con el complejo trinuclear $\{[Mn_3O(COOCH_3)_6(H_2O)_3](CH_3COO)\}$

previamente sintetizado. Debido a la baja carga positiva del aducto metálico, se requieren múltiples tratamientos secuenciales de intercambio para lograr niveles significativos de retención del Mn en los materiales finales. Pese a lo anterior, estos autores publican la obtención de materiales con espaciado basal del orden de 1,7 nm, estables hasta 500 °C y con superficies específicas de hasta 280 m²/g. Un poco más tarde, estos materiales fueron evaluados como sólidos activos en la nitración de clorobenceno a 75 °C en CCl₄, una reacción fuertemente dependiente de las propiedades ácidas del catalizador, pero resultaron menos activos que los preparados con los mismos complejos tri-nucleares de Fe y Cr [158]. Desafortunadamente, no se encuentran trabajos posteriores acerca de la actividad y estabilidad química de estos catalizadores en reacciones de oxidación.

Por otro lado, en los últimos años se ha incrementado notablemente el número de trabajos dedicados a estudiar la inmovilización de complejos de Mn con bases de Schiff en diversos soportes inorgánicos como sílice [159], materiales mesoporosos [160], y principalmente PILCs [153,161-165], para su aplicación en la epoxidación de olefinas. La inmovilización de complejos tipo Mn(III)-salen en matrices sólidas no sólo ha resultado competitiva con la actividad de dichos complejos en fase homogénea, sino que el aislamiento de los centros activos impide la formación de dímeros inactivos μ -oxo-Mn(IV) del complejo metálico, incrementando notablemente su comportamiento catalítico. Las arcillas pilareadas con Al o Si han mostrado una excelente eficiencia para inmovilizar este tipo de complejos de Mn por medio de interacciones no-covalentes, enlaces covalentes o encapsulación/pilarización simultánea, siendo materiales ambientalmente más amigables y resistentes a los disolventes orgánicos empleados en esta reacción [161-163,166].

Por último, otra serie de materiales sólidos basados en Mn que se ha venido desarrollando de forma acelerada en los últimos años es la de los complejos de inclusión del metal, nanopartículas de sus óxidos o sulfuros en zeolitas y arcillas [72,74,154,156,167-170]. También se ha publicado recientemente el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono a partir de montmorillonita o laponita previamente

homoionizadas con Mn y otros metales de la primera serie de transición [171]. Se ha explorado con particular énfasis el aislamiento de agregados o “clusters” polinucleares de MnS confinados en cavidades de tales aluminosilicatos, con geometría y tamaño específicos en la escala nanométrica, debido a sus interesantes propiedades eléctricas y optoelectrónicas [72,74,167,168,170]. En un primer paso, tanto zeolitas como arcillas permiten la incorporación y localización específica del metal de una forma muy sencilla gracias a su capacidad de intercambio catiónico. Posteriormente, en el caso de las zeolitas se lleva a cabo el crecimiento *in-situ* de los “clusters” de MnS mediante el tratamiento con una corriente de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa a temperaturas inferiores a 100 °C, durante tiempos de reacción del orden de las 12 h [72,74]. En el caso de las arcillas, Khaorapapong *et al.* [167,168,170] han estudiado más recientemente la formación *in-situ* del mismo tipo de agregados en la interlámina de una montmorillonita, pero empleando un método de síntesis en estado sólido a partir de la Mn-montmorillonita y $\text{Na}_2\text{S}_{(s)}$ en lugar del flujo de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Aunque el método es mucho más simple de aplicar, se requieren varios meses de contacto para lograr un incremento observable en el espaciado basal del aluminosilicato. De especial interés resulta la aplicación de esta estrategia de preparación para la obtención de Mn-PILCs y su aplicación catalítica en reacciones de oxidación, bien sea en fase acuosa o en fase gaseosa.

En el caso particular de la PCFH de contaminantes orgánicos en medio acuoso, este tipo de materiales podría ofrecer una excelente alternativa tecnológica con miras a acercar a la neutralidad el intervalo operativo de pH que muestran las Al/Fe- o las Al/Cu-PILCs. Estudios preliminares han demostrado que la actividad catalítica del Mn presente en una fase perovskita tipo manganita de lantano en la PCFH de naranja de metilo en medio acuoso se incrementa con el pH en un intervalo de 3,0 – 7,0 [172]. Esta misma tendencia fue observada años atrás por Ahuja *et al.* [173] para la activación catalítica del peróxido de hidrógeno con MnS.

I.6. ELIMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DE EFLUENTES ACUOSOS

A lo largo del último siglo, el continuo crecimiento demográfico y la industrialización han ocasionado la degradación de diversos ecosistemas fundamentales para la vida humana. En el caso de océanos y ríos, esta degradación se ha debido primordialmente a la descarga de aguas residuales municipales e industriales tratadas inadecuadamente [174]. Solo el 0,65 % del agua de nuestro planeta es agua dulce. Tres grandes actividades se reparten el uso de esta reserva: la agricultura, con aproximadamente el 70 %, las industrias en un 20 % y el consumo doméstico con un 10 %. Si bien la legislación ambiental implementada en los últimos años ha forzado una disminución sustancial de la contaminación industrial sobre los cauces públicos, cada vez una mayor proporción de la misma obedece al vertido de compuestos tóxicos, de difícil eliminación por medio de tratamiento biológico o de separación mediante procesos fisicoquímicos convencionales. Esto ha llevado a la necesidad de que nuevos métodos de tratamiento, cada vez más eficaces y menos costosos, sean desarrollados e implementados a corto plazo.

La composición de las sustancias contaminantes presentes en las aguas residuales puede variar mucho en función de la fuente. En general, aunque se pueden encontrar altos niveles de compuestos inorgánicos, hasta del orden de varios cientos de mg/dm^3 , estas sustancias suelen ser fácilmente biodegradables [174]. Por otra parte, la concentración de los compuestos orgánicos puede variar en un rango mucho más amplio pero, dependiendo de su composición específica, incluso niveles traza de algunas sustancias pueden resultar altamente tóxicos y biorefractarios, esto es, de muy difícil biodegradación una vez vertidos.

Dado el alto flujo de efluentes contaminantes que se generan continuamente, tanto de tipo doméstico como industrial, los procesos de degradación biológica constituyen, desde el punto de vista de la viabilidad económica, la primera opción a considerar [175]. Como degradación biológica de un contaminante se entiende su

eliminación por medio de la actividad metabólica de organismos vivos, usualmente microorganismos y en particular bacterias y hongos que viven de forma natural en el agua y el suelo [176]. Una amplia serie de tecnologías son consideradas métodos de tratamiento biológico, desde los humedales [177], pasando por los métodos convencionales de tratamiento aerobio o anaerobio [178-181], hasta los bio-reactores con membranas como una aproximación novedosa que combina los principios de los tratamientos biológicos con los métodos de separación física [182-184].

Aunque, como se ha dicho, los métodos de tratamiento biológico presentan ventajas importantes por los bajos costes de operación, su aplicación a gran escala usualmente implica altas inversiones iniciales en infraestructura. La eliminación de contaminantes con estos métodos, al requerir prolongados tiempos de residencia, demanda instalaciones de gran tamaño, a veces difíciles de implementar para ciertas necesidades específicas. Por otra parte, los métodos biológicos resultan muy eficientes para el tratamiento de efluentes contaminantes con cargas orgánicas relativamente altas, como las aguas residuales domésticas y los LVMs, pero siempre y cuando presenten al mismo tiempo una alta biodegradabilidad [185]. Estos métodos sufren una pérdida sustancial de eficiencia en presencia de especies tóxicas bio-refractarias, como suele ocurrir por ejemplo con aguas residuales de origen industrial y con los LVMs previamente estabilizados [185,186]. Por otro lado, con estos métodos usualmente no se logran alcanzar porcentajes de eliminación superiores al 97 % en tiempos de tratamiento razonablemente bajos. Por todo esto, no se puede llevar a cabo de forma segura con estos métodos la eliminación de compuestos orgánicos altamente tóxicos, de los cuales incluso concentraciones de algunas partes por millón son inaceptables [186]. Finalmente, teniendo en cuenta que las enzimas de los microorganismos son, en última instancia, las especies responsables de la biodegradación [187], estos métodos presentan una alta selectividad de ataque, que no es un atributo precisamente deseable en el tratamiento de matrices contaminantes de composición variable y compleja [175]. Por tanto, los métodos biológicos son especialmente útiles en el tratamiento de aguas contaminadas con altas cargas de materia orgánica

biodegradable, pero su implementación resulta técnicamente limitada para la depuración de efluentes contaminados con sustancias altamente tóxicas y/o bio-refractarias, y de efluentes de composición variable y compleja.

Otra familia de metodologías de uso habitual en la depuración de aguas la constituyen los métodos de tratamiento fisicoquímico. Entre estos se pueden mencionar: flotación, coagulación-floculación, precipitación química y adsorción [185]. Estos procesos son muy útiles en la eliminación de sólidos suspendidos, partículas coloidales, material flotante, color y sustancias tóxicas. No obstante, excepto en el caso de la adsorción [188], la eliminación de compuestos orgánicos solubles con estos métodos es más bien baja. La coagulación-floculación, principalmente con sales de Al, es un proceso afectado por los valores de pH del efluente a tratar y el mecanismo de eliminación de la carga orgánica soluble se supedita principalmente a la adsorción que pueda tener lugar sobre la superficie de los flóculos [189]. Sin embargo, si la concentración de partículas suspendidas es baja, la velocidad de coagulación también cae dramáticamente, causando problemas en el tratamiento del agua. Por último, las dosis óptimas de agente coagulante suelen situarse en intervalos bastante estrechos de concentración, siendo necesaria una alta precisión en los sistemas de dosificación. Así las cosas, se ha publicado que mediante coagulación sólo se alcanzan eliminaciones del orden del 40 % de COT en el tratamiento de efluentes de la industria textil contaminados con colorantes azoicos [190,191]. Como posible solución, Papic *et al.* [192] han propuesto la combinación de coagulación y adsorción sobre carbón activado en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil contaminadas con los colorantes azoicos *Red 45* y *Green 8*. Estos autores señalan que esta estrategia permitió incrementar los niveles de eliminación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), hasta el 90 %. Esta misma estrategia se ha probado más recientemente en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con otros colorantes azoicos y para la eliminación de ácidos húmicos y fenol a partir de una disolución modelo, encontrándose una mejor respuesta para la coagulación precediendo a la adsorción, que si se considera el proceso inverso [193,194]. Matilainen *et al.* [195] han revisado

recientemente en detalle el comportamiento de una amplia variedad de agentes coagulantes en la eliminación de materia orgánica natural para la producción de agua de consumo humano, incluyendo la combinación con adsorción o etapas de filtración con membranas. Estos autores señalan que aunque la mayor parte de la MON se puede eliminar mediante coagulación, la fracción hidrofílica y de más bajas masas moleculares se elimina de forma mucho menos eficiente, requiriendo estrategias alternativas de tratamiento, como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Por su parte, el uso de materiales adsorbentes permite cambiar de fase los contaminantes, pero no involucra una transformación química de los mismos que lleve a disminuir su toxicidad o peligrosidad. Aunque mediante el empleo de materiales altamente porosos como el carbón activado se pueden alcanzar elevados niveles de eliminación de sustancias orgánicas de baja polaridad, la recuperación o eliminación de los adsorbentes saturados supone etapas adicionales de tratamiento que pueden resultar demasiado costosas para aplicaciones a escala. En la eliminación de MON de aguas superficiales, en la mayoría de los casos se ha observado que la fracción de bajas masas moleculares y alta polaridad no se puede eliminar ni siquiera mediante coagulación seguida de adsorción sobre carbón activado [195,196].

Debido a lo anterior, en los últimos años se ha venido desarrollando una serie de alternativas que incluyen la tecnología de membranas, principalmente ultra, micro y nano-filtración [190,195,197], así como la ósmosis inversa [198]. La ultrafiltración es un método muy eficiente para la eliminación de material particulado y polución coloidal, pero su comportamiento depende fuertemente de la composición de la membrana empleada [190]. Con estas membranas, sin embargo, se han publicado niveles de eliminación más bien moderados de colorantes disueltos en aguas residuales (DQO entre el 21 y el 77 %; color entre el 31 y el 76 %) [199]. Bes-Piá *et al.* [197] estudiaron la aplicación de la tecnología de membranas como etapa posterior a la de coagulación en el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes de la industria textil. Estos autores encontraron que la ultra-filtración no pudo eliminar la DQO ni disminuir la conductividad del efluente debido a la coincidencia entre las dimensiones del tamaño

de poro de estas membranas y el tamaño molecular de los colorantes, pero el acoplamiento con la nano-filtración permitió eliminar casi el 100 % de la DQO de entrada. Las investigaciones en este tema se han centrado principalmente en evaluar el potencial de esta tecnología para posibilitar la reutilización de las aguas residuales industriales, que justifique el alto coste de este tipo de membranas [190,197]. Sin embargo, en el caso de las aguas residuales de la industria textil, ni siquiera la combinación de coagulación y filtración ha sido suficiente para producir un efluente que pueda ser reutilizado satisfactoriamente [190]. El principal problema técnico de la filtración con membranas es el taponamiento progresivo de las mismas, con la consiguiente pérdida de flujo. Principalmente por esta razón, su comportamiento no ha sido bueno en la eliminación de MON presente en aguas superficiales para la producción de agua destinada a consumo humano [195]. Se ha publicado que la fracción hidrofóbica y de alta masa molecular de la MON tiene un gran impacto sobre el ensuciamiento ("*fouling*"), que presentan las membranas [200,201].

Por último, se ha comenzado a explorar el comportamiento de la combinación de métodos biológicos con filtración [182,202-204]. Aunque el tratamiento en bio-reactor con membrana produce un efluente con características fisicoquímicas similares al de la ultrafiltración, el primero mostró una mayor eficiencia en la retención de microorganismos de referencia [182]. Por otro lado, muy recientemente se ha publicado que esta combinación de tratamientos precedida por ozonización permite la obtención de un efluente con las características necesarias para ser reutilizado en la industria textil [203].

Dentro del mismo grupo de tecnologías se encuentra enmarcada la ósmosis inversa. Este método es el más ampliamente usado actualmente en el proceso de desalinización [198]. Si bien, gracias al desarrollo de membranas más eficientes basadas en nano-materiales, los costes energéticos asociados a la operación de esta tecnología han disminuido a la sexta parte desde los años 1970 hasta la actualidad, el consumo energético junto con la mano de obra y el uso de aditivos químicos siguen siendo responsables de alrededor del 87 % de los costes totales [198]. Por esta razón, la

implementación de este tipo de tecnologías en países emergentes requeriría una reducción ostensible en el consumo energético, así como en la periodicidad con la que las membranas tienen que ser reemplazadas.

De todo lo anterior se puede deducir que, pese a que en los últimos años ha habido un continuo desarrollo de los métodos de tratamiento biológico y fisicoquímico, la necesidad de desarrollar, optimizar e implementar métodos de tratamiento alternativos, que puedan hacer frente de forma más eficiente y económica a los retos tecnológicos de descarga de aguas residuales, cada vez más exigentes, y de adecuación de fuentes superficiales para la producción de agua para consumo humano, continúa vigente.

I.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada son una buena alternativa a las técnicas ya referidas en el tratamiento de aguas contaminadas, con particular relevancia en la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables. Los POAs tienen en común el aprovechamiento de la alta reactividad y, por ende, baja selectividad de ataque que exhiben los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Por esto, pueden llevar a cabo la mineralización completa de la mayoría de los compuestos orgánicos hasta CO_2 , o por lo menos degradar parcialmente los compuestos más refractarios hasta intermediarios biodegradables.

Para la destrucción de sustancias peligrosas en fase acuosa, desde mediados del siglo XX se estudió con especial detalle la oxidación con aire en fase húmeda (conocida en la bibliografía con las siglas en inglés WAO) [205]. En este método se lleva a cabo la oxidación de la carga de carbono orgánico e inorgánico presente en un efluente empleando el oxígeno del aire u oxígeno puro como agente oxidante. Para efectuar la depuración del agua con este método se requieren temperaturas ($200 - 320\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones ($2 - 20\text{ MPa}$) de operación elevadas, con el fin de incrementar la velocidad de

reacción y mantener el agua en estado líquido con una mayor concentración de oxígeno disuelto, respectivamente. El proceso WAO es técnicamente costoso porque se requieren tiempos de residencia prolongados y materiales resistentes a la corrosión para la construcción de los reactores. Por esta razón, los altos costes energéticos del método lo hacen prohibitivo para la degradación de contaminantes en medio acuoso diluido; se ha publicado que el proceso comienza a ser autotérmico sólo para cargas orgánicas superiores a los 20 g/dm³ en DQO [205], y que por tanto su mayor potencial de aplicación es para el tratamiento de efluentes con cargas en el intervalo de 10 a 100 g/dm³ [206]. En consecuencia, en los últimos 20 años numerosos trabajos se han dedicado a explorar la preparación de catalizadores, tanto solubles para que operen en fase homogénea como sólidos para que lo hagan en fase heterogénea, que sean capaces de disminuir el consumo de energía asociado al proceso y el tiempo de reacción e incrementar el grado de mineralización de los contaminantes (CWAO). Aunque por operar a altas presiones y temperaturas algunos autores clasifican los métodos CWAO en un grupo aparte de los demás POAs, sí existe consenso acerca de que el mecanismo de la reacción incluye, como en estos últimos, la formación de radicales hidroxilo [207,208]. Cybulski [207] ha hecho una revisión detallada de los tipos de catalizadores que han resultado más útiles para activar la oxidación húmeda con aire, por ejemplo, de fenol, resaltando que su empleo permite alcanzar la conversión cuantitativa del contaminante en intervalos de temperatura (120 – 160 °C) y presión ($P_{O_2} < 1,0$ MPa) más bajos que con la WAO. Este autor señala que los sólidos que han demostrado mayor actividad han sido los óxidos de cobre soportados en óxidos metálicos así como catalizadores basados en Co/Bi y Mn/Ce, pero éstos aún adolecen de suficiente estabilidad frente a la desactivación por formación de depósitos carbonáceos y/o lixiviación química, mientras que los efluentes tratados todavía presentan algunos compuestos refractarios. Por su parte, los catalizadores basados en metales nobles, aunque logran la mineralización cuantitativa del contaminante en menores tiempos de reacción, son vulnerables a la desactivación por envenenamiento

con formación de polímeros adsorbidos, así como a la pérdida de actividad por oxidación.

Levec *et al.* [208] han publicado recientemente una revisión detallada de los métodos CWAO. Estos autores señalan que el objetivo primordial de estas técnicas en la actualidad se debería centrar en la conversión de los contaminantes orgánicos en productos intermedios más fácilmente tratables mediante procesos biológicos. Igualmente, ponen de relieve la necesidad de desarrollar catalizadores específicos para cada tipo de efluente contaminante que se tenga que tratar, ya que un solo tipo de catalizador no puede satisfacer todas las necesidades. Para disminuir la incidencia de la lixiviación de los metales activos de los catalizadores sólidos se sugiere probar materiales en los cuales éstos sean incorporados dentro de la estructura cristalina de los soportes catalíticos. Por último, para incrementar el aprovechamiento de los métodos CWAO en aplicaciones reales, señalan que se necesita todavía estudiar el tratamiento de una amplia variedad de disoluciones modelo y efluentes industriales en términos de reducción de la toxicidad e incremento de la biodegradabilidad aeróbica de salida. En este sentido, muy recientemente Kim *et al.* [209] han revisado la bibliografía concerniente a los métodos CWAO en fase heterogénea aplicados en la eliminación de diversos contaminantes en fase acuosa, entre ellos fenol, fenoles substituidos, ácidos carboxílicos, compuestos orgánicos nitrogenados, anilina, colorantes, amoníaco y aguas residuales industriales reales, sobre catalizadores basados en metales nobles, óxidos metálicos y materiales carbonáceos.

Como ya se ha dicho, otros procesos de oxidación avanzada pueden proceder bajo condiciones de presión y temperatura próximas a las ambientales. En general, estos métodos combinan la acción de un agente oxidante junto con la de un catalizador y/o una radiación para la generación del radical hidroxilo [268-270]. De acuerdo a Mantzavinos *et al.* [271], los POAs incluyen los métodos de ozonización, irradiación UV, fotocatalisis, sonólisis, Fenton y foto-Fenton, oxidación electroquímica, CWAO y sus respectivas combinaciones. Una relación de los trabajos más relevantes en el ámbito de

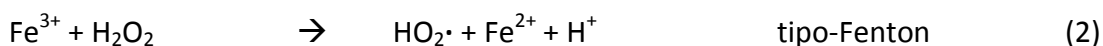
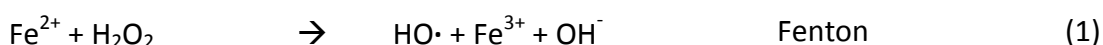
los POAs que han sido publicados en los últimos 5 años (2007-2011) se resume en la tabla I.2.

Tabla I.2. Condiciones generales de operación y principales publicaciones en el ámbito de los POAs durante el periodo 2007 – 2011.

POA	Condiciones generales de operación	Referencias
CWAO	T = 120 – 160 °C. P = 1 – 20 MPa. Agente oxidante = O ₂ , aire. Especies catalíticas: Principalmente óxidos de Cu, Mn, Ce, Fe, Pt o Ru soportados. Preferiblemente en fase heterogénea. Radiación: No es necesaria.	[207-209]
Fenton y Foto-Fenton	T = ambiente – 70 °C P = ambiente Agente oxidante = H ₂ O ₂ Especies catalíticas: Principalmente Fe ²⁺ , Fe ³⁺ o Cu ²⁺ en fase homogénea. Radiación: Opcional, UV.	[210-218]
Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)	T = ambiente – 70 °C. P = ambiente. Agente oxidante = H ₂ O ₂ . Especies catalíticas: Principalmente Fe ³⁺ o Cu ²⁺ en fase heterogénea. Radiación: No es necesaria.	[92,210,219-249]
Fotocatálisis	T = Variable P = ambiente. Agente oxidante = H ₂ O, O ₂ . Especies catalíticas: Principalmente TiO ₂ en fase heterogénea. Radiación: UV, solar.	[175,250-259]
Métodos con O ₃	T = Variable. P = ambiente. Agente oxidante = O ₃ , generado a partir de O ₂ . Radiación: opcional, UV. Combinación con fotocatalizadores es sinérgica.	[260-264]
Ultrasonidos (US)	T = Variable. P = ambiente. Agente oxidante = H ₂ O, O ₂ . Radiación: Ondas sonoras de alta frecuencia (> 16 kHz). Múltiples combinaciones con otros POAs.	[265-267]

El eje fundamental de todos los procesos de oxidación avanzada es la reacción de Fenton (1) catalizada por Fe²⁺, en la cual los radicales hidroxilo (HO•) se generan gracias a la ruptura homolítica del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno. No obstante, la reacción también se puede iniciar a partir de Fe³⁺, en cuyo caso el primer paso consiste en la formación del radical hidro-peroxilo HO₂• junto con la generación *in-situ* del ion ferroso, como etapa previa a la ruptura mencionada (2). En esta variante, que se conoce como reacción tipo-Fenton, tiene lugar un periodo de inducción antes de que

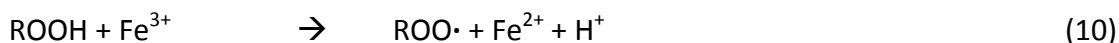
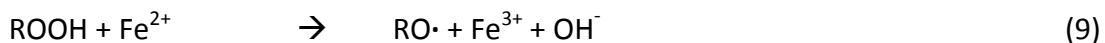
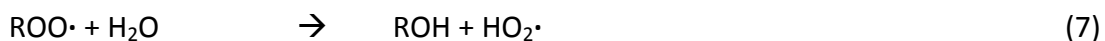
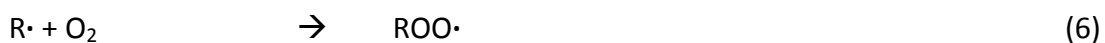
comience la reacción de oxidación propiamente dicha, ya que la reacción (2) presenta una constante de velocidad de primer orden unas 10^3 a 10^4 veces más pequeña que la reacción (1). En la variante foto-Fenton (3), la reacción es catalizada mediante radiación UV con $\lambda > 300$ nm, con la formación directa de los radicales HO \cdot , aunque siendo una reacción todavía más lenta que la (1).



Los radicales HO \cdot presentan una altísima reactividad de ataque sobre casi cualquier sustrato orgánico. Por ello, las constantes de velocidad de primer orden de las reacciones entre el radical hidroxilo y una amplia serie de compuestos orgánicos incluyendo hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados alifáticos o aromáticos, alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y fenoles, entre otros, superan en más de seis órdenes de magnitud a las del ozono, que ya es un poderoso oxidante, sobre los mismos sustratos [270]. Este radical exhibe, al mismo tiempo, una muy baja selectividad de ataque, una característica muy importante para facilitar la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja. El ataque sobre los sustratos orgánicos ocurre muy rápidamente, principalmente sobre enlaces C-H, llevando a la formación de radicales orgánicos R \cdot , bien sea por extracción de un átomo de hidrógeno (como se ilustra en las reacciones (4) y (5)) o por adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos, en cuyo caso se forman hidroxi-radicales orgánicos también muy reactivos.



En varios estudios se ha puesto de relieve la importancia del oxígeno disuelto para incrementar la eficiencia de la reacción de Fenton [272,273]. Los radicales orgánicos centrados en átomos de carbono reaccionan muy rápidamente con oxígeno disuelto de acuerdo al mecanismo de Dorfman (reacción (6)), derivando en radicales per-hidroxilo $\text{HO}_2\cdot$ (7), oxi-radicales $\text{RO}\cdot$ (9) o peroxi-radicales $\text{ROO}\cdot$ (10) orgánicos, o en la propagación mediante ataque a otros sustratos (8) [272].



Teniendo en cuenta que la base conjugada del radical per-hidroxilo es el anión radical superóxido $\text{O}_2\cdot^-$, en presencia de oxígeno se proporciona una trayectoria adicional para la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y la generación de radicales hidroxilo (reacciones (11) y (12)). Evidentemente, la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ depende seriamente del ciclo redox del Fe que se lleve a cabo entre sus estados de oxidación +2 y +3, así como del grado de complejación que experimente el metal en el medio de

reacción [274]. Por tal razón, en la reacción de Fenton se establece un delicado equilibrio entre la numerosa cantidad de especies que intervienen en disolución, de tal manera que el comportamiento catalítico global depende fuertemente de la relación molar inicial $(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RH}$, siendo RH el sustrato orgánico. Como se puede observar, una concentración muy alta de peróxido puede producir la reacción lateral de los radicales hidroxilos hacia la formación de radicales per-hidroxilos (13), intrínsecamente menos reactivos [275]. Por su parte, una concentración muy elevada de hierro lleva también a un consumo excesivo de los radicales en la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , disminuyendo la eficiencia en el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno (14). Por último, una concentración muy alta de estos dos frente a la concentración de sustrato orgánico, puede llevar también a que el reacoplamiento de los radicales en peróxido de hidrógeno (15) tenga una alta incidencia y disminuya la eficiencia global de la reacción.



En definitiva, bajo condiciones apropiadas, los sustratos orgánicos que se encuentren presentes en el medio de la reacción Fenton resultan total o parcialmente mineralizados hasta CO_2 y agua (16).



El comportamiento de la reacción de Fenton es muy susceptible a los valores de pH. Según algunos autores [270,276], la máxima velocidad de eliminación de fenol por

medio de esta reacción se obtiene en un intervalo de valores de pH entre 2,5 y 3,5, lo cual coincide con el intervalo en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima [277]. Para estos valores de pH, el hierro se encuentra principalmente en su forma compleja $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, mientras que para condiciones más ácidas, la proporción de Fe^{3+} se vuelve más importante, lo que incrementa el consumo de radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$. Para condiciones más básicas, la descomposición iónica del peróxido se vuelve preponderante, produciendo principalmente oxígeno molecular sin formación de radicales. Adicionalmente, la precipitación de los oxi-hidróxidos de hierro prácticamente impide la aplicación de la reacción de Fenton en fase homogénea a un valor de pH superior a 4,0. La operación de la reacción en tales condiciones lleva igualmente a que el metal no pueda ser reutilizado en más de un ciclo catalítico, ejerciendo una contaminación extra al efluente, o que tenga que ser eliminado al final de la reacción agregando costosos pasos al proceso de tratamiento.

En este orden de ideas, aunque como se dijo anteriormente los procesos Fenton y foto-Fenton continúan siendo empleados en gran extensión para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados [212,218,274,278,279], y existen numerosos estudios publicados en los últimos años dedicados a optimizar las condiciones de reacción para la depuración de gran variedad de sistemas contaminantes [188,211,280-283], las limitaciones ya comentadas han llevado a que se exploren otras alternativas novedosas de generación de los radicales hidroxilo, como las que se listan en la Tabla I.2. La peroxidación catalítica en fase húmeda es una excelente adaptación de la reacción de Fenton, pero catalizada en fase heterogénea, con lo cual las especies metálicas activas se mantienen inmovilizadas a lo largo de muchos ciclos catalíticos, mientras se logra ampliar al mismo tiempo el intervalo de pH de operación; esta técnica se expone con más detalle en la próxima sección.

Los POAs basados en procesos fotocatalíticos se caracterizan también por un mecanismo de degradación que involucra radicales libres, iniciado mediante la interacción del catalizador con fotones de un apropiado nivel energético [258]. El potencial de la fotocatalisis empleando semiconductores como especies activas (TiO_2 ,

principalmente) en la degradación de compuestos orgánicos en fase acuosa se comenzó a estudiar en detalle a comienzos de la década de 1980 [284-286].

Los semiconductores se pueden emplear en fotocátalisis gracias a la combinación favorable de estructura electrónica, absorción de luz, características de transporte de carga y tiempo de vida media de los estados excitados. El mecanismo principal de una reacción fotocatalítica activada por un semiconductor es el siguiente [252,258]: cuando la superficie de un fotocatalizador se ilumina con radiación electromagnética de energía igual o superior a su "band-gap" (separación energética entre sus bandas de valencia y de conducción), se excitan los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, resultando en la formación de huecos positivos en la banda de valencia (p^+) junto con electrones alojados en la banda de conducción (e^-) (reacción (17)).



Los huecos positivos son agentes poderosamente oxidantes. Pueden actuar directamente sobre los sustratos orgánicos (19) o sobre moléculas de agua para formar radicales HO^{\cdot} (20), que a su vez degradan las sustancias orgánicas de manera idéntica a como ocurre en la reacción de Fenton (16). Entretanto, los electrones promovidos a la banda de conducción reducen moléculas de O_2 adsorbidas sobre la superficie del catalizador (18).

En la degradación de contaminantes orgánicos, si la reducción de oxígeno (18) no procede simultáneamente con la oxidación de los sustratos orgánicos (reacciones (16) y (19)), se presenta una acumulación de electrones en la banda de conducción, causando

la recombinación de los electrones y los huecos positivos. Por consiguiente, el consumo efectivo de los electrones excitados es esencial para promover la oxidación fotocatalítica. Los elementos más importantes para la operación de un sistema fotocatalítico son, por tanto, el catalizador, la fuente de luz y la configuración del reactor.

Respecto al catalizador, hay un consenso bastante general en el sentido de que el TiO_2 es el semiconductor más apropiado para esta aplicación debido a su alta actividad y estabilidad frente a la absorción de luz, bajo coste e inocua toxicidad [287,288]. Aunque, debido a su estructura cristalina, la fase anatasa exhibe una mayor actividad fotocatalítica que la fase rutilo, se ha publicado que la presencia simultánea de la fase rutilo aporta al catalizador mesoporosidad y una distribución de tamaños de poro más amplia, benéficas para su comportamiento global [289]. Por esto, hay un acuerdo, también generalizado, acerca de que la forma comercial Degussa P-25 del TiO_2 (mezcla de aproximadamente 70 % de la fase anatasa y 30 % de la fase rutilo), es la que presenta la mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos [290].

El TiO_2 absorbe radiación por debajo de la longitud de onda del espectro visible, 384 nm o menor, con un máximo alrededor de los 340 nm. Por esto, la mayoría de los estudios se han llevado a cabo en el intervalo de 320 a 380 nm (fracción UV-A) [258,291,292], con lámparas artificiales fluorescentes de mercurio de baja presión o radiación solar como fuentes [291]. En el caso de la radiación solar, solamente cerca del 5,0 % resulta útil para la activación fotocatalítica del TiO_2 [258], lo cual limita significativamente su aplicación práctica. Por ello, en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios encaminados al desarrollo de fotocatalizadores a base de TiO_2 modificado, para incrementar la proporción de radiación solar aprovechada así como la eficiencia catalítica en presencia de luz visible [251-253, 293-295].

Otros esfuerzos enormes se han llevado a cabo en los últimos años orientados hacia el desarrollo de fotoreactores cada vez más eficientes [293-300], así como en la inmovilización de la fase activa en otras matrices sólidas [301-303]. En este aspecto

cabe destacar el desarrollo de los colectores solares para la alimentación de fotoreactores catalíticos [302,304,305]. El mayor potencial de estos métodos en la depuración de aguas contaminadas se encuentra estrechamente ligado a la posibilidad de desarrollar un proceso que pueda operar exclusivamente con luz solar como fuente de radiación y un catalizador a base de TiO_2 inmovilizado en una matriz de fácil separación del medio de reacción, con tiempos de residencia razonablemente bajos. Al igual que con otros POAs, en los últimos años se han llevado a cabo algunas investigaciones dedicadas a establecer el potencial de la oxidación fotocatalítica combinada, como pre o post-tratamiento, con procesos biológicos [175,184,294], en la depuración de aguas contaminadas. Igualmente, se han evaluado estos procesos en el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes como fenoles [250,251,300,252], pesticidas [250,302], colorantes azoicos [293,301,303], ácidos carboxílicos [297] y agentes farmacéuticos [306], así como para la desinfección en la producción de agua para consumo humano [298,304,307].

Otros POAs que vale la pena mencionar son los métodos basados en el ozono. Una de las mayores ventajas del tratamiento con ozono a valores de pH menores de 6 sobre otros POAs es la selectividad con la cual ataca inicialmente a fenoles y polifenoles en aguas contaminadas de composición compleja [260,261]. El ozono es también un poderoso agente oxidante ($E_0 = 2,07 \text{ V}$), aunque menos fuerte que el radical hidroxilo ($E_0 = 2,80 \text{ V}$). Debido a la sinergia que representa el incremento en la producción de radicales hidroxilo, la combinación de ozono con radiación UV o con H_2O_2 ha sido ampliamente estudiada para el tratamiento de matrices acuosas complejas [261,263,280]. Los últimos trabajos sobre el tratamiento de aguas con ozono se han centrado en la eliminación de MON de fuentes superficiales para la producción de agua potable [280], y en su combinación con la tecnología de membranas [260]. No obstante, como con otros POAs basados en radiación, la principal desventaja de la ozonización a gran escala es el alto consumo energético asociado al generador eléctrico [264].

Finalmente, cabe destacar el enorme interés que ha suscitado muy recientemente la aplicación de ultrasonidos (US) y microondas (MW) en las reacciones de eliminación de compuestos orgánicos presentes en aguas contaminadas [265,308]. La continua compresión y expansión de las ondas sonoras con frecuencias superiores a los 16 kHz lleva a la formación y crecimiento de cavidades con radios de hasta varios cientos de μm en el interior del líquido [309]. La presión al interior de las mismas ocasiona que allí se alcancen temperaturas de hasta $5.000\text{ }^{\circ}\text{C}$, antes de colapsar violentamente (implosionar) [265]. Aunque la vida media de estas cavidades es en promedio menor a los $2\ \mu\text{s}$ [310], bajo tales condiciones los compuestos hidrofóbicos suficientemente volátiles que se encuentren disueltos en la matriz acuosa se destruyen rápidamente en el interior de las cavidades [311,312]. Entretanto, las sustancias poco volátiles experimentan una rápida degradación por parte de los radicales hidroxilo que se forman en la superficie externa de las cavidades, aunque más lentamente [312,313]. La eficiencia de esta técnica en la eliminación de sustancias orgánicas en un amplio intervalo composicional resulta superior a todas las estrategias tecnológicas hasta aquí descritas. Sin embargo, desde el punto de vista económico es también la más costosa; por ejemplo, según Mahamuni *et al.* [266], el costo integral de tratamiento de un efluente contaminado con fenol es más de tres órdenes de magnitud superior con US que con el reactivo Fenton, para un volumen y concentración equivalente. Esto se atribuye, principalmente, al bajo grado de conversión de energía eléctrica en cavitación efectiva que se logra alcanzar, del orden del 34 % [265]. De esta forma, el mayor reto actual del tratamiento con US es encontrar acoplamientos apropiados con otras técnicas, que involucren por ejemplo la adición de catalizadores y/o coadyuvantes químicos, que logren optimizar el consumo energético asociado a la generación de los US.

La utilidad de las MW en el tratamiento de efluentes contaminados con sustancias orgánicas se fundamenta, como en muchas otras aplicaciones, en el calentamiento selectivo que se puede llevar a cabo a nivel molecular [308]. No obstante, la eficacia de las MW aplicadas de forma exclusiva ha sido más bien limitada

en este tipo de aplicaciones, por lo cual en general no han sido clasificadas dentro de los POAs. Aunque se han alcanzado eliminaciones de amoníaco cercanas al 80 % [314], básicamente por evaporación, el tratamiento de matrices de composición compleja o de compuestos orgánicos refractarios es muy difícil empleando únicamente radiación MW. Debido a esto, la mayoría de los estudios realizados hasta la fecha en este ámbito se han dedicado a evaluar el potencial de aplicar MW junto con sustancias oxidantes, catalizadores y diferentes POAs. Se ha publicado que la presencia simultánea de MW y H₂O₂, por ejemplo, se refleja principalmente en un incremento en la velocidad de generación y en la concentración de radicales hidroxilo y, por ende, en la velocidad de degradación de contaminantes modelo como colorantes y compuestos aromáticos sulfonados [315-317]. En el caso del acoplamiento de MW con catalizadores, se han obtenido resultados especialmente interesantes en la oxidación catalítica con aire, a altas temperaturas y presiones [318], de una gran variedad de sustancias orgánicas como colorantes, fenoles, hidrocarburos clorados, etc., en presencia de diversas especies catalíticas tales como perovskitas de Fe y Co, catalizadores soportados de Cu y La en γ -Al₂O₃, Fe-Ti-PILCs y carbones activados [319-324]. Según Remya *et al.* [308], las ventajas asociadas al empleo de MW en la degradación de contaminantes orgánicos se pueden resumir en los siguientes puntos: (i) reducción del tiempo de reacción, (ii) incremento en la selectividad, (iii) disminución de la energía de activación, (iv) reducción del tamaño del equipamiento y de la cantidad de residuos, (v) facilidad en el control del proceso, e (vi) incremento en la pureza y rendimiento de los productos deseados. Según los mismos investigadores, tales ventajas se relacionan con efectos térmicos y no-térmicos de las MW, como por ejemplo, el súper-calentamiento localizado, la polarización, propiedades dieléctricas, rotación del espín nuclear y alineamiento del espín. Al igual que para los métodos con US, la aplicación de MW tiene como mayor reto disminuir los costes energéticos. Aunque se ha subrayado el enorme potencial del acoplamiento de las MW con lámparas de descarga sin electrodos [308], esta última tecnología aún presenta serios inconvenientes de eficiencia energética, principalmente para el tratamiento de efluentes altamente coloreados.

I.7.1. Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)

La oxidación Fenton realizada con catalizadores sólidos ha sido denominada por algunos autores desde hace algo más de una década como peroxidación catalítica en fase húmeda (CWPO o CWHPO, por sus siglas en inglés) [105,107,226,241]. En este POA, la activación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo con materiales sólidos en los cuales los metales activos, Fe y Cu principalmente, se inmovilizan en matrices que garanticen simultáneamente una alta actividad y una elevada estabilidad frente a la lixiviación química [213,221,222,224,230,325,326], mientras se amplía notablemente el intervalo operativo de pH [111,125] respecto a la reacción de Fenton en fase homogénea. La reacción procede con alta eficiencia incluso bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, como son las atmosféricas, y el proceso se puede implementar muy fácilmente sin demandar elevada inversión para su instalación. Por lo tanto, de todos los procesos de oxidación avanzada, la PCFH es una de las tecnologías con mayor potencial desde el punto de vista técnico-económico en el tratamiento de diversos efluentes contaminantes [63,104,327].

En la PCFH, como en otros POAs, existen numerosos parámetros de reacción que juegan un papel preponderante sobre el proceso catalítico. Influyen de manera importante el pH de reacción, la temperatura, el tiempo, la dosis de agente oxidante, la carga y tipo de catalizador, 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, la superficie específica y distribución de porosidad del catalizador empleado, y la afinidad entre los sustratos orgánicos y la superficie del catalizador. Esto conlleva que la puesta a punto de estas tecnologías en el tratamiento de un efluente dado requiera un elevado número de experimentos. Igualmente, dificulta mucho poder comparar los datos disponibles en la bibliografía, lo cual ha sido subrayado recientemente por Navalón *et al.* [213] como uno de los principales inconvenientes que se deben resolver, por ejemplo, la información mínima necesaria y el formato que deberían adoptar los trabajos científicos relacionados con este campo. Debido a lo

anterior, en los últimos años se han llevado a cabo algunos estudios de optimización de los parámetros de reacción para el tratamiento de diversos sistemas acuosos contaminantes con diferentes POAs [85,328-330]. De los parámetros mencionados, quizá los más importantes son la carga de catalizador, la dosis de peróxido de hidrógeno, el valor de pH de reacción y la concentración inicial de compuestos orgánicos. Según Zhang *et al.* [330], el tratamiento de LVMs mediante la reacción de Fenton se puede optimizar empleando estos parámetros, haciendo inferencias lógicas para los demás según las tendencias de un parámetro determinado experimentalmente, o en información disponible en la bibliografía.

Atendiendo al mecanismo, se considera que la reacción en fase heterogénea con hierro como metal activo ocurre de manera idéntica a la reacción de Fenton; esto es, la reacción se inicia en presencia del metal inmovilizado de acuerdo a las reacciones (1) y/o (2), se propaga favorablemente en presencia de oxígeno disuelto (reacciones (6) a (12)) y procede mediante el ataque muy rápido y poco selectivo de los radicales activos sobre los sustratos orgánicos (reacciones (4) y (5)), hasta su mineralización total o parcial a CO₂ y H₂O (reacción 16) [223,224,247]. No obstante, cabe indicar que dado que en la preparación de la mayoría de los catalizadores empleados se utiliza el tratamiento térmico en atmósfera oxidante para mejorar la estabilidad del metal retenido [86,221, 230,236], el metal se encuentra en su mayor estado de oxidación y el mecanismo principal de iniciación de la reacción es el tipo Fenton (reacción (2)).

Este modo de iniciación preferencial lleva habitualmente a que se observe un periodo de inducción en la reacción global, dada la menor reactividad de los radicales hidro-peroxilo formados por esta vía (2) respecto a la de los radicales hidroxilo generados mediante la reacción (1), pero también dependiendo del grado de adsorción y la dificultad para difundirse que experimenten los contaminantes sobre la superficie del catalizador [86,125,222]. Algunas estrategias como el incremento en la temperatura de la reacción [222] o el uso de ultrasonidos [267], se han mostrado efectivas en la disminución de este efecto. Otro aspecto que requiere incluso mayor atención es la preparación de materiales funcionales que exhiban una alta actividad y estabilidad en

valores de pH cercanos a la neutralidad. Aunque los catalizadores a base de Fe inmovilizado son menos susceptibles al pH de reacción que los disueltos [111], es bien conocido que su respuesta óptima se observa en un intervalo de valores de pH bien definido entre 3,5 y 4,0 [107,111]. Cabe indicar que efluentes contaminantes representativos que requieren tratamiento químico, como las aguas superficiales para la producción de agua potable [280,331] o los LVMs [185,281,332], exhiben valores de pH cercanos a la neutralidad o levemente alcalinos y la corrección de pH por supuesto limita seriamente la aplicación de la PCFH en la resolución de este tipo de problemas a gran escala. Finalmente, si bien se encuentran numerosos resultados en este sentido a lo largo de los últimos dos años [211,260,280,281,327,332-336], aún se necesita un mayor volumen de estudios específicos que evalúen el verdadero potencial de éste y otros POAs para el tratamiento de una gran diversidad de sistemas contaminantes reales. De particular interés por su alto impacto son, por ejemplo, los efluentes de la industria textil con cargas importantes de colorantes azoicos, las aguas superficiales para la producción de agua potable que contengan concentraciones no despreciables de materia orgánica natural y los LVMs. Según todo lo anterior, a continuación se revisan brevemente los últimos trabajos publicados en la bibliografía relativos al desarrollo de la peroxidación catalítica en fase húmeda, en presencia de diversos tipos de catalizadores. Cabe indicar que la mayor parte de los trabajos llevados a cabo con arcillas pilareadas simples o mixtas de Al con Fe y/o Cu como catalizadores de la reacción PCFH ya se han discutido con anterioridad en la sección I.4.

Turgay *et al.* [337] han comparado recientemente la eficiencia del método biológico anaeróbico y de la PCFH en presencia de carbón activado en el tratamiento de colorantes azoicos comunes en la industria textil. Estos investigadores destacan que el tratamiento biológico alcanza una eliminación máxima cercana al 90 %, pero necesita tiempos de residencia bastante mayores a los de la PCFH. En cuanto al método de tratamiento químico, encuentran que a bajas temperaturas la decoloración del efluente contaminante se lleva a cabo principalmente por adsorción de los sustratos orgánicos y en menor medida por oxidación propiamente dicha. Con este mismo tipo de

catalizador, carbón activado modificado, Dhaouadi *et al.* [225] evaluaron la eliminación de "Paraquat", un herbicida altamente tóxico y de amplio uso, estudiando el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno, carga de catalizador y temperatura de reacción sobre el comportamiento catalítico en la PCFH. Encontraron, con el mejor catalizador, una eliminación máxima cercana al 70 % de DQO con 1,0 g/dm³ de catalizador. No obstante, esta eliminación se incrementa hasta el 92 % para las 12 h de tratamiento a temperatura ambiente, mediante la adición secuencial del peróxido de hidrógeno a lo largo de la reacción. Se observa una baja pérdida de actividad con la reutilización durante cinco ciclos catalíticos consecutivos, pero no se hace referencia directa a la concentración del metal lixiviado en el medio al final de la reacción. Gomes *et al.* [227,335] han indicado recientemente que la funcionalización de carbón activado con ácido sulfúrico lleva a la obtención de grupos tiol y sulfónico superficiales, que promueven la descomposición del peróxido de hidrógeno hacia radicales activos de utilidad en la PCFH de colorantes azoicos. Aunque se reconoce una alta incidencia de la adsorción sobre la eliminación de los contaminantes, no se explica detalladamente la forma en que estos grupos funcionales pueden formar los radicales activos, más allá de sus propiedades ácido-base intrínsecas.

Otros materiales carbonáceos también se han evaluado recientemente como sólidos activos en la PCFH de diversos contaminantes. Taran *et al.* [224] valoraron el comportamiento catalítico de carbón mesoporoso tipo grafito, carbón filamentos catalítico, "nano-diamantes" y carbón "onion-like" en la PCFH de fenol, etanol y ácido fórmico. Estos autores señalan que la actividad de todos los materiales fue extremadamente baja en ausencia de Fe. Por el contrario, excepto con los nano-diamantes, con todos los materiales se aceleró la oxidación de etanol y ácido fórmico en presencia de Fe, respecto al sistema en fase homogénea; lo que se argumenta indicando que la conductividad eléctrica de estas superficies es un parámetro fundamental. Por su parte, Li *et al.* [338] prepararon una serie de materiales carbonáceos con Fe, mesoporosos y altamente ordenados, y estudiaron su actividad en la PCFH de fenol a 1,0 atm y 80 °C. Transcurridas 3 h de reacción se alcanzó una

eliminación máxima del contaminante del 93 % de fenol y cerca del 62 % de COT, valores relativamente bajos considerando la alta temperatura de reacción empleada.

Bautista *et al.* [226] publican la preparación de un catalizador de Fe soportado en alúmina ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) por impregnación incipiente, que resultó estable en la PCFH de aguas residuales de la industria cosmética a temperaturas cercanas a los 80 °C. Estos autores obtienen una lixiviación del metal activo a lo largo de la reacción menor al 0,3 % de la cantidad inicialmente presente en el catalizador, cuando se emplea una carga nominal del 4,0 % de Fe en la preparación del sólido. No obstante, un poco más tarde publican una lixiviación menor al 3,0 % del metal presente en el mismo tipo de catalizador, cuando usaron fenol como molécula orgánica modelo [222]. Se atribuye este comportamiento a la presencia de ácido oxálico como intermediario de la ruta oxidativa del fenol, que no se presenta de manera significativa en el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética. Es decir, consideran que la lixiviación del metal activo se debe principalmente a la disolución de las especies metálicas por parte de este ácido dicarboxílico. Zhao *et al.* [223] preparan un catalizador soportado o coprecipitado tipo $\text{Fe}/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ y comprueban su comportamiento catalítico en la oxidación del colorante "H-acid". Bajo las condiciones de 100 °C, presión atmosférica, pH inicial de 5,0 y dosis teórica estequiométrica de H_2O_2 obtienen una máxima eliminación de color del 98 %, del 90 % de la DQO inicial y del 65 % del COT. Los ensayos de reutilización del catalizador mostraron claramente una disminución sustancial de la actividad con el uso, atribuida a la lixiviación significativa del metal. Este problema ha sido reconocido en la literatura desde hace tiempo para diversos catalizadores soportados basados en Fe y Cu [339,340].

Massa *et al.* [219] han publicado recientemente la preparación de catalizadores tipo CuO/CeO_2 por diferentes métodos y su aplicación en la PCFH de fenol entre 60 y 80 °C a presión atmosférica. Indican que a mayor temperatura de reacción y carga de catalizador se incrementa la conversión de fenol y de H_2O_2 , pero no se logra cambiar de manera importante la selectividad hacia CO_2 , ya que las conversiones máximas de COT se mantienen entre el 60 y el 70 %. Estos autores no determinan la lixiviación química

del Cu en estos catalizadores. Por su parte, Platon *et al.* [341] publican la preparación de Fe-PILCs a partir de tres arcillas de partida diferentes y su evaluación en la PCFH de fenol a 25 °C y presión atmosférica. Se subraya que con estos catalizadores se alcanza la conversión total del fenol en un tiempo mínimo de 50 min de reacción, con una carga estequiométrica de peróxido de hidrógeno y 5,0 g/dm³ de catalizador. No obstante, como en el caso anterior, también se omite discutir la estabilidad del Fe frente a la disolución en el medio de reacción, con lo cual no se puede estimar la proporción de la actividad observada que se puede realmente atribuir a la oxidación en fase heterogénea.

De otro lado, Zhan *et al.* [326] han publicado recientemente una alta eficiencia en la decoloración de disoluciones del colorante azoico comercial “Direct Blue 15” con un hidrox-nitrato de cobre preparado bajo condiciones solvotermales. Estos investigadores indican que el catalizador ofrece una alta eficiencia en el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno, así como en la decoloración de la disolución de partida, en un intervalo amplio de pH. No obstante, la actividad expresada en términos de DQO resultó ser menor. Teniendo en cuenta que la concentración de Cu lixiviado alcanzó rápidamente 10 mg/dm³ en el medio de reacción una vez iniciada la misma, cabe suponer que la contribución de la activación en fase homogénea no fue despreciable en este sistema catalítico.

Valkaj *et al.* [221] han evaluado la actividad catalítica de una zeolita comercial intercambiada con Cu, en la PCFH de fenol a presión atmosférica y temperaturas entre 60 y 80 °C. Estos investigadores estudian el efecto del tratamiento térmico del material a varias temperaturas, así como de la temperatura de la reacción catalítica, evidenciando que el tratamiento post-síntesis del catalizador a mayor temperatura permite incrementar la estabilidad, mientras que una mayor temperatura de reacción lleva a una actividad catalítica superior en términos de conversión de peróxido de hidrógeno y de fenol. Aunque estos autores no lo subrayan, el porcentaje de lixiviación del metal en el medio es bastante alto incluso para el material calcinado a la mayor temperatura (1000 °C, 19 % p/p), y mayoritario para el material sin calcinación, 66 %

p/p. Aunque se establece la presencia de los ácidos oxálico y maléico en alta proporción dentro de los intermediarios de la oxidación, dado que no se verifica una relación lineal entre la temperatura de calcinación y el porcentaje de Cu que resulta lixiviado desde la matriz sólida durante la reacción, se indica que la disolución del metal por parte de estos ácidos orgánicos no puede ser la única responsable de la lixiviación en estos catalizadores. Un ensayo similar al anterior se ha publicado poco después, evaluando la actividad de una serie de montmorillonitas intercambiadas simplemente con Fe en la PCFH de 4-clorofenol [228]. En esta ocasión, una vez más los ensayos de lixiviación metálica indicaron que la actividad catalítica observada se debía primordialmente a este efecto.

Timofeeva *et al.* [127,325] han estudiado muy recientemente otras matrices inorgánicas alternativas como materiales activos en la PCFH. En primer lugar, emplearon el polication mixto tipo Keggin $[\text{FeAl}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ como precursor de estos dos metales para la preparación de un material tipo sílice mesoporosa, mediante un procedimiento sol-gel modificado, evaluando su actividad en la oxidación catalítica de fenol a 40 ó 60 °C. Estos investigadores evidencian que la relación Al:Fe incorporado en el material mesoporoso depende fuertemente del pH de síntesis empleado. El material presenta una alta estabilidad frente a la lixiviación química, comparable a la de una Al/Fe-PILC preparada con el mismo precursor a un valor de pH de 4,4, pero requiere un mayor tiempo de reacción para alcanzar la eliminación total de fenol bajo condiciones equivalentes de operación. A menor valor de pH de síntesis del material, la concentración de Fe lixiviado en el medio de reacción se incrementa notablemente. Especialmente interesante resulta la comparación entre la actividad exhibida por el silicato tratado sólo con Fe y el mismo preparado a partir del precursor mixto Al/Fe; el primero arroja un tiempo de conversión total del fenol cuatro veces más alto que el segundo, lo cual sugiere que el Al juega un papel fundamental en la estabilización del Fe en especies altamente estables y activas en la reacción considerada [127]. Por último, la inserción de Al en sitios estructurales del silicato incrementó la acidez superficial del material. Más recientemente, estos autores han evaluado la actividad de

un fosfato de níquel tipo tamiz molecular conteniendo Fe en la misma reacción catalítica, entre 60 y 70 °C, pH 6,2 y dosis estequiométrica de peróxido de hidrógeno [325]. Aunque el material exhibe una alta estabilidad química, comparable con la de una Al/Fe-PILC de referencia, y permite incrementar el porcentaje de Fe insertado en el sólido final, el tiempo requerido para la eliminación cuantitativa del fenol aumenta drásticamente desde 1,5 hasta más de 7,0 h. Este resultado probablemente obedece al alto valor de pH de equilibrio de la mezcla reaccionante en presencia del catalizador de Fe y Ni, superior a 8,0, que puede agudizar la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua durante el transcurso de la reacción.

Rodríguez *et al.* [327] consideraron un grupo bastante amplio de materiales estructurados como soportes del catalizador sólido para la PCFH del colorante azoico "Acid orange II", tales como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbón activado, un material tipo hidrotalcita, varios tipos de sílices, sepiolita y zeolita USY, y emplean la impregnación húmeda como estrategia para incorporar un 5,0 % nominal de Fe en cada soporte, con calcinación final a 350 °C para los carbonáceos y a 550 °C para los demás. Aunque se logra una incorporación del metal prácticamente cuantitativa en todos los materiales, la lixiviación química del mismo en el medio de reacción varía desde el 13,5 % en peso para el material mesoporoso tipo Fe-MCM hasta el 58,3 % para el carbón activado. Adicionalmente, en la estimación del comportamiento catalítico mediante la comparación de las constantes de velocidad de primer orden, se encuentra implícita la adsorción del contaminante, factor muy importante si se consideran las amplias diferencias de las propiedades texturales exhibidas por los soportes. Estos autores concluyen que el mejor soporte para este tipo de preparación es la sepiolita, si se considera la oxidación como mecanismo primordial de la eliminación del colorante azoico. Rokhina *et al.* [267] han evaluado recientemente el efecto de los ultrasonidos en la PCFH de fenol entre 25 y 70 °C, a presión atmosférica, pH cercano a la neutralidad, y en presencia de Ru_3 como catalizador sólido. El estudio reveló que la aplicación de US fue capaz de bajar notablemente la barrera de activación de la reacción, y por ende también el tiempo necesario para

alcanzar una degradación completa del sustrato orgánico así como el periodo de inducción, pero no se encontraron evidencias de que logre abrir una ruta alternativa a la bien conocida ruta oxidativa del fenol mediante el mecanismo Fenton. De hecho, el fenol ha sido sin duda la molécula orgánica más ampliamente adoptada como modelo en la evaluación de diversos POAs.

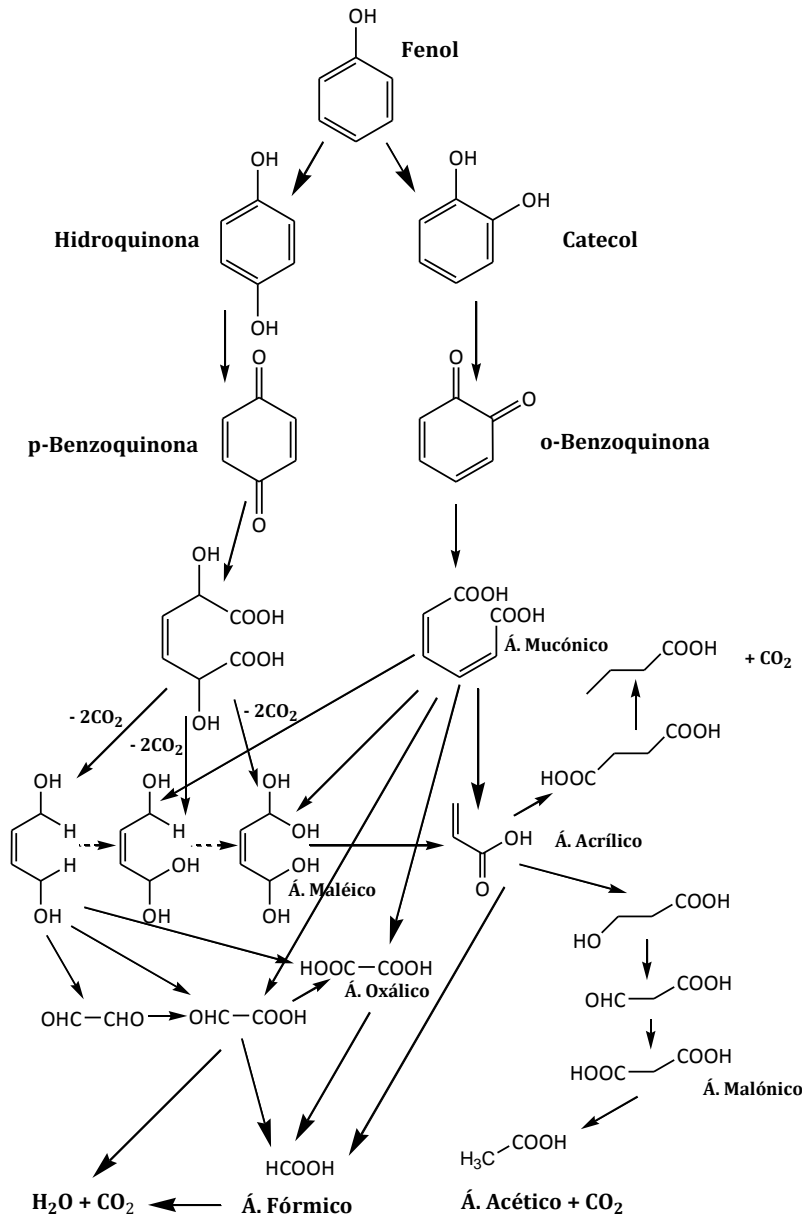


Figura I.5. Ruta oxidativa del fenol, propuesta por Devlin y Harris [342]

Devlin y Harris propusieron hace tiempo [342] que la oxidación de fenol se ajusta al esquema de reacción indicado en la Figura I.5. Según estos investigadores, los ácidos carboxílicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico), son los principales intermediarios refractarios a la oxidación y, por lo tanto, se asume que la descomposición de los mismos constituye un paso determinante en la mineralización cuantitativa del fenol hasta CO₂. No obstante, este aspecto se está dejando de considerar como una desventaja general de los POAs, reconociendo en su lugar el potencial que esta característica supone al facilitar la combinación de éstos con otros métodos de tratamiento más económicos, como los procesos biológicos [281], gracias a que aunque los ácidos carboxílicos ligeros son altamente refractarios frente al tratamiento químico, al mismo tiempo son excelentes sustratos para la propagación de los microorganismos.

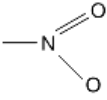
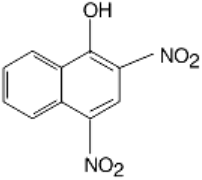
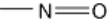
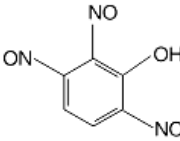

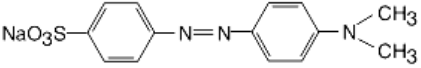
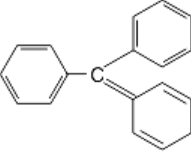
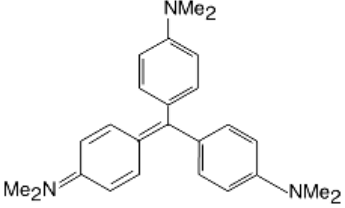
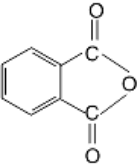
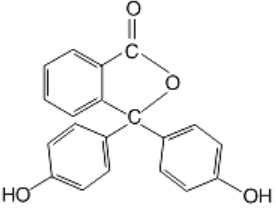
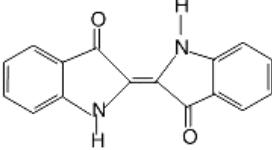
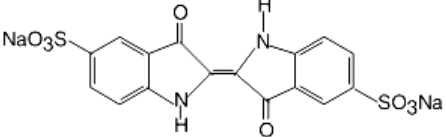
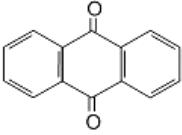
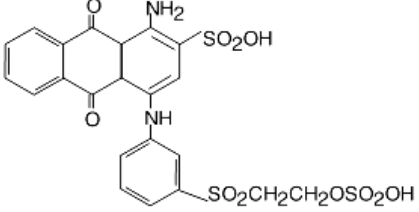
De acuerdo con esta breve revisión, resulta claro que, en general, la PCFH presenta interesantes ventajas dentro de los POAs, debido a los siguientes aspectos: *(i)* alta eficiencia en la degradación de contaminantes bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, *(ii)* bajo consumo energético, al no requerir ningún tipo de radiación, *(iii)* reutilización prolongada del catalizador, en la medida en que se implemente el soporte apropiado y, *(iv)* fácil aumento de escala, al no demandar instalaciones muy elaboradas o reactores con materiales especialmente costosos. Sin embargo, para que su desarrollo se vea reflejado en mayor proporción en la resolución de problemas ambientales concretos a gran escala, otros factores de la PCFH requieren un mayor volumen de estudio: *(i)* es necesario optimizar la estabilidad de los catalizadores frente a la lixiviación del metal activo (o de los metales activos) en el medio de reacción, de lo contrario en muchos casos se estaría ante una reacción que ocurre básicamente mediante un mecanismo de tipo Fenton convencional, en fase homogénea, *(ii)* se requiere ampliar el intervalo de pH de operación hasta valores cercanos a la neutralidad, característica de muchos efluentes contaminantes reales, *(iii)* hace falta un mayor número de trabajos encaminados a establecer la eficiencia del tratamiento por PCFH de mayor diversidad de sistemas acuosos contaminados o

contaminantes, relevantes a gran cantidad de aplicaciones reales, (iv) encontrar un sistema catalítico universal, que permita llevar a cabo eficientemente el tratamiento de una amplia variedad de sustancias contaminantes, y se pueda preparar de manera reproducible a un bajo coste. Dado que las arcillas pilareadas con sistemas mixtos Al/Fe y Al/Cu han mostrado un excelente comportamiento en la PCFH de numerosos contaminantes (ver sección I.4), son muy buenas candidatas con miras a satisfacer estos requisitos.

I.8. ELIMINACIÓN DE COLORANTES AZOICOS DE EFLUENTES ACUOSOS

Como se ha dicho, la destrucción catalítica de compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales se ha estudiado intensamente en los últimos años. De este tipo de compuestos, los fenoles y los colorantes azoicos han recibido la mayor atención [85,86,327,333,336,343-345]. Este último grupo proviene principalmente de la industria textil, que genera efluentes tóxicos y altamente coloreados en los cuales la penetración de la luz solar se ve fuertemente restringida, disminuyendo seriamente la actividad fotosintética de los agentes biológicos en los ambientes acuáticos afectados [346]. Por esta razón, el estudio de diversas estrategias tecnológicas capaces de llevar a cabo la degradación de este tipo de contaminantes de manera eficiente, económica y segura ha suscitado recientemente un gran interés, y en los últimos cinco años se han publicado alrededor de 20 revisiones sobre este tema. Estas revisiones incluyen estudios de biodegradación [347,348,349], decoloración con peroxidasas [350], oxidación Fenton y foto-Fenton [210,217], irradiación [351,352], métodos electroquímicos [353] y métodos sonoquímicos [312]. Pero, sin duda, los métodos fotocatalíticos asistidos por radiación UV, visible o solar han sido los más investigados hasta la fecha para la degradación de colorantes sintéticos [329,351,354-360].

Tabla 1.3. Clasificación de los principales colorantes orgánicos empleados en la industria textil, en función del grupo cromóforo. (Tomado de Ali et al. [348])

Clase	Cromóforo	Ejemplo
Derivados Nitro		 <i>C.I. Acid Yellow 24</i>
Derivados Nitroso		 <i>Fast Green O</i>
Derivados Azo		 <i>Naranja de metilo (NM)</i>
Derivados del Trifenilmetano		 <i>C.I. Basic Violet 3</i>
Derivados del Anhídrido ftálico		 <i>Fenolftaleína</i>
Derivados del Índigo		 <i>C.I. Acid Blue 71</i>
Derivados de la Antraquinona		 <i>C.I. Reactive Blue 19</i>

En la Tabla I.3 se muestran las principales familias de colorantes sintéticos empleados de manera rutinaria en la industria textil, clasificados en función de su grupo cromóforo.

Entre estas familias de colorantes sintéticos, los colorantes azoicos representan el grupo familia más numeroso y versátil, con la mayor variedad de colores disponibles [361]. Por esta razón, el desarrollo de métodos apropiados para lograr la degradación de este tipo de compuestos ha motivado la mayor parte de los estudios recientes [266,334,347,351,360,362-373]. Igualmente importante ha sido determinar las rutas oxidativas de estos compuestos para comprobar el grado de detoxificación que experimentan las aguas tratadas, que se ha convertido en un tema emergente de investigación en este campo [336]. Por ello, a continuación se presenta una revisión breve de los principales trabajos que han sido publicados en los últimos años en el ámbito del tratamiento de aguas contaminadas con colorantes sintéticos y, en general, de aguas residuales de la industria textil. Se termina la sección con la revisión de los principales trabajos publicados que atañen en particular a los métodos de oxidación química.

El estudio de sistemas biológicos capaces de biodegradar específicamente colorantes sintéticos es un tema de investigación reciente [347,348]. Se ha publicado que hay muy pocas bacterias capaces de crecer en presencia de colorantes azoicos como únicas fuentes de C y N; tales bacterias, bajo condiciones anaerobias, pueden romper por reducción el enlace $-N=N-$ y utilizar las aminas resultantes como fuentes de carbono y energía para su propio desarrollo. Estos microorganismos son altamente específicos hacia el substrato [349], una característica poco deseable para el tratamiento de efluentes de composición compleja. Por otro lado, se ha resaltado recientemente que aunque es muy importante lograr la decoloración de este tipo de efluentes contaminantes antes de su vertido final, es necesario también asegurarse de que la estrategia de tratamiento adoptada no lleve a intermediarios o productos finales de toxicidad comparable o incluso superior a la de los sustratos de partida. En la biodegradación anaerobia se ha descrito la formación de aminas aromáticas [350],

intermedios incoloros e incluso más tóxicos y peligrosos que los colorantes originales [350,374], que pueden no ser totalmente consumidos por los microorganismos [375]. Los métodos biológicos también se caracterizan, en general, por una mayor susceptibilidad frente a la variación de los parámetros de reacción tales como el pH, la temperatura, la concentración inicial de sustratos, etc., y los tiempos de residencia pueden ser superiores a los cinco días de tratamiento [376], dificultando su implementación en ciertas aplicaciones. En cuanto a la factibilidad económica, la instalación de lagunas de tratamiento biológico convencional supone una inversión inicial considerable, principalmente en obras civiles. Recientemente se han obtenido resultados interesantes mediante la utilización de peroxidasas inmovilizadas [350], aunque presentan inconvenientes propios, como la rápida desactivación en algunos casos por adsorción de subproductos de oxidación, con la necesidad de adicionar mediadores redox o adsorbentes para disminuir tal efecto. De esta forma, como en otras tecnologías, hay aspectos críticos aún pendientes de estudio antes de considerar viable y seguro el tratamiento microbiológico a gran escala de efluentes acuosos contaminados con colorantes sintéticos.

Según Saratale *et al.* [347], los esfuerzos en el desarrollo de los métodos de tratamiento biológico para la eliminación de este tipo de sustancias deben considerar a corto plazo tres puntos principales: *(i)* incrementar seriamente el número de estudios llevados a cabo sobre sistemas reales, para establecer el verdadero potencial de las soluciones propuestas, *(ii)* enfocar el desarrollo y adaptación de nuevos tipos de microorganismos hacia la degradación de las aminas aromáticas que se producen por la degradación reductiva en condiciones anaerobias y, *(iii)* verificar más detalladamente la seguridad de las corrientes de salida tratadas por estos métodos, mediante estudios rigurosos de toxicidad.

Existen algunos estudios, un poco menos recientes, sobre la eliminación de colorantes sintéticos por medio de procesos fisicoquímicos [190,193]. Harrelkas *et al.* [190] hicieron un seguimiento de la eliminación de DQO, la turbidez y la absorbancia de un efluente real de la industria textil por medio de coagulación/floculación (CF) seguida

de microfiltración (MF), ultra-filtración (UF) o adsorción sobre carbón activado (ACA). El tratamiento simple por CF, incluso llevado a cabo bajo las condiciones óptimas de pH y dosis previamente determinadas, demostró ser ineficiente en la eliminación de la DQO. Las combinaciones CF/MF, CF/UF y CF/ACA, por su parte, permitieron alcanzar eliminaciones máximas de 37, 42 y 80 % de DQO, y 65, 74 y 50 % de color, respectivamente. Estos autores concluyen que incluso la combinación más eficiente de las probadas está lejos de los niveles necesarios para que el efluente tratado pueda ser reutilizado en una planta de producción textil. Resultados similares habían sido obtenidos antes por Papić *et al.* [192]. Por su parte, Bes-Piá *et al.* [197] alcanzaron resultados un poco mejores mediante el empleo de la tecnología de membranas, pero con costes elevados. Otros resultados relevantes del tratamiento físico-químico de efluentes coloreados y sus respectivas combinaciones se han expuesto en la sección I.6.

Como se dijo anteriormente, los métodos más estudiados en los últimos años para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes sintéticos han sido los fotocatalíticos o fotoasistidos. Al igual que con otros sistemas contaminantes, la degradación fotocatalítica de colorantes está gobernada por una serie de parámetros de reacción, entre los que cabe destacar la concentración inicial del colorante, la carga de catalizador, el valor de pH de reacción, la intensidad de la radiación, el tiempo de irradiación y la concentración de oxígeno disuelto [351,355]. Dado que uno de los principales inconvenientes de los métodos fotocatalíticos es la baja eficiencia cuántica de aprovechamiento de la radiación, causada por la rápida recombinación entre los huecos positivos y los electrones excitados, la mayor parte de las investigaciones recientes se han enfocado al desarrollo de materiales funcionales capaces de aprovechar la radiación visible y, con esto, la luz solar [37,333,351,356,362,364,372]. Estas técnicas incluyen la modificación superficial del TiO₂ con materiales orgánicos, pero también la modificación de su “band-gap” creando vacantes y sub-estequiometría de oxígeno mediante el dopado con metales de transición. Según Rauf *et al.* [351], aunque existe un gran volumen de literatura publicada sobre este tema en el último par de años, analizando un alto número de colorantes azoicos tratados bajo una amplia

diversidad de condiciones de reacción, es muy difícil comparar estos trabajos por las diferencias en las cantidades de catalizador empleadas, el diseño de los reactores, el tiempo de reacción, la concentración de los sustratos y la intensidad de la radiación.

Según todo lo anterior, la implementación a gran escala de los métodos fotocatalíticos para la degradación de efluentes coloreados de la industria textil depende de que se logren superar los inconvenientes generales de estos métodos, indicados anteriormente en la sección 1.7. Esto permitiría llevar a cabo el proceso de forma económicamente efectiva, no solamente sobre colorantes sintéticos, sino sobre una amplia variedad de sustancias tóxicas contaminantes.

Los azoicos representan del 50 al 70 % de los colorantes sintéticos disponibles en el mercado [378]. Al objeto de poder comparar los resultados obtenidos, el naranja de metilo (NM) ha sido considerado por muchos grupos de investigación como una molécula contaminante modelo representativa de este grupo de colorantes [336,364,365,367-372,377,379-384]. El naranja de metilo es un colorante mono-azoico sulfonado (ver Tabla 1.3), ampliamente usado como indicador de pH, con un pK_a de 3,46 [385], por lo que presenta una longitud de onda de máxima absorción variable y dependiente del pH, habiéndose publicado valores entre 463 nm y 508 nm.

Ge *et al.* [377] han publicado recientemente la fotodegradación de NM en presencia de Bi_2WO_6 dopado con puntos cuánticos de CdS, con radiación de 420 nm, es decir, ampliando de manera importante el intervalo de longitud de onda respecto a la fase anatasa del dióxido de titanio. El mismo efecto se ha descrito mediante la preparación de nanopartículas de $BiFeO_3$ por un método sol-gel [372], mediante la deposición de nanopartículas de TiO_2 modificadas con Ag/AgBr sobre una zeolita [366] o bien a través de la síntesis hidrotermal de $NaTaO_3$ dopado con N, esto es, $NaTaO_{3-x}N_x$ [364]. Por su parte, He *et al.* [336] han estudiado el mecanismo de degradación sonofoto-catalítica del NM; verificando que el uso simultáneo de US y radiación permite alcanzar un mayor nivel de mineralización del contaminante y disminuir el tiempo de reacción, pero es inferior a la suma de los dos efectos aplicados de manera independiente, es decir, se presenta un efecto sinérgico negativo.

Por otra parte, Virkutyte *et al.* [379] han publicado muy recientemente la pilarización de una montmorillonita comercial con BiCl_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para aplicarla como adsorbente catalítico de NM en medio acuoso. Estos autores señalan que el material resultó fotocatalíticamente activo en la degradación del contaminante bajo radiación visible, con una eficiencia cuántica cercana al 44 %. El NM se eliminó totalmente de la disolución tras 120 min de irradiación a 300 W, con una selectividad hacia la eliminación de COT del 95 %. Esta tecnología parece muy prometedora para tratar estos contaminantes, siempre y cuando pueda operar a velocidades razonables bajo irradiación exclusivamente solar. Se han llevado a cabo también ensayos electrocatalíticos para la eliminación de NM, aunque el problema repetitivo con este tipo de variantes tecnológicas sigue siendo el elevado coste energético por unidad de volumen de efluente tratado [368,370].

Además del desarrollo de nuevos catalizadores activos para la degradación de colorantes azoicos, otro aspecto que ha generado recientemente un gran interés es el estudio de las rutas oxidativas que experimentan este tipo de compuestos durante el tratamiento con diversos POAs, un tema de investigación bastante novedoso [336,352,364,380,386]. En el caso del NM, la mayoría de estudios se han llevado a cabo monitorizando la decoloración de la disolución y relacionándola con la destrucción del contaminante mediante la ruptura del enlace azo $-\text{N}=\text{N}-$ [85,365,367,370,387]. Aunque en algunos estudios se considera que la ruptura del enlace de este grupo cromóforo por ataque del radical hidroxilo tiene lugar dentro de las primeras etapas de la reacción, llevando a anillos aromáticos simples sulfonados y aminados [384,388], en trabajos muy recientes se han identificado una serie de intermediarios que parecen indicar que los grupos sulfónico y amina son los que primero se degradan [336,364,380]. Dada su influencia sobre la velocidad de detoxificación que experimentan este tipo de efluentes bajo una u otra ruta, se requieren más estudios que logren aclarar cuál de las dos tiene lugar preferencialmente en los POAs y los principales parámetros de reacción que determinan la ruta seguida. Bui *et al.* [293] han puntualizado que el nitrógeno es totalmente convertido en dinitrógeno, iones nitrato

y/o amonio durante la degradación fotocatalítica de azocompuestos, descartando la permanencia de aminas aromáticas en los efluentes finales. Según Ramírez *et al.* [388], ninguno de los intermedios de oxidación generados en la degradación Fenton del colorante “Orange II”, azocompuesto similar al NM, presenta absorción de radiación en el visible, lo cual permite hacer un seguimiento seguro de su destrucción mediante determinación espectrofotométrica. Khataee *et al.* [386] han llevado a cabo recientemente una revisión de este tema, enfocada a la influencia que tienen los grupos funcionales sustituyentes en el perfil de degradación de los colorantes orgánicos mediante métodos fotocatalíticos.

Nuevos estudios sobre el tratamiento de NM en fase húmeda han sido publicados también muy recientemente, incluyendo foto-Fenton [387] y PCFH [210,337,365,367,382]. El tratamiento foto-Fenton de una mezcla de los colorantes “Acid Yellow 36” y NM, bajo irradiación a 365 nm con 270 mg/dm³ de peróxido y 15 mg/dm³ de sulfato ferroso, permitió la decoloración cuantitativa de la disolución de partida en 70 min de reacción y la mineralización completa en 180 min. Nguyen *et al.* [365] han encontrado que la PCFH de 50 g/dm³ de NM en presencia de carbón activado impregnado con Fe₂MnO₄ permite su decoloración cuantitativa y la eliminación del 59 % del COT inicial en 120 minutos de reacción. No obstante, como en otros trabajos en los que se emplea este tipo de matriz como soporte, la lixiviación de los metales no resulta despreciable al final de la reacción. Resultados similares fueron obtenidos sobre este colorante empleando una fase mesoporosa tipo Fe₂O₃/SiO₂ como catalizador activo [367]. Soon *et al.* [210] hacen una comparación de las ventajas y desventajas de diversos materiales funcionales como sólidos activos de la PCFH de compuestos orgánicos, destacando que las arcillas pilareadas exhiben al mismo tiempo alta actividad y estabilidad debido a una buena dispersión de las especies activas. Sugieren que otro tipo de fases que involucren la estabilización de nanopartículas en soportes mesoporosos pueden también resultar materiales prometedores para esta aplicación.

Finalmente, dos estudios recientes han evaluado el tratamiento de disoluciones de NM mediante la combinación de PCFH con métodos biológicos o fotocatalíticos

[337,382]. El tratamiento secuencial mediante el método microbiológico en condiciones anaerobias, seguido de PCFH en presencia de carbón activado, exhibió resultados más bien modestos, debido a la inestabilidad de esta última fase frente a la lixiviación química y la ineficiencia de los sistemas biológicos convencionales para operar sobre este tipo de sustratos tóxicos [337]. Sin embargo, la combinación de mecanismos de eliminación de NM por PCFH y fotodegradación simultánea es una estrategia novedosa e interesante [382]. Estos autores llevaron a cabo la preparación de una montmorillonita pilareada con TiO_2 , e incorporaron Fe^{3+} en el sólido resultante por simple intercambio catiónico. Aunque se verifica un efecto positivo en la actividad respecto a lo demostrado por la TiO_2 -PILC, la lixiviación de Fe durante repetidos ciclos de reacción no permite asegurar que el comportamiento observado se deba preponderantemente a la reacción catalizada en fase heterogénea. Vale la pena mencionar por último otros materiales que han sido utilizados con anterioridad como catalizadores activos de la PCFH de colorantes azoicos, tales como zeolitas con hierro o cobre [345,389-394], arcillas modificadas con Fe o Cu [85,86,388,395-399] y minerales con óxidos de Fe [400,401].

I.9. DISPOSICIÓN DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO MUNICIPAL (LVMs)

El vertido en vertederos es sin duda el principal mecanismo empleado en la actualidad para gestionar la enorme cantidad de residuos sólidos municipales (RSM) generados a diario en todo el mundo [185]. Si bien esta solución presenta grandes ventajas, la formación continua de lixiviados altamente contaminantes, de composición variable y flujo cambiante, supone un problema ambiental muy serio. La lluvia y la percolación de los líquidos contenidos en los residuos sólidos son los responsables de la formación de los lixiviados. En términos generales, los lixiviados constituyen un líquido oscuro y maloliente con alta carga de compuestos orgánicos de composición compleja y una fracción no despreciable formada por sustancias de difícil biodegradación [402].

Por lo tanto, es imperativo desarrollar a corto plazo tecnologías de tratamiento técnicamente efectivas y económicamente viables para estos efluentes peligrosos. Se considera que el mayor impacto ambiental que pueden ocasionar los lixiviados de vertederos municipales es la potencial contaminación de fuentes de agua superficial y subterránea [403]. Por este motivo, muchos estudios recientes se han dedicado a establecer posibles vías de solución al tratamiento y disposición final de los LVMs.

Dado el alto contenido de materia orgánica que caracteriza estos efluentes, la aplicación de procesos biológicos ha sido una de las estrategias más estudiadas [404]. Se han propuesto numerosos métodos, entre los que se pueden citar los siguientes: sistema de digestor anaeróbico-lodo activado [405], bioreactor secuencial anaeróbico-anóxico-aeróbico (A^2/O) [406], laguna aerobia [407], y filtro anaerobio de flujo ascendente [408,409].

Los métodos de tratamiento biológico presentan algunas ventajas importantes en el tratamiento de los lixiviados de vertederos municipales. Los tratamientos con lodos activados ofrecen altas tasas de eliminación de DQO [404,410], pero presentan problemas de sedimentación y disminución de los porcentajes de eliminación para cargas bajas de DQO de entrada. Los reactores secuenciales discontinuos son una variante del tratamiento con lodos activados en los cuales todas las etapas del tratamiento se llevan a cabo en el mismo reactor, disminuyendo así los costes de operación; presentan inconvenientes con la generación de olores, altos costes en el manejo de lodos y alto consumo de energía [404,411]. Recientemente, ha despertado bastante interés la aplicación de lagunas aerobias en el tratamiento de estos sistemas contaminantes. Los principales inconvenientes radican en los tiempos de retención elevados (entre 3 y 20 días), problemas de olores e importante eutrofización, por el crecimiento incontrolado de algas [404,407]. Por último, muchos investigadores se han decantado por el filtro anaerobio de flujo ascendente como el mejor método de tratamiento biológico para la depuración de lixiviados de vertederos municipales, debido principalmente a la generación de biogás como subproducto, que resulta útil como fuente alternativa de energía [404,408]. Sin embargo, su operación óptima sólo

es viable para cargas orgánicas superiores a 10.000 mg/dm^3 de DQO. Estos sistemas de tratamiento presentan una alta susceptibilidad a los cambios de temperatura y pH, y a la presencia de metales pesados, con un intervalo de operación con respecto al valor de pH bastante reducido.

Kurniawan *et al.* [404] han planteado recientemente que ninguno de los métodos biológicos convencionales es universalmente aplicable para la eliminación de compuestos orgánicos de los lixiviados de vertederos municipales. Por lo tanto, señalan que la aplicación de los mismos se vería fuertemente promovida si se lograran establecer combinaciones apropiadas con otros métodos de tratamiento, como los físico-químicos y los POAs. La razón es que la mayoría de los métodos de tratamiento biológico experimentan un importante grado de inhibición cuando la biodegradabilidad de la carga orgánica presente en el lixiviado es inferior a cierto valor. Una forma bastante utilizada para estimar de forma cuantitativa el nivel de biodegradabilidad de los LVMs y otras aguas residuales es el Índice de Biodegradabilidad (IB), que se define como el cociente entre la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la DQO (DBO/DQO). Hay un acuerdo bastante general sobre un límite inferior del IB, para valores entre 0,3 y 0,5, por debajo del cual los métodos biológicos se vuelven menos eficientes en el tratamiento de estos lixiviados [412- 414].

Según Kjeldsen *et al.* [403], la amplia gama de sustancias contaminantes presente en los lixiviados de vertederos municipales se puede dividir en cuatro grupos: materia orgánica disuelta, macro-componentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos refractarios, también conocidos como xenobióticos. Existe evidencia de una alta concentración de todos estos componentes durante la fase acidogénica temprana de degradación que experimentan los residuos sólidos en el vertedero. En la fase más prolongada, denominada metanogénica, se observa una fuerte disminución de la concentración de estos componentes en el lixiviado, así como una disminución pronunciada del IB. Aunque la cantidad de metales pesados que permanecen en el lixiviado al final es muy baja, la concentración de xenobióticos permanece elevada durante esta fase prolongada de degradación biológica, e incluso después. Cabe

también destacar que las sustancias orgánicas biorefractarias que se pueden identificar en los lixiviados presentan una amplia variabilidad estructural y química.

Es bien conocido que el IB de los lixiviados cae fuertemente con el tiempo de tratamiento biológico de los residuos sólidos en los vertederos municipales [403,412,415], disminuyendo seriamente la posibilidad de tratarlos mediante métodos biológicos convencionales. Se ha documentado que los lixiviados derivados de residuos entre uno y dos años después de haber sido vertidos, frecuentemente denominados “lixiviados jóvenes”, presentan una alta concentración de materia orgánica pero con una distribución de masas moleculares más estrecha y con productos más ligeros que en los lixiviados derivados de rellenos sanitarios con más de 10 años de antigüedad. Por su parte, se ha encontrado que la fracción de altas masas moleculares de los “lixiviados viejos”, también llamados estabilizados o maduros, está formada por compuestos carbonados altamente condensados, con grupos funcionales que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que las fracciones de bajas masas moleculares se encuentran constituidas por cadenas alifáticas substituidas con grupos funcionales oxigenados, principalmente alcoholes y ácidos carboxílicos [415]. En este orden de ideas, considerando que la implementación de los vertederos municipales para la disposición de residuos sólidos no ha parado de crecer durante la última década [185] y que los vertederos municipales con más de 10 años de funcionamiento serán a corto plazo la gran mayoría de los existentes, es indispensable el desarrollo de estrategias tecnológicas que permitan el tratamiento y disposición sostenible de los lixiviados altamente biorefractarios que se producen.

Los métodos de tratamiento físico-químico han sido también intensamente evaluados en la depuración de lixiviados. Se han probado procesos que involucran adsorción, aireación, flotación, coagulación-floculación, filtración con membranas y ósmosis inversa, entre otros [185]. Se ha señalado que los métodos convencionales de tratamiento fisicoquímico no son capaces de satisfacer las especificaciones mínimas que tienen que cumplir estos efluentes antes de su disposición final, teniendo en cuenta el endurecimiento que han experimentado en los últimos años las regulaciones

ambientales. Dado que los lixiviados presentan una gran variación en su composición de un sitio a otro, y también en función del tiempo, la mejor solución debe ser simple, universal y fácilmente adaptable, además de económicamente viable. Así, la viabilidad de una tecnología para ser implementada en esta aplicación depende de dos criterios generales, las características iniciales del lixiviado a tratar y los requerimientos mínimos exigidos por las leyes locales de vertidos. Renou *et al.* [185,416] consideran que el único proceso fisicoquímico de tratamiento que puede en la actualidad ofrecer una solución técnicamente viable al tratamiento de lixiviados de vertederos municipales es la tecnología de membranas, particularmente la ósmosis inversa. No obstante, el escalado de este tipo de tecnologías no es aún factible desde el punto de vista económico en la mayoría de países emergentes, dados los altos costes de mantenimiento y de reposición de las membranas.

Debido a todo lo anterior, y como en el caso de otros efluentes contaminantes, los procesos de oxidación química en fase húmeda han ganado mucho terreno en los últimos años en el tratamiento de LVMs [211,281,330,332,412,413,417-420]. No obstante, a diferencia por ejemplo de los efluentes coloreados, los estudios sobre los métodos de oxidación química fotoasistida con radiación de diversas características [211,417,421,422] han sido minoritarios debido, principalmente, a la coloración oscura, la alta carga y la extrema complejidad de la materia orgánica presente en los lixiviados, lo cual lleva a disminuir aún más la eficiencia cuántica, de por sí baja en este tipo de procesos [417]. En su lugar, han acaparado más atención los métodos de oxidación en fase húmeda con peróxido, catalizados principalmente en fase homogénea. Sin embargo, y de manera sorprendente, no se han encontrado en la literatura trabajos que estudien la eficiencia de la reacción catalizada por materiales funcionales en fase sólida, es decir, mediante PCFH. Esto probablemente se deba, una vez más, a la complejidad de la composición que caracteriza a los lixiviados y a la dificultad que supone garantizar la estabilidad química de un sólido activo en medio de una matriz con tan diversa gama de sustancias en disolución y suspendidas. La inmovilización de las especies activas en la reacción Fenton sobre una matriz sólida supondría enormes

ventajas para la aplicación de esta tecnología en el tratamiento de lixiviados, no sólo evitando la pérdida del metal activo mediante coagulación-floculación, sino también la formación significativa de lodos y la corrección del valor de pH, que en lixiviados maduros es, por lo general, ligeramente básico.

La gran mayoría de los estudios llevados a cabo hasta el momento en el ámbito de la oxidación química de lixiviados se ha centrado en la optimización de la activación convencional del peróxido de hidrógeno en presencia de Fe o Cu en fase homogénea [211,330,412,413,417]. Considerando la alta carga de material orgánico que caracteriza los lixiviados, aun después de sometidos a tratamiento biológico convencional, la aplicación de los métodos de oxidación en fase húmeda requiere, desde el punto de vista económico, alcanzar el mayor incremento posible de la biodegradabilidad con la menor dosis posible de agente oxidante [215,281]. El alto consumo de peróxido que supondría la mineralización completa de los contaminantes orgánicos presentes en los lixiviados la hace económicamente prohibitiva. En su lugar, resultaría deseable lograr la degradación inicial de las fracciones más complejas de alta masa molecular y elevada toxicidad, y alimentar la corriente de salida a una unidad de tratamiento biológico convencional posterior a la etapa de tratamiento químico, o su recirculación a una previa. En este sentido, evidentemente se debe favorecer la aplicación de los métodos de oxidación química sobre lixiviados maduros, de alta toxicidad, menor carga de materia orgánica disuelta y bajo IB. Derco *et al.* [420] han señalado recientemente que la reacción de Fenton no logra incrementar significativamente la biodegradabilidad de lixiviados jóvenes, mientras que el consumo de peróxido de hidrógeno puede ser considerable.

De acuerdo con lo anterior, una serie de estudios se ha encargado de puntualizar que el desarrollo de una estrategia de tratamiento de lixiviados viable a gran escala debe pasar, necesariamente, por la combinación de procesos de tratamiento físico, químico y biológico [281,423-429]. En este orden de ideas, el potencial de articulación de los procesos de oxidación química, incluyendo los POAs, con los métodos de tratamiento biológico, en general más baratos, depende en gran medida del estudio y

optimización de los principales parámetros de reacción, que permitan maximizar la biodegradabilidad del efluente tratado con el menor consumo posible de agente oxidante. Zhang *et al.* [330] han estudiado recientemente la optimización del proceso Fenton convencional sobre lixiviados por medio de un diseño multifactorial, proponiendo que los principales factores que condicionan el proceso son el pH de la reacción, la relación molar $H_2O_2/Fe(II)$, la dosis de $Fe(II)$ y la carga inicial de materia orgánica presente en el lixiviado, que se puede expresar como COT o DQO.

La PCFH de lixiviados permitiría mejoras sustanciales en tres de estos cuatro factores experimentales. Como se ha indicado antes, la “heterogeneización” del catalizador Fenton permite ampliar de manera importante el intervalo de operación en el cual la reacción puede llevarse a cabo. De igual forma, el hecho de mantener inmovilizado el metal en una matriz estable y activa permitiría un mayor control sobre la dosis del mismo, pero también implementar diferentes modos de alimentación del peróxido de hidrógeno. Varias investigaciones previas han demostrado que la adición gradual del agente oxidante al sistema reaccionante Fenton permite un mejor aprovechamiento del mismo por parte del catalizador [83,107]. Esto ocurre gracias a que se reduce seriamente la incidencia de las reacciones colaterales parásitas que experimenta el peróxido de hidrógeno, como la auto-descomposición, que disminuyen el rendimiento en la generación de los radicales libres activos (ver reacciones en sección I.7).

Por último, la especiación de los productos de reacción que se forman durante la oxidación química de LVMs es un campo aún muy poco explorado [430,431]. Debido a la gran variedad de sustratos presentes en este sistema contaminante, es muy difícil hacer un seguimiento molecular y estructural a los diferentes tipos de intermediarios y productos de la reacción. Por ello, los parámetros de respuesta de más amplio uso en la literatura han sido más globales, como el COT, la DQO y la DBO.

I.10. ELIMINACION DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL (MON) EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO

Uno de los campos relacionados con los POAs con mayor potencial de aplicación a corto plazo es la purificación de fuentes superficiales de agua para la producción de agua potable. Se ha evidenciado un incremento sustancial en el contenido de MON en las aguas superficiales durante los últimos 25 años [432], en algunos casos de muy difícil eliminación mediante técnicas fisicoquímicas convencionales. La MON ocasiona muchos problemas durante los procesos de producción de agua de consumo humano, que se pueden recoger en los siguientes aspectos generales: *(i)* Efecto negativo sobre la calidad del agua debido a que imparte color, olor y sabor al agua; *(ii)* Incremento en el consumo de coagulantes y desinfectantes, lo que a su vez se ve reflejado en un mayor volumen de lodos y un mayor potencial de formación de Subproductos de Desinfección (SPDs); *(iii)* Promoción de la proliferación de microorganismos a lo largo de los sistemas de distribución; y *(iv)* Mayores niveles de metales pesados y contaminantes orgánicos complejados [331].

La MON se encuentra presente en prácticamente todas las fuentes de agua superficial o subterránea. Consiste en una amplia variedad de compuestos desde alifáticos hasta con fuerte carácter aromático, incoloros o coloreados, iónicos o neutros, y considerablemente heterogéneos en términos de composición química y distribución de masas moleculares [331]. Otro factor que contribuye a incrementar la complejidad del tratamiento en estos sistemas es la variabilidad que se observa en la carga de MON en función de factores climáticos y ambientales. De los problemas citados anteriormente, quizá el de mayor preocupación durante los últimos años haya sido el del potencial de formación de los SPDs.

Aunque el tratamiento de desinfección es indispensable en cualquier sistema de producción de agua potable, existe un riesgo significativo de formación de SPDs debido a la reacción de los desinfectantes con la MON presente [188]. Muchos SPDs son sustancias de reconocido peligro para los seres humanos y suponen una amenaza para

la salud pública [433]. Entre ellos, los trihalometanos (THMs) y los ácidos halo-acéticos (HAAs) son los dos grupos de compuestos halogenados que ya se encuentran regulados en bastantes países, de manera global o específica [188]. Existen diversas variantes técnicas sugeridas para controlar la formación de SPDs en los procesos de producción de agua potable, que incluyen la eliminación de los precursores antes del tratamiento de desinfección y la alteración de la dosis, tipo o lugar de aplicación del desinfectante. No obstante, se ha demostrado que la reducción en la dosis de desinfectante tiene una efectividad limitada, si se considera que hay una concentración mínima residual, entre 0,1 y 0,2 mg/dm³, que se debe mantener obligatoriamente para garantizar la seguridad microbiológica del efluente a lo largo de los sistemas de distribución [434]. Por su parte, se ha publicado que modificar el tipo de desinfectante puede llevar a la formación de SPDs alternativos tanto o más peligrosos que los anteriores, como por ejemplo N-nitrosodimetilamina o dicloroacetoneitrilo [188,435,436]. De acuerdo con esto, se está comenzando a reconocer que la mejor aproximación a la solución del problema es la eliminación de los precursores orgánicos que dan origen a los SPDs [188].

Dos trabajos han revisado recientemente los procesos de coagulación, destacándolos entre los más habitualmente aplicados para la eliminación de precursores de SPDs y MON, en general [188,195]. Según Bond *et al.* [188], hasta cerca del 80 % de las sustancias húmicas presentes en las aguas superficiales se pueden eliminar eficientemente mediante coagulación-floculación. En ese sentido, se conoce desde hace tiempo una alta correlación entre el contenido de sustancias húmicas y el potencial de formación de SPDs [437]. No obstante, existe una cantidad variable de estas sustancias de muy difícil eliminación mediante estos métodos. Esta cantidad, sumada con otras fracciones de la MON que también pueden jugar un papel importante en la producción de SPDs, como aminoácidos, compuestos aromáticos activados y sustancias nitrogenadas [438,439], han motivado el estudio reciente de otras soluciones tecnológicas, tales como resinas de intercambio iónico, adsorción sobre carbón activado, bio-tratamiento, oxidación con ozono y POAs [188].

Los procesos de oxidación avanzada han llamado la atención debido, principalmente, a su baja selectividad de ataque, característica que los habilita para el tratamiento de efluentes de composición compleja y variable, como las fuentes superficiales de agua [188,280,331,440]. Un atributo adicional de los POAs, que los hace muy interesantes para esta aplicación, es su potencial para llevar a cabo al mismo tiempo la desinfección del efluente, sin necesidad de adición de un agente desinfectante. A este respecto, se ha publicado la ausencia de recrecimiento de *E. Coli* después del tratamiento de oxidación con Fe^{3+} y TiO_2 fotoasistido con luz solar [307], pero aún se requiere un mayor volumen de estudio para garantizar la seguridad microbiológica en la corriente de salida.

De acuerdo con lo anterior, muchos estudios recientes han tratado de establecer el verdadero potencial de los POAs en la eliminación de MON presente en fuentes naturales de agua. En su gran mayoría, los procesos evaluados han sido aquéllos en los que la activación se lleva a cabo con radiación o mediante la disolución de catalizadores para operar en fase homogénea, entre ellos se pueden destacar aplicaciones basadas en radiación UV (UV/ H_2O_2) [441], basadas en O_3 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$) [442,443], fotocatalisis heterogénea (TiO_2/UV) [444] y el proceso Fenton convencional [445]. Es decir, aunque la activación de la reacción Fenton en fase heterogénea ofrece claras ventajas sobre el proceso convencional, como se ha detallado anteriormente (Sección I.7.1), aparentemente no se ha publicado todavía ningún estudio que ponga en evidencia el comportamiento de la PCFH en la eliminación de NOM para la producción de agua potable.

Según Matilainen *et al.* [331], el comportamiento de los POAs en la eliminación de MON es diferente en función de las fracciones mayoritariamente presentes. En términos de eliminación de Carbono Orgánico Disuelto, la eficiencia de los POAs hasta ahora estudiados se incrementa en el siguiente orden: UV/ H_2O_2 < Fenton convencional < foto-Fenton [331,445]. Sin embargo, estos autores subrayan que el comportamiento del método Fenton convencional se puede mejorar con la adición de agentes quelatantes [446]. Permite suponer que la complejación del metal activo por parte de

la MON disminuye la eficacia del proceso Fenton en fase homogénea, y éste sería un factor adicional en el que la PCFH podría contribuir sustancialmente, incrementando la eficiencia sobre este tipo de efluente real.

Al igual que en el caso de los subproductos de oxidación de los LVMs, son escasos los estudios llevados a cabo para establecer la distribución de especies y grupos funcionales que tiene lugar en los POAs aplicados a la degradación de MON. Se debe en gran parte a la compleja composición de la materia orgánica en los sistemas naturales, que impide hacer una separación, identificación y cuantificación sencilla de las fracciones que la constituyen. La MON presente en las fuentes superficiales de agua comprende en general componentes hidrofóbicos e hidrofílicos, de los cuales las sustancias hidrofóbicas de carácter ácido representan la mayor fracción, alrededor del 50 % del COT [331]. Estas sustancias, a su vez, se pueden discriminar en ácidos húmicos, fúlvicos y huminas. La MON hidrofóbica es rica en carbono aromático, estructuras fenólicas y dobles enlaces conjugados, mientras que la fracción hidrofílica contiene carbono de carácter más alifático y compuestos nitrogenados como aminoácidos y carbohidratos. El fraccionamiento físico-químico de la MON a un valor de pH dado se ha empleado para clasificar los solutos en alguna de estas dos fracciones. Aunque este tipo de fraccionamiento es más operativo que estructural, Swietlik *et al.* [447,448] y Buchanan *et al.* [449] han propuesto hace algún tiempo la asignación general de una serie de compuestos orgánicos en cada una de tales fracciones, según la longitud de su cadena y la naturaleza de sus grupos funcionales.

El seguimiento de la MON durante la aplicación de los POAs se ha hecho principalmente mediante la determinación de parámetros sencillos de control de calidad, como el color orgánico y la carga de carbono orgánico, bien sea expresada en términos del COT o de la DQO. La desaparición de color, que se correlaciona fuertemente con la eliminación de aromaticidad y de dobles enlaces conjugados, es al mismo tiempo un parámetro muy importante para los operadores de las plantas de tratamiento. La absorbancia en el UV a 254 nm también se ha empleado habitualmente como parámetro de respuesta para tener una estimación de la aromaticidad de los

sustratos, pero la presencia de H_2O_2 en el medio interfiere seriamente las determinaciones [445,450], por lo que no es recomendable su adopción en el seguimiento de reacciones de Fenton. El análisis cromatográfico de los subproductos, dada la gran cantidad de sustratos presentes, se ha hecho preferencialmente mediante exclusión por tamaño, de donde la principal información que se puede conseguir es el cambio que experimenta la distribución de masas moleculares durante la transformación de los sustratos [445]. No obstante, considerando el alto coste del equipamiento y operación de esta técnica frente a la información que puede ofrecer, su utilización sólo se justifica para estudios muy específicos sobre la especiación de la MON y sus subproductos de oxidación, ya que resulta obvio que una consecuencia directa de la oxidación de este tipo de sustratos es la disminución de las masas moleculares promedio.

I.11. OBJETIVOS DE ESTA TESIS DOCTORAL

Los objetivos principales de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

- Modificar una bentonita natural con disoluciones oligoméricas mixtas de Al/Fe-, Al/Cu- y Al/(Fe-Cu) y estudiar el efecto de la Relación Atómica Nominal de metal activo (RAN), de la Relación de Hidrólisis (RH) y de la temperatura (T) y el tiempo (t) de envejecimiento del precursor polimérico sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes y su actividad en la peroxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido.
- Estudiar la modificación de una bentonita natural con disoluciones oligoméricas mixtas Al/Fe en medio concentrado (concentración total de metales $> 0,5 \text{ mol/dm}^3$; concentración de suspensión arcillosa $> 20 \text{ \% p/v}$), y su aplicación en la depuración de materia orgánica presente en un efluente natural para la producción de agua de consumo humano, mediante peroxidación catalítica en fase húmeda.

- Aplicar una bentonita modificada con pilares mixtos Al/Fe en el tratamiento de un lixiviado de vertedero municipal previamente estabilizado.
- Incorporar Mn en una bentonita natural mediante varias estrategias y evaluar la actividad de los catalizadores así obtenidos en la peroxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido.

I.12. DESCRIPCIÓN DE LAS PUBLICACIONES QUE COMPONEN ESTA TESIS DOCTORAL

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral se ha recogido hasta la fecha en cuatro artículos científicos, cada uno de los cuales se presenta como un Capítulo en la presente Memoria. Cada artículo aborda uno de los objetivos del trabajo indicados en el apartado anterior, y todos han sido publicados en revistas de relevancia internacional en nuestro campo de investigación. A continuación se ofrece una descripción sucinta de cada artículo.

Luis Alejandro Galeano, Antonio Gil, Miguel Ángel Vicente. 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 (2010) 271 – 281.

Como se ha explicado en las secciones I.3.1 y I.4, pese a que existe un gran número de trabajos publicados relacionados con la preparación, caracterización y evaluación catalítica de Al/Fe y Al/Cu-PILCs, se observa una gran disparidad entre los parámetros de preparación empleados. Entre éstos, destaca la relación atómica nominal RAN del Fe o del Cu en el sistema mixto que conforman con el Al, ya que presenta un gran impacto sobre la distribución de especies que se inmovilizan en el

catalizador final, pero también sobre su actividad y estabilidad en la PCFH de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Igualmente, llama la atención la escasez de estudios encaminados a establecer el posible efecto sinérgico que podrían desplegar los dos metales activos presentes en la misma arcilla pilareada.

En consecuencia, en esta publicación se estudió el efecto de la RAN de Fe, Cu o (Fe + Cu) en sus disoluciones oligoméricas mixtas con Al, sobre las propiedades catalíticas de las PILCs resultantes en la PCFH de naranja de metilo en medio acuoso diluido. De acuerdo con la literatura y trabajos previos, se estableció un intervalo limitado de composiciones con valores de RAN entre 0 y 10 % para las disoluciones, manteniendo constantes los demás parámetros de preparación, a saber, relación de hidrólisis = 2,0, temperatura de envejecimiento = 70 °C, tiempo de envejecimiento = 2 h y concentración de la suspensión arcillosa = 2,0 % p/v. Como material de partida, se empleó una bentonita comercial de origen colombiano en su forma sódica (NaBV) y para los ensayos específicos el mismo material pero refinado a partir del mineral natural (BV). Se hizo el seguimiento de la eficiencia de incorporación de los metales en el aluminosilicato mediante análisis elemental y de la compensación de la carga interlamina por análisis de la CIC. Posteriormente, se estrechó el intervalo composicional y se prepararon nuevas muestras a partir de la arcilla BV, más pura, con disoluciones de RAN entre 0 y 5,0 % para los tres sistemas metálicos mixtos y se llevaron a cabo, además de los anteriores, análisis fisicoquímicos más específicos sobre estas muestras: DRX en agregado orientado a ángulo bajo, Reducción a Temperatura Programada con H₂ (H₂-RTP), adsorción de nitrógeno a -196 °C, Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Micro-analizador de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB/EDX) y análisis térmico simultáneo (TGA/DSC) sobre los precursores de pilarización. De igual manera, se evaluó el comportamiento catalítico de la totalidad de las muestras en la PCFH de NM en medio acuoso bajo las siguientes condiciones estándar de reacción: [NM]₀ = 100 mg/dm³; carga de catalizador = 5,0 g/dm³; [H₂O₂] = 0,15 mol/dm³; velocidad de adición de H₂O₂ = 2.0 cm³/h; volumen total de H₂O₂ adicionado = 8,0 cm³; tiempo total de reacción = 4,0 h; relación estequiométrica final [H₂O₂]/[NM]₀ = 0,9;

temperatura = 18 ± 2.0 °C; presión atmosférica = 0,7 atm; pH de reacción = 3,7 (Al/Fe-PILCs), 5,5 (Al/Cu-PILCs) o 4,6 (Al/(Fe-Cu)-PILCs).

El análisis fisicoquímico de las muestras ha permitido proponer la naturaleza de las especies que se estabilizan en cada serie de arcillas pilareadas. Posteriormente, se hace una correlación del comportamiento catalítico de las muestras derivadas de cada uno de los materiales de partida, con sus respectivas propiedades fisicoquímicas, enfatizando el efecto que ejerce el parámetro RAN de preparación de los materiales sobre su eficiencia catalítica en la PCFH de la molécula orgánica contaminante modelo. Finalmente, se destaca el mejor comportamiento del sistema mixto Al/Fe sobre los otros dos investigados, en términos de mayor eficiencia de inserción del metal activo y mejor comportamiento global en la reacción de interés. De igual manera se formula que el valor de RAN que resulta más ventajoso en la preparación de este tipo de materiales para esta aplicación no debe exceder el 5,0 %.

Luis Alejandro Galeano, Pedro Fernando Bravo, Cristian Darío Luna, Miguel Ángel Vicente and Antonio Gil. 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* (2011) en prensa (doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.004).

Como se ha explicado anteriormente, existe un enorme potencial de aplicación de las arcillas pilareadas que contienen Fe o Cu como catalizadores activos en la PCFH de contaminantes orgánicos (ver sección I.4), aunque este potencial se haya visto disminuido en la práctica debido a algunos factores que dificultan su preparación a escala industrial, como la utilización de precursores en medio diluido, lo que conlleva el uso de muy grandes volúmenes de suspensión por unidad de masa de catalizador preparado. Por ello, nos propusimos determinar condiciones alternativas bajo las cuales se puedan preparar Al/Fe-PILCs en medio concentrado, conservando su alta

actividad y estabilidad en la PCFH. Por otro lado, dado que la eliminación de MON para la producción de agua potable es un campo de aplicación emergente y novedoso para los POAs en general, y que existe un problema concreto de contaminación con este tipo de sustancias en la planta de tratamiento de la ciudad de Pasto, al sur de Colombia, se utilizó el agua cruda del río Pasto como efluente contaminante real a tratar mediante PCFH con los catalizadores obtenidos en medio concentrado.

Según los resultados obtenidos en el artículo anterior, seleccionamos las Al/Fe-PILCs como el sistema catalítico de este tipo de materiales más promisorio en la PCFH. Igualmente, dada la dificultad para lograr un buen nivel de pureza de la fracción arcillosa partiendo de la arcilla comercial sódica, se llevó a cabo la preparación de las muestras de este estudio utilizando el material refinado a partir de la forma cruda (BV), como mineral de partida. Antes de proceder a la intercalación-pilarización de la arcilla en diferentes condiciones, se llevó a cabo la preparación de una serie de disoluciones oligoméricas mixtas Al/Fe variando la concentración total de los metales (TMC) entre 0,2 y 1,0 mol/dm³, así como la RH entre 2,0 y 2,5, con el fin de establecer las condiciones más apropiadas de estos dos parámetros bajo las cuales se puede preparar un precursor polimérico concentrado de estos dos metales. Para ello, se analizó la especiación de las disoluciones con el método Ferrón, determinando al mismo tiempo la fracción de los metales que se pierden de la disolución por precipitación durante la hidrólisis. Una vez establecidas las condiciones apropiadas de TMC (0,628 mol/dm³) y RH (1,6), se preparó el precursor concentrado mixto para llevar a cabo las pruebas de intercalación-pilarización.

Se prepararon varias muestras de la arcilla pilareada bajo diferentes condiciones, con el fin de establecer el efecto de los siguientes parámetros: precursor metálico diluido (0,068 mol/dm³) o concentrado (0,628 mol/dm³), suspensión arcillosa diluida (2,0 % p/v) o concentrada (25 % p/v), agua o etanol como medio de suspensión, y RH de 2,0 ó 1,6 para los precursores metálicos diluido y concentrado, respectivamente. Como parámetros fisicoquímicos de respuesta se emplearon el porcentaje de compensación de la carga interlaminar por parte de los policationes (mediciones de

CIC), el espaciado basal obtenido a partir de DRX-AO, y el ancho del mismo pico a mitad de su altura (FWHM). Posteriormente, los materiales se evaluaron en la PCFH del efluente real antes mencionado, bajo las siguientes condiciones generales de reacción: $[DQO]_0 = 40,14 \text{ mg/dm}^3$; $[\text{Color}]_0 = 42$ unidades de Pt-Co (PCU); Carga de catalizador = $0,5 \text{ g/dm}^3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,047 \text{ mol/dm}^3$; velocidad de adición de $\text{H}_2\text{O}_2 = 6.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; volumen total de H_2O_2 adicionado = $24,0 \text{ cm}^3$; tiempo total de reacción = $4,0 \text{ h}$; relación estequiométrica final $[\text{H}_2\text{O}_2]/[DQO]_0 = 1,0$; temperatura = $18,0 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$; presión atmosférica = $0,7 \text{ atm}$; pH de reacción = $3,7$. Adicionalmente, se llevó a cabo un ensayo catalítico bajo condiciones muy desfavorables para el catalizador, en presencia de un efluente sintético altamente concentrado en sustancias húmicas ($DQO = 1185 \text{ mg/dm}^3$), a pH = $7,5$ (idéntico al del efluente crudo del río Pasto), y a lo largo de 24 h de reacción. Con este ensayo se buscaba establecer de manera más confiable la estabilidad del Fe frente a la lixiviación química en condiciones reales y un eventual patrón de desactivación del catalizador.

La caracterización fisicoquímica de los materiales permitió determinar que la utilización del precursor metálico concentrado se manifiesta, comparado con el uso de disoluciones diluidas, en una disminución leve del espaciado basal y una distribución más amplia del mismo, pero también en un mayor nivel de compensación de la CIC del material de partida. Por su parte, el empleo de etanol como medio de suspensión de la arcilla en lugar de agua mostró ser una estrategia ventajosa, disminuyendo la susceptibilidad de la etapa de intercalación debida a la alta concentración de arcilla en la suspensión. Durante los ensayos catalíticos, el catalizador preparado a partir del precursor metálico concentrado y la suspensión de arcilla en etanol al 25 % alcanzó la eliminación de hasta el 96 % de la DQO inicial en 4 h y de la totalidad del color de partida en menos de 45 min de reacción. Por otro lado, en presencia de una alta concentración de sustancias húmicas se observa una disminución más bien leve en los porcentajes de eliminación, aunque más marcada para el color que para la DQO, lo que se atribuye a la menor capacidad de adsorción de sustancias húmicas en su forma aniónica por parte de la arcilla. Pese a que se ha publicado que la complejación de los

sitios metálicos con sustancias húmicas en fase homogénea puede disminuir seriamente la eficiencia del proceso Fenton convencional (ver sección I.10), en este caso la eliminación de DQO permanece todavía alta, es decir, el bloqueo de los sitios activos aparentemente no explica la disminución tan marcada en la eliminación de color.

Luis Alejandro Galeano, Miguel Ángel Vicente and Antonio Gil. Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chemical Engineering Journal* (2011) en prensa (doi: 10.1016/j.cej.2011.10.031).

Con miras a ampliar las posibilidades de aplicación de las Al/Fe-PILCs como catalizadores activos en la PCFH, es importante evaluar su potencial en la resolución de un problema ambiental de enorme repercusión en la actualidad, como es la depuración de los LVMs. Si bien se ha considerado desde hace más de una década que la factibilidad económica en la aplicación de los POAs se restringe a efluentes con cargas contaminantes por debajo de 5.000 mg/dm^3 en DQO [269] (ver también sección I.7), debido principalmente a los costes asociados a los consumibles, energía y/o reactivos, recientemente se ha evidenciado el potencial de las técnicas de oxidación húmeda en el tratamiento de efluentes altamente concentrados [281]. Como ya se ha discutido, en la medida en que los parámetros de reacción se ajusten apropiadamente, los POAs se pueden orientar hacia el incremento en la biodegradabilidad de la carga orgánica en lugar de priorizar la mineralización completa de la misma (ver sección I.9). De esta manera, se pueden bajar muy significativamente los costes de los consumibles y mantener la factibilidad del uso de los POAs sobre efluentes altamente concentrados, como los lixiviados.

De acuerdo a esto y a resultados bibliográficos, definimos en este trabajo tres parámetros de reacción que consideramos fundamentales en el propósito de lograr

mediante PCFH la degradación eficiente de un lixiviado previamente estabilizado, al menor coste posible, a saber: (i) la carga de catalizador, (ii) la concentración y dosis del peróxido de hidrógeno y, (iii) la velocidad de adición del peróxido a la mezcla reaccionante, a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno determinadas. Considerando la disponibilidad de la preparación y caracterización fisicoquímica detallada de las Al/Fe-PILCs (primer artículo de esta sección), este manuscrito se centra en el estudio de los parámetros de la reacción propiamente dichos.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo sobre una muestra real de lixiviado, previamente estabilizado mediante tratamiento biológico y fisicoquímico convencional, llevado a cabo por el operador del vertedero sanitario en la ciudad de Pasto, Colombia, con las siguientes características: DQO entre 5000 y 7000 mg/dm³, DBO al quinto día (DBO₅) cercano a 800 mg/dm³, pH = 8,0 e índice de biodegradabilidad IB en el intervalo 0,11 – 0,16, indicativo de contaminación con sustancias altamente biorefractarias.

Las condiciones generales en que se llevaron a cabo los ensayos catalíticos son las siguientes: [DQO]₀ = 5000 – 7000 mg/dm³; [DBO₅]₀ ≈ 800 mg/dm³; Carga de catalizador = 0,5, 1,0 o 2,0 g/100 cm³ lixiviado; [H₂O₂] = 2,34 o 4,68 mol/dm³; velocidad de adición de H₂O₂ = 7,5, 15,0 ó 30,0 cm³/h; volumen total de disolución de H₂O₂ = 30,0 cm³; tiempo total de reacción = 4,0 h; relación estequiométrica final [H₂O₂]/[DQO]₀ = 0,5 ó 1,0; temperatura = 18,0 ± 2,0 °C; presión atmosférica = 0,7 atm; pH de reacción = 3,7. Cada ensayo catalítico se hizo por duplicado, empleando como parámetros de respuesta la DQO a lo largo de cada ensayo y la diferencia de IB entre la entrada y la salida a las 4,0 h de reacción. También se determinó la concentración de Fe disuelto al final de cada reacción.

En la sección de resultados y discusión se muestran, en primer lugar, las características fisicoquímicas más relevantes del catalizador empleado en este trabajo, y a continuación se analiza el efecto de cada uno de los parámetros de reacción sobre el comportamiento catalítico en términos de eliminación porcentual de la DQO y evolución del IB. Se logra una eliminación máxima cercana al 50 % de DQO y un incremento del IB hasta valores levemente superiores a 0,3, ambos a 4 h de reacción,

mientras se verifica la estabilidad del Fe ante la disolución en el medio de reacción. Se evidencia que cuando se emplea un catalizador sólido para activar la reacción, las altas concentraciones de materia orgánica que caracterizan los LVMs obstaculizan la activación del peróxido de hidrógeno en los primeros instantes de la misma, proponiendo estrategias operacionales para minimizar tal efecto adverso. Por último, se proponen las condiciones de reacción bajo las cuales la PCFH puede resultar más eficiente en el tratamiento de LVMs, optimizando el aprovechamiento del agente oxidante adicionado.

Luis Alejandro Galeano, Antonio Gil, Miguel Ángel Vicente. Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 252 – 260.

Otro de los inconvenientes que, en general, han presentado los métodos Fenton para su aplicación a gran escala ha sido el intervalo operativo de pH, muy estrecho y por debajo de 4,0, lo que obliga a la corrección de la mayoría de efluentes reales mediante adición de ácidos inorgánicos, con el consiguiente incremento de los costes de operación del método. Aun cuando la “heterogeneización” del metal mediante inmovilización, por ejemplo en Al/Fe-PILCs, permite ampliar significativamente el intervalo operativo de trabajo del catalizador, está bien documentado que la respuesta óptima se sigue obteniendo para este sistema catalítico a base de Fe a pH entre 3,5 y 4,0. Por otro lado, un metal muy utilizado en la literatura por sus interesantes propiedades y aplicaciones redox es el manganeso (ver sección 1.5). Sorprendentemente, los estudios dedicados a la incorporación de Mn en arcillas mediante intercalación-pilarización desde principios de la década de los 80’s del siglo pasado, cuando se disparó el interés por estos materiales, son más bien escasos. Además, los pocos estudios disponibles han mostrado una muy baja eficiencia de incorporación del metal, al mismo tiempo acompañada por una pérdida sustancial de

las propiedades texturales que caracterizan las PILCs. Finalmente, los estudios sobre la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre fases cristalinas a base de sulfuros y óxidos de Mn llevados a cabo bastantes años atrás, aun siendo promisorios, no motivaron la evaluación de este tipo de materiales en reacciones de oxidación tipo Fenton. En este contexto, el desarrollo de aluminosilicatos laminares expandidos del tipo arcilla pilareada y que contengan Mn resulta sumamente interesante, así como su potencial aplicación en la PCFH de contaminantes orgánicos.

Por todo ello, en este trabajo se comparan tres estrategias de inmovilización de Mn en una arcilla expandida tipo PILC, incluyendo un novedoso mecanismo de incorporación y expansión *in-situ* del material, mediante homoionización del aluminosilicato de partida con el metal, seguida del crecimiento de “clusters” interlaminares tipo MnS (ver sección 1.5). Los materiales resultantes se caracterizan mediante análisis elemental, CIC, DRX-P, MEB/EDX, adsorción de nitrógeno y análisis térmico simultáneo (DSC/TGA). De igual forma, se evalúa su actividad catalítica en la PCFH de NM bajo condiciones idénticas a las anteriormente relacionadas en el primer artículo de esta sección, excepto el pH de reacción, que fue fijado en 7,5. La selección de tal pH para este sistema catalítico se hizo basándonos en la literatura existente y en un estudio preliminar utilizando la perovskita LaMnO_3 , que demostró un incremento en el porcentaje de eliminación del NM directamente proporcional al pH de reacción entre valores de 3,0 y 7,5, acompañado de una mayor estabilidad frente a la lixiviación química.

Inicialmente se discuten las características físico-químicas de los materiales obtenidos en términos, principalmente, de la eficiencia de incorporación de Mn y de la compensación de la CIC del mineral. La correlación entre estos parámetros y los análisis específicos llevados a cabo sobre los materiales modificados mediante crecimiento *in-situ* de “clusters” MnS, permitieron proponer un esquema de reacción que incluye las diferentes estructuras que pueden formarse a lo largo de las etapas de preparación. El trabajo finaliza con la correlación entre las características físico-químicas y el comportamiento catalítico de todos los materiales en la reacción de interés, en donde

los sólidos expandidos *in-situ* logran la mayor eliminación de NM, cercana al 70 % en menos de 1 h de reacción y al 80 % tras 4 h de reacción. Además de la elevada eficiencia de incorporación del metal en estos materiales, casi comparable con la de una Al-PILC impregnada con una sal de Mn, se propone que su mejor comportamiento catalítico podría obedecer a una mayor proporción de sitios Mn^{3+} y mayor acidez superficial, resultantes del método de preparación utilizado.

I.12.1. Indicios de calidad de las revistas

Uno de los parámetros de calidad más ampliamente aceptados por la comunidad científica internacional para clasificar las revistas especializadas es el factor de impacto (FI). El FI es una medida de la frecuencia con la cual un artículo promedio de una revista ha sido citado en un año en particular. Por ende, ayuda a establecer la importancia relativa de una revista, en especial cuando se compara con los índices de otras del mismo campo. El FI de una revista en un año determinado se calcula como el cociente entre el número total de citas que reciben en dicho año los artículos publicados por la revista en los dos años anteriores al mismo y el número total de artículos publicados en tal revista al cabo del mismo periodo.

El *Journal Citation Reports*® es un servicio publicado anualmente por Thomson Reuters, en el cual se encuentra la clasificación de más de 8.000 revistas en el área de Ciencia y Tecnología. Como se ha dicho, para una comparación más confiable, las revistas han sido clasificadas en diferentes categorías. Las revistas relacionadas con la catálisis ambiental se encuentran clasificadas en las categorías de “Ingeniería Medioambiental”, “Ingeniería Química” y “Química Física”. En la Tablas I.4 y I.5 se presentan los FI de los últimos 5 años de las dos revistas en las que se han divulgado los artículos derivados de la presente investigación, y su respectiva posición dentro de las categorías en las que se encuentran clasificadas.

Como se puede observar, la revista *Applied Catalysis B – Environmental* presenta un factor de impacto muy elevado, siendo superior a 4,5 en los últimos cuatro años. Es,

sin duda, la revista de referencia en la categoría de Ingeniería Medioambiental, situándose siempre entre los tres primeros puestos de dicha categoría, y encabezándola durante tres años consecutivos. De igual manera, desde su incorporación a la categoría de Ingeniería Química, hace cuatro años, se ha mantenido dentro de los seis primeros puestos de esta categoría, que engloba un número de revistas más elevado que la de Ingeniería Medioambiental. En la categoría de Química Física su posición es ligeramente inferior, aunque siempre dentro del primer cuartil (Q1) de las revistas de esta categoría.

Tabla I.4. Factor de impacto (FI) y clasificación relativa en los últimos cinco años de la revista Applied Catalysis B: Environmental en las categorías en las que se encuentra incluida (Tomado del JCR®)

Año →	2006	2007	2008	2009	2010
Factor de impacto	3,942	4,651	4,853	5,252	4,749
<u>Clasificación relativa:</u>					
Ingeniería Medioambiental	2/35	1/37	1/38	1/42	3/45
Ingeniería Química	--	3/114	3/116	4/128	6/134
Química Física	18/108	15/110	16/113	15/121	24/127

Por sus objetivos y alcance específicos es la publicación de referencia en el campo de la catálisis ambiental. Esta publicación recibe, según se indica en la misma, contribuciones originales, novedosas y de alto impacto en los siguientes campos:

1. Eliminación catalítica de contaminantes ambientales como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, compuestos azufrados, clorados y otros compuestos orgánicos y partículas emitidas por parte de fuentes móviles o estacionarias.
2. Entendimiento básico de los catalizadores empleados en la corrección de la contaminación ambiental, especialmente aplicados en procesos industriales.
3. Todos los aspectos de la preparación, caracterización, activación, desactivación y regeneración de catalizadores ambientales novedosos y comercialmente aplicables.

4. Aspectos científicos de los procesos fotocatalíticos y entendimiento básico de los fotocatalizadores aplicados en la resolución de problemas ambientales.

Por su parte, *Chemical Engineering Journal* presenta un factor de impacto claramente creciente durante los últimos cinco años. Dada su temática, hasta el último año sólo había estado clasificada en la categoría de Ingeniería Química, manteniéndose siempre en el primer cuartil de la misma y habiéndose situado en los últimos años entre las 10 primeras publicaciones del área. En 2010 se ha incorporado a la categoría de Ingeniería Medioambiental, situándose igualmente en sus primeros puestos.

Tabla 1.5. Factor de impacto (FI) y clasificación relativa en los últimos cinco años de la revista *Chemical Engineering Journal* en las categorías en las que se encuentra incluida (Tomado del JCR®)

Año →	2006	2007	2008	2009	2010
Factor de impacto	1,594	1,707	2,813	2,816	3,074
<u>Clasificación relativa:</u>					
Ingeniería Química	20/110	22/114	6/116	13/128	10/134
Ingeniería Medioambiental	--	--	--	--	8/45

Esta revista se enfoca sobre tres aspectos de la Ingeniería Química: “Ingeniería de procesos químicos”, “Ingeniería química ambiental” y “Síntesis y procesamiento de materiales”. La segunda de estas secciones presenta artículos sobre la ingeniería de procesos químicos ambientales, procesos de separación ambiental y de tratamiento, control de procesos ambientales, tecnología de procesos limpios y minimización de desechos. Igualmente establece su especial interés por aquellos trabajos en los cuales se integre el conocimiento de otras disciplinas con la Ingeniería Química.

Por todo ello, puede indicarse que los resultados obtenidos en esta investigación han sido divulgados en revistas que presentan un alto impacto y pertinencia en el ámbito de la catálisis y la tecnología ambiental.

I.13. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Grim R.E., Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill. New York, (1962).
- [2] Murray H., Introduction. En: Applied Clay Mineralogy. Elsevier. Amsterdam, (2006).
- [3] Newman A.C.D., Brown G., The chemical constitution of clays. En: Chemistry of clays and clay minerals, Newman A.C.D., (Ed.), Mineralogical Society Monograph No 6. London, (1987).
- [4] Molinard A., Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA), (1994).
- [5] Grim E., Clay mineralogy. 2nd. ed. MacGraw-Hill Book Company, Inc. New York, (1968).
- [6] Murray H., Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. En: Applied Clay Mineralogy. Elsevier. Amsterdam, (2006).
- [7] Mott C.J.B., Clay minerals – An introduction. Catal. Today 2 (1988) 199–208.
- [8] Brown G., Newman A.C.D., Rayner J.H., Weir A.H., The Chemistry of Soil Constituents. John – Wiley & Sons. (1978).
- [9] Belver C., Arcillas químicamente modificadas: Caracterización y aplicación como catalizadores en la eliminación de óxidos de nitrógeno. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, (2004).
- [10] de Faria E.H., Ciuffi K.J., Nassar E.J., Vicente M.A., Trujillano R., Calefi P.S., Novel reactive amino-compound: Tris(hydroxymethyl)aminomethane covalently grafted on kaolinite. Appl. Clay Sci. 48 (2010) 516–521.
- [11] Rutkai G., Kristóf T., Molecular simulation study of intercalation of small molecules in kaolinite. Chem. Phys. Lett. 462 (2008) 269–274.
- [12] Makó E., Kristóf J., Horvath E., Vagvolgy V., Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques – A comparative study. J. Colloid Interf. Sci. 330 (2009) 367–373.
- [13] Velde B. (Ed.), Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Springer- Verlag. Berlin – Heidelberg, (1995).
- [14] Grim R.E., Güven N., Bentonites: Geology, mineralogy, properties and uses. Developments in sedimentology. Vol. 24. Elsevier Scientific Publishing Company, (1978).

- [15] Harvey C.C., Lagaly G., Conventional applications. En: Handbook of Clay Science, Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). Developments in clay science, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [16] Velde B., Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman & Hall. (1992).
- [17] Bergaya F., Lagaly G., Vayer M., Cation and anion exchange. En: Handbook of Clay Science, Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). Developments in clay science, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [18] Gast R.G., Surface and colloid chemistry. En: Minerals in Soil Environments. Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.). Soil Science Society of America. Madison, (1977).
- [19] Verburg K., Baveye P., Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review. *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 207–220.
- [20] Anderson S.J., Sposito G., Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 (1991) 1569–1576.
- [21] Zhongua G., Danyun L., Pinnavaia T.J., Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Brønsted acidity. *Microporous Mater.* 3 (1994) 165–175.
- [22] Moore D.M., Reynolds R.C. Jr., X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd. ed. Oxford University Press. New York, (1997).
- [23] Thorez J., Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of Mineralogy, Liege State University, Belgium, (1976).
- [24] Brindley G.W., Brown G. (Eds.), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society. London, (1980).
- [25] Środoń J., Identification and quantitative analysis of clay minerals. En: Handbook of Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). Developments in clay science, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [26] Wilson M.J. (Ed.), Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. Chapman & Hall. (1995).
- [27] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A., Recent advances in the control and characterization of the porous Structure of pillared clay catalysts. *Catal. Rev.* 50 (2008) 153–221.

- [28] Remy M.J., Vieira Coelho A.C., Poncelet G., Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Microporous Mater.* 7 (1996) 287–297.
- [29] Franz W., Gunter P., Hofstadt C.E., Catalysis based on acid activated bentonites. *Erdöl und Kohle* 12 (1959) 335. Citado en [30].
- [30] Adams J.M., McCabe R.W., Clay minerals as catalysts. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). *Developments in clay science*, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [31] McCabe R.W., Clay chemistry. En: *Inorganic Materials*, Bruce D.W., O'Hare D. (Eds.), 2nd. ed. Wiley. Chichester, (1996).
- [32] Caine M., Dyer G., Holder J.V., Osbourne B.N., Matear W.A., McCabe R.W., Mobbs D., Richardson S., Wang L., The use of clays as sorbents and catalysts. *Natural microporous materials in environmental technology*. En: *NATO Advanced Research Workshop*, Smolenice Castle, Slovakia, 26–30 October 1998, Misaelides P., Macasek F., Pinnavaia T.J., Colella C. (Eds.). *NATO Science Series 362*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, (1999).
- [33] Mao R., *Heterogenous Catalysis of Inorganic Reactions*. Ph.D. Thesis, University of Central Lancashire, (2003).
- [34] Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. (Eds.), *Pillared clays and related catalysts*. Springer. New York Dordrecht Heidelberg London, (2010).
- [35] Barrer R.M., *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press. London, (1978).
- [36] Barrer R.M., Expanded layered silicates. En: *Pillared layered structures. Current trends and applications*, Mitchell I., (Ed.). Elsevier Science Publishers. Essex, (1990).
- [37] Lavah N., Shani U., Shabtai J., Cross-linked smectites; I, Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clay Clay Miner.* 26 (1978) 107–115.
- [38] Brindley G.W., Sempels R.E., Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. *Clay Miner.* 12 (1977) 22–237.
- [39] Vaughan D.E.W., Lussier R.J., Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. En: *Proc. 5th. Int. Conf. Zeolites*, Naples, Rees L.V.C. (ed.). Heyden, London, (1980).
- [40] Figueras F., Pillared Clays as catalysts. *Catal. Rev.* 30 (1988) 457–499.

- [41] Moreno S., Kou S.R., Poncelet G., Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A Comparative Study. *J. Catal.* 162 (1996) 198–208.
- [42] Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A., Papayannakos N.G., Poncelet G., Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. *Appl. Catal. A-Gen.* 165 (1997) 103–114.
- [43] Moreno S., Kou S.R., Poncelet G., Influence of preparation variables on the structural, textural, and catalytic properties of Al-pillared smectites. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1569–1578.
- [44] Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E., Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem. A* 84 (1980) 2933–2939.
- [45] Bottero J.Y., Tchoubar D., Cases J.M., Fiessinger F., Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle X-ray scattering. *J. Phys. Chem. A* 86 (1982) 3667–3673.
- [46] Bottero J.Y., Partyca S., Fiessinger F., Differential calorimetric study on the polymer $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and an amorphous aluminium trihydroxyde gel in aqueous solution. *Thermochim. Acta* 59 (1982) 221–229.
- [47] Johansson G., On the crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 771–773.
- [48] Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A., Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.* 42 (2000) 145–212.
- [49] Moreno S., Kou S.R., Molina R., Poncelet G., Al-, Al,Zr-, and Zr-pillared montmorillonites and saponites: Preparation, characterization, and catalytic activity in heptane hydroconversion. *J. Catal.* 182 (1999) 174–185.
- [50] Sterte J., Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. *Clay Clay Miner.* 34 (1986) 658–664.
- [51] Brindley G.W., Kao C.C., Formation, compositions, and properties of hydroxy-Al- and hydroxy-Mg-montmorillonite. *Clay Clay Miner.* 28 (1980) 43–443.

- [52] Bradley S.M., Kydd R.A., A comparison of the catalytic activities of Ga₁₃⁻, Al₁₃⁻, GaAl₁₂⁻, and chromium-pillar interlayered clay minerals and Ga-H-ZSM-5 zeolite in the dehydrocyclodimerization of propane. *J. Catal.* 142 (1993) 448–454.
- [53] Bradley S.M., Kydd R.A., Ga₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂, and chromium-pillared montmorillonites: Acidity and reactivity for cumene conversion. *J. Catal.* 141 (1993) 239–249.
- [54] Sterte J., Preparation and properties of large-pore La-Al-pillared montmorillonite. *Clay Clay Miner.* 39 (1991) 167–173.
- [55] Sterte J., Shabtai J., Cross-linked smectites; V, Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites. *Clay Clay Miner.* 35 (1987) 429–439.
- [56] Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Kostapapas A., Carrado K., Suib S.L., Catalytic performance of iron (III) and chromium (III) exchanged pillared clays. *Appl. Catal.* 39 (1988) 61–76.
- [57] Carrado K.A., Kostapapas A., Suib S.L., Coughlin R.W., Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions. *Solid State Ionics* 22 (1986) 117 – 125.
- [58] Malla P.B., Komarneni S., Properties and characterization of Al₂O₃ and SiO₂-TiO₂ pillared saponite. *Clay Clay Miner.* 41 (1993) 472–483.
- [59] Zhao D., Yang Y., Guo X., Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays. *Zeolites* 15 (1995) 58–66.
- [60] Ocelli M.L., Finseth D.H., Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts. *J. Catal.* 99 (1986) 316–326.
- [61] Cañizares P., Valverde J.R., Sun Kou M.R., Molina C.B., Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Micropor Mesopor. Mater.* 29 (1999) 267–281.
- [62] Frini M., Crespin M., Trabelsi M., Messad D., van Damme H., Bergaya F., Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 281–292.
- [63] Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., Frini-Srasra N., Trabelsi M., Bergaya F., Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Appl. Catal. B- Environ.* 15 (1998) 269–274.
- [64] Gandía L.M., Vicente M.A., Oelker P., Grange P., Gil A., Preparation and characterization of manganese- and samarium-manganese-alumina pillared montmorillonites. *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 145–151.

- [65] Anderson J.R., Structure of Metallic Catalysts. Academic Press. London, 1975.
- [66] Geus J.W., Production and thermal pretreatment of supported catalysts. Stud. Surf. Sci. Catal. 16 (1983) 1–33.
- [67] de Jong K.P., Deposition precipitation onto pre-shaped carrier bodies. Possibilities and limitations. Stud. Surf. Sci. Catal. 63 (1991) 19–36.
- [68] Kotter N., Riekert L., The influence of impregnation, drying and activation on the activity and distribution of CuO on α -alumina. Stud. Surf. Sci. Catal. 3 (1979) 51–63.
- [69] Jos van Dillen R., Terörde J.A.M., Lensveld D.J., Geus J.W., de Jong K.P., Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. J. Catal. 216 (2003) 257–264.
- [70] Lekhal A., Glasser B.J., Khinast J.G., Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 4473–4487.
- [71] Khaorapapong N., Ontam A., Ogawa M., Formation of ZnS and CdS in the interlayer spaces of montmorillonite. Appl. Clay Sci. 50 (2010) 19–24.
- [72] Iacomi F., Vasilescu M., Simon S., Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. Surf. Sci. 600 (2006) 4323–4327.
- [73] Belloni J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. Application to catalysis. Catal. Today 113 (2006) 141–156.
- [74] Iacomi F., Vasile A., Polychroniadis E.K., MnS clusters in natural zeolites. Mater. Sci. Eng. B101 (2003) 275–278.
- [75] Ghiaci M., Sedaghat M.E., Aghaeia H., Gil A., Synthesis of CdS- and ZnS-modified bentonite nanoparticles and their applications to the degradation of eosin B. J. Chem. Technol. Biotechnol. 84 (2009) 1908–1915.
- [76] Lenarda M., Ganzerla R., Storaro L., Enzo S., Zandoni R., Bifunctional catalysts from pillared clays: Vapour phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminum pillared bentonites. J. Mol. Catal. 92 (1994) 201–213.
- [77] Storaro L., Ganzerla R., Lenarda M., Zandoni R., Vapour phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites. J. Mol. Catal. A-Chem. 97 (1995) 139–143.
- [78] Bakas T., Moukarika A., Papaefthymiou V., Ladavos A., Redox treatment of an Fe/Al pillared montmorillonite. A Mössbauer study. Clay Clay Miner. 42 (1994) 634–642.

- [79] Ladavos A.K., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., Surface characteristics and catalytic activity of Al-Pillared (AZA) and Fe-Al-pillared (FAZA) clays for isopropanol decomposition. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 106 (1996) 241–254.
- [80] Belkhadem F., Clacens J.-M., Bengueddach A., Figueras F., Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. *Appl. Catal. A-Gen.* 298 (2006) 188–193.
- [81] Moronta A., Oberto T., Carruyo G., Solano R., Sánchez J., González E., Huerta L., Isomerization of 1-butene catalyzed by ion-exchanged, pillared and ion-exchanged/pillared clays. *Appl. Catal. A-Gen.* 334 (2008) 173–178.
- [82] Ksontini N., Najjar W., Ghorbel A., Al-Fe pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation activity. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1112–1115.
- [83] Galeano L.A., Moreno S., Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida. *Rev. Colomb. Quím.* 31 (2002) 57–69.
- [84] Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Moreno S., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 303–308.
- [85] Ramírez J.-H., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M., Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284–294.
- [86] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Chesalov Y.A., Tsybulya S.V., Panchenko V.N., Dashinamzhilova E.Ts., Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 127–134.
- [87] Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 101 (2011) 451–460.
- [88] Barrault J., Tatibouët J.-M., Papayannakos N., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *C.R. Acad. Sci. II C* 3 (2000) 777–783.
- [89] Kim S.-C., Oh S.-S., Lee G.-S., Kang J.-K., Kim D.-S., Lee D.-K., Mixed (Al-Cu) pillared clays as wet peroxide oxidation catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003) 633–636.

- [90] Kim S-C., Lee D-K., Preparation of Al–Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes. *Catal. Today* 97 (2004) 153–158.
- [91] Ben Achma R., Ghorbel V., Sayadi S., Dafinov A., Medina F., A novel method of copper-exchanged aluminum-pillared clay preparation for olive oil mill wastewater treatment. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1116–1120.
- [92] Mojović Z., Banković P., Milutinović-Nikolić A., Dostanić J., Jović-Jovičić N., Jovanović D., Al,Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection. *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 149–155.
- [93] Banković P., Mojović Z., Milutinović-Nikolić A., Jović-Jovičić N., Marinović S., Jovanović D., Mixed pillared bentonite for electrooxidation of phenol. *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 84–89.
- [94] Pan J., Wang C., Guo S., Li J., Yang Z., Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Catal. Commun.* 9 (2008) 176–181.
- [95] Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G., Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 46–57.
- [96] Lee W.Y., Raythatha R.H., Tatarchuk B.J., Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes I. Preparation and characterization. *J. Catal.* 115 (1989) 159–179.
- [97] Bergaya F., Hassoun N., Barrault J., Gatinéau L., Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al_{3-x}Fe_x] pillars. *Clay Miner.* 28 (1993) 109–122.
- [98] T. Mandalia, M. Crespin, D. Messad, F. Bergaya., Large interlayer repeat distances observed for montmorillonites treated by mixed Al–Fe and Fe pillaring solutions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2111–2112.
- [99] Pálinkó I., Lázár K., Kiricsi I., Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mössbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe,Al and Cr,Al pillared montmorillonites. *J. Mol. Struct.* 410-411 (1997) 547–550.
- [100] Pálinkó I., Molnár A., Nagy J.B., Bertrand J-B., Lázár K., Valyon J., Kiricsi I., Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1591–1599.
- [101] Storaro L., Lenarda M., Ganzerla R., Rinaldi A., Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions *Microp. Mater.* 6 (1996) 55–63.
- [102] Ocelli M.L., Stencel J.M., Suib S.L., Spectroscopic characterization of some iron-containing pillared clays. *J. Mol. Catal.* 64 (1991) 221–236.

- [103] Zhao D., Wang G., Yang Y., Guo X., Wang Q., Ren J., Preparation and characterization of hydroxyl-FeAl pillared clays. *Clay Clay Miner.* 41 (1993) 317–327.
- [104] Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today* 55 (2000) 61–69.
- [105] Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H., Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 27 (2000) L225–L230.
- [106] Galeano L.A., Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de Magister en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia, (2003).
- [107] Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J-M., Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B-Environ.* 44 (2003) 1–8.
- [108] Guo J., Al-Dahhan M., Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2450–2460.
- [109] Guo J., Al-Dahhan M., Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 735–746.
- [110] Guo J., Al-Dahhan M., Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. *Appl. Catal. A-Gen.* 299 (2006) 175–184.
- [111] Tatibouët J-M., Guélou E., Fournier J., Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. *Top. Catal.* 33 (2005) 225–232.
- [112] Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Míche-Brendlé J., Le Dred R., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* 37 (2003) 1154–1160.
- [113] Letaïef S., Casal B., Aranda P., Martín-Luengo M.A., Ruiz-Hitzky E., Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 263–277.
- [114] Molina C.B., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 29–35.

- [115] Najjar W., Azabou S., Sayadi S., Ghorbel A., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC. *Appl. Catal. B-Environ.* 74 (2007) 11–18.
- [116] Najjar W., Perathoner S., Centi G., Ghorbel A., Activity and stability of (Al-Fe) pillared montmorillonite catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2007) 2009–2016.
- [117] Najjar W., Ghorbel A., Perathoner S., Centi G., Oxidation intermediates and reaction pathways of wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid over (Al-Fe)PILC catalyst. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. Proceedings of the 4th International FEZA Conference (2008)* 1063–1068.
- [118] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J-M., Molina R., Moreno S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catal. Today* 107–108 (2005) 126–132.
- [119] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J-M., Molina R., Moreno S., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Res.* 39 (2005) 3891–3899.
- [120] Carriazo J.G., Molina R., Moreno S., A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Appl. Catal. A-Gen.* 334 (2008) 168–172.
- [121] Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal. A-Gen.* 317 (2007) 120–128.
- [122] Zuo S., Huang Q., Li J., Zhou R., Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.* 91 (2009) 204–209.
- [123] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 59 (2005) 243–248.
- [124] Timofeeva M.N., Mel'gunov M.S., Kholdeeva O.A., Malyshev M.E., Shmakov A.N., Fenelonov V.B., Full phenol peroxide oxidation over Fe-MMM-2 catalysts with enhanced hydrothermal stability. *Appl. Catal. B-Environ.* 75 (2007) 290–97.

- [125] Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Talsi E.P., Panchenko V.N., Golovin A.V., Dashinamzhilova E.Ts., Tsybulya S.V., The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.* 90 (2009) 618–627.
- [126] Luo M., Bowden D., Brimblecombe P., Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Appl. Catal. B-Environ.* 85 (2009) 201–206.
- [127] Timofeeva M.N., Malyshev M.E., Panchenko V.N., Shmakov A.N., Potapov A.G., Mel'gunov M.S., FeAl₁₂-Keggin type cation as an active site source for Fe,Al-silica mesoporous catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 95 (2010) 110–119.
- [128] Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hattori M., High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 161–168.
- [129] Dhar G.M., Vittal N., Babu T.G.N., Preparation and characterization of iron bidimensional zeolitic montmorillonite. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 145–152.
- [130] Yamanaka S., Hattori M., Iron oxide pillared clay. *Catal. Today* 2 (1988) 261–270.
- [131] Warburton C.I., Preparation and catalytic properties of iron oxide and iron sulphide pillared clays. *Catal. Today* 2 (1988) 271–280.
- [132] Heylen I., Vanhoof C., Vansant E.F., Preadsorption of organic compounds on iron oxide-pillared clays. *Microporous Mater.* 5 (1995) 53–60.
- [133] Maes N., Vansant E.F., Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Mater.* 4 (1995) 43–51.
- [134] Martín-Luengo M.A., Martins-Carvalho H., Ladriere J., Grange P., Fe(III)-pillared montmorillonites; preparation and characterization. *Clay Miner.* 24 (1989) 495–504.
- [135] Pérez Zurita J., Vitale G., de Goldwasser M.R., Rojas D., García J.J., Fe-pillared clays: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 107 (1996) 175–183.
- [136] Lakshmi Kantam M., Lakshmi Santhi P., Ram Prasad K.V., Figueras F., Iron pillared clay — an efficient catalyst for ring opening of oxiranes. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 156 (2000) 289–292.
- [137] Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A., Gil A., Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.* 43 (2009) 1313–1322.

- [138] Belver, C., Bañares-Muñoz M.A., Vicente M.A., Fe-saponite pillared and impregnated catalysts I. Preparation and characterisation. *Appl. Catal. B-Environ.* 50 (2004) 101–112.
- [139] Belver C., Vicente M.A., Martínez-Arias A., Fernández-García M., Fe-saponite pillared and impregnated catalysts II. Nature of the iron species active for the reduction of NO_x with propene. *Appl. Catal. B-Environ.* 50 (2004) 227–234.
- [140] Embaid B.P., Biomorgi J.G., González-Jiménez F., Pérez-Zurita M.J., Scott C.E., Using Fe-PILC as catalyst. *Appl. Catal. A-Gen.* 400 (2011) 166–170.
- [141] Yamanaka S., Numata K., Hattori M., Hydroxy-copper interlayering in montmorillonite by the titration method. En: *Proc. of the Int. Clay Conf. Denver*, Schultz L.G., Van Olphen H. and Mumpton F.A. (Eds.). (1985).
- [142] Kukkadapu R.K., Kevan L., Synthesis and electron spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6073–6078.
- [143] Comets J.M., Kevan L., Coordination of cupric ions to water and to metal oxide pillars in copper (II)-doped, Al₁₃ and Zr₄-pillared montmorillonite clays studied by electron spin echo modulation spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12004–12007.
- [144] Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D., Striolo P., Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation. *Environ. Pollut.* 92 (1996) 155–164.
- [145] Bahranowski K., Kielski A., Serwicka E.M., Wisøa-Walsh E., Wodnicka K., Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 41 (2000) 201–215.
- [146] Ben Achma R., Ghorbel A., Dafinov A., Medina F., Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol. *Appl. Catal. A-Gen.* 349 (2008) 20–28.
- [147] Giordano G., Perathoner S., Centi G., De Rosa S., Granato T., Katovic A., Siciliano A., Tagarelli A., Tripicchio F., Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts. *Catal. Today* 124 (2007) 240–246.
- [148] Parker W.O. Jr., Millini R., Kiricsi I., Metal substitution in Keggin-type tridecameric aluminum-oxo-hydroxy clusters. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 571–575.

- [149] Cubillos J., Vásquez S., Montes de Correa C., Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.* 373 (2010) 57–65.
- [150] Majumder S., Hazra S., Dutta S., Biswas P., Mohanta S., Syntheses, structures and electrochemistry of manganese(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylaldehyde): Efficient catalyst for styrene epoxidation. *Polyhedron* 28 (2009) 2473–2479.
- [151] Gupta K.C., Sutar A.K., Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1420–1450.
- [152] Mullins C.S., Pecoraro V.L., Reflections on small molecule manganese models that seek to mimic photosynthetic water oxidation chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 416–443.
- [153] Kuźniarska-Biernacka I., Pereira C., Carvalho A.P., Pires J., Freire C., Epoxidation of olefins catalyzed by manganese(III) salen complexes grafted to porous heterostructured clays. *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 195–203.
- [154] Berends H-M., Homburg T., Kunz I., Kurz P., K10 montmorillonite supported manganese catalysts for the oxidation of water to dioxygen. *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 174–180.
- [155] Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.R., Carvalho A.P., Pires J., Freire C. Anchoring of chiral manganese(III) salen complex onto organo clay and porous clay heterostructure and catalytic activity in alkene epoxidation. *Catal. Lett.* 134 (2010) 63–71.
- [156] Qi B., Lu X-H., Zhou D., Xia Q-H., Tang Z-R., Fang S-Y., Pang T., Dong Y-L., Catalytic epoxidation of alkenes with 30 % H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 322 (2010) 73–79.
- [157] Mishra T., Parida K., Transition-metal oxide pillared clays Part 2—A comparative study of textural and acidic properties of manganese(III) pillared montmorillonite and pillared acid-activated montmorillonite. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 147–152.
- [158] Mishra T., Parida K.M., Transition metal pillared clay: 3. A para selective catalyst for nitration of chlorobenzene. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 121 (1997) 91–96.
- [159] Castaman S.T., Nakagaki S., Ribeiro R.R., Ciuffi K.J., Drechsel S.M., Homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation catalyzed by a binuclear Mn(II)Mn(III) complex. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 300 (2009) 89–97.

- [160] Yu K., Gu Z., Ji R., Lou L-L., Liu S., Heterogeneous chiral Mn(III) salen catalysts for the epoxidation of unfunctionalized olefins immobilized on mesoporous materials with different pore sizes. *Tetrahedron* 65 (2009) 305–311.
- [161] Cardoso B., Pires J., Carvalho A.P., Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.R., de Castro B., Freire C., Mn(III) salen complex immobilised into pillared clays by in situ and simultaneous pillaring/encapsulation procedures. Application in the heterogeneous epoxidation of styrene. *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005) 295–302.
- [162] Das P., Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.R., Carvalho A.P., Pires J., Freire C., Encapsulation of chiral Mn(III) salen complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 248 (2006) 135–143.
- [163] Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.R., Carvalho A.P., Pires J., Freire C., Direct immobilisation versus covalent attachment of a Mn(III)salen complex onto an Al-pillared clay and influence in the catalytic epoxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 278 (2007) 82–91.
- [164] Guoyu Y., Ailing S., Wenfeng Z., Hailin Z., Denggao J., Comparative study of ship-in-a-bottle and anchored heterogenized Mn complexes. *Catal. Lett.* 118 (2007) 275–279.
- [165] Zidane Y., Ourari A., Bataille T., Hapiot P., Hauchard D., Electrochemical study with cavity microelectrode containing clay-supported Mn(III)salen complex – Dioxygen activation with cytochrome P450 model. *J. Electroanal. Chem.* 641 (2010) 64–70.
- [166] Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.R., Carvalho A.P., Pires J., Freire C., Organo-Laponites as Novel Mesoporous Supports for Manganese(III) salen Catalysts. *Langmuir* 21 (2005) 10825–10834.
- [167] Khaorapapong N., Ogawa M., Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 31–38.
- [168] Khaorapapong N., Ontam A., Ogawa M., Formation of MnS particles in the interlayer space of montmorillonite. *Mater. Lett.* 62 (2008) 3722–3723.
- [169] Li J.J., Mua Z., Xu X.Y., Tian H., Duan M.H., Li L.D., Hao Z.P., Qiao S.Z., Lu G.Q., A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles. *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 214–221.
- [170] Khaorapapong N., Ontam A., Khemprasit J., Ogawa M., Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions. *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 238–242.

- [171] Tsoufis T., Jankovic L., Gournis D., Trikalitis P.N., Bakas T., Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanostructures. *Mater. Sci. Eng. B* 152 (2008) 44–49.
- [172] Delgado J.C., Síntesis y caracterización de perovskitas $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Tesis de Químico, Universidad de Nariño, (2007).
- [173] Ahuja L.D., Rajeshwar D., Nagpal K. C., Decomposition of H_2O_2 on manganese sulfide surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 123 (1988) 380–390.
- [174] Chan Y.J., Chong M.F., Law C.L., Hassell D.G., A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 1–18.
- [175] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- [176]. European Commission Joint Centre (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC, on Risk Assessment for new Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94, on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market. Part II.
- [177] Hsu C-B., Hsieh H-L., Yang L., Wu S-H., Chang J-S., Hsiao S-C., Su H-C., Yeh C-H., Ho Y-S., Lin H-J., Biodiversity of constructed wetlands for wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 37 (2011) 1533–1545.
- [178] Ghunmi L.A., Zeeman G., Fayyad M., van Lier J.B., Grey water treatment in a series anaerobic – aerobic system for irrigation. *Bioresource Technol.* 101 (2010) 41–50.
- [179] Liu R., Li D., Gao Y., Zhang Y., Wu S., Ding R., Hesham A.E., Yang M., Microbial diversity in the anaerobic tank of a full-scale produced water treatment plant. *Process Biochem.* 45 (2010) 744–751.
- [180] Hajjouji H.E., Fakharedine N., Baddi G.A., Winterton P., Bailly J.R., Revel J.C., Hafidi M., Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet–visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technol.* 98 (2007) 3513–3520.

- [181] Elmitwalli T.A., Otterpohl R., Anaerobic biodegradability and treatment of grey water in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Water Res.* 41 (2007) 1379 – 1387.
- [182] Arévalo J., Garralón G., Plaza F., Moreno B., Pérez J., Gómez M.A., Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): a comparative study. *Desalination* 243 (2009) 32–41.
- [183] Radjenovic, J., Matošić, M., Mijatovic, I., Petrovic, M., Barceló, D., Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. En: *Handbook of Environmental Chemistry, Water Pollution 5 S2*, (2008) 37–101.
- [184] Suryaman D., Hasegawa K., Kagaya S., Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water. *Chemosphere* 65 (2006) 2502–2506.
- [185] Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468–493.
- [186] Kandelbauer A., Guebitz G.M.. Bioremediation for the Decolorization of Textile Dyes – A Review. En: *Environmental chemistry: Green chemistry and pollutants in ecosystems*, Lichtfouse E., Schwarzbauer J. and Robert D. (Eds.). Springer-Verlag. Berlin - Heidelberg (2005) Chapter 26.
- [187] Chauhan A., Jain R.K., Biodegradation: gaining insight through proteomics. *Biodegradation* 21 (2010) 861–879.
- [188] Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A., Jefferson B., Treatment of disinfection by-product precursors. *Environ. Technol.* 32 (2011) 1–25.
- [189] Domínguez J.R., González T., García H.M., Sánchez-Lavado F., Beltrán de Heredia J., Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 15–21.
- [190] Harrelkas F., Azizi A., Yaacoubi A., Benhammou A., Pons M.N., Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination* 235 (2009) 330–339.
- [191] Al-Malack M.H., Anderson G.K., Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater. *J. Membrane Sci.* 121 (1996) 59–70.

- [192] Papić S., Koprivanac N., Lončarić Božić A., Meteš A., Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments* 62 (2004) 291–298.
- [193] Lee J-W., Choi S-P., Thiruvenkatachari R., Shim W-G., Moon H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments* 69 (2006) 196–203.
- [194] Tomaszewska M., Mozia S., Morawski A.W., Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. *Desalination* 161 (2004) 7–87.
- [195] Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M., Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 159 (2010) 189–197.
- [196] Szlachta M, Adamski W., Effects of natural organic matter removal by integrated processes: alum coagulation and PAC-adsorption. *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1951–1957.
- [197] Bes-Piá A., Iborra-Clar M.I., Iborra-Clar A., Mendoza-Roca J.A., Cuartas-Urbe B., Alcaina-Miranda M.I., Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalination* 178 (2005) 343-349.
- [198] Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D., A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *J. Membrane Sci.* 370 (2011) 1–22.
- [199] Abdessamed D., Nezzal G., Ben Aïm R., Treatment of wastewater by ultrafiltration. *Desalination* 126 (1999) 1–5.
- [200] Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim R., Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* 194 (2006) 211–231.
- [201] Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C., Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. *Desalination* 204 (2007) 181–188.
- [202] van Voorthuizen E., Zwijnenburg A., van der Meer W., Temmink H., Biological black water treatment combined with membrane separation. *Water Res.* 42 (2008) 4334–4340.
- [203] Qi L., Wang X., Xu Q., Coupling of biological methods with membrane filtration using ozone as pre-treatment for water reuse. *Desalination* 270 (2011) 264–268.

- [204] Mlaik N., Bouzid J., Belbahri L., Woodward S., Mechichi T., Combined biological processing and microfiltration in the treatment of unhairing wastewater. *Environ Sci. Pollut. Res.* (2011) in press. DOI 10.1007/s11356-011-0543-z.
- [205] Luck F., Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today* 53 (1999) 81–91.
- [206] Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B., Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2–48.
- [207] Cybulski A., Catalytic wet air oxidation: Are monolithic catalysts and reactors feasible? *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4007–4033.
- [208] Levec J., Pintar A., Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal. Today* 124 (2007) 172–184.
- [209] Kim K-H., Ihm S-K., Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 16–34.
- [210] Soon A.N., Hameed B.H., Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269 (2011) 1–16.
- [211] Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S., Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Manage.* 30 (2010) 2113–2121.
- [212] Ramírez J-H., Vicente M.A., Madeira L.M., Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 98 (2010) 10–26.
- [213] Navalon S., Alvaro M., García H., Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B-Environ.* 99 (2010) 1–26.
- [214] Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L., Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 182–192.
- [215] Goi D. Di Giorgio G., Cimarosti I., Lesa B., Rossi G., Dolcetti G., Treatment of landfill leachate by H₂O₂ promoted wet air oxidation: COD-AOX reduction, biodegradability enhancement and comparison with a Fenton-type oxidation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23 (2009) 343–349.
- [216] Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1323–1338.

- [217] Zheng H., Pan Y., Xiang X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457–464.
- [218] Pupo Nogueira R.F., Trovó A.G., da Silva M.R.A., Villa R.D., Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quím. Nova* 30 (2007) 400–408.
- [219] Massa P., Ivorra F., Haure P., Fenoglio R., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems. *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 1068–1073.
- [220] Prihod'ko R., Stolyarova I., Gündüz G., Taran O., Yashnik S., Parmon V., Goncharuk V., Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 201–210.
- [221] Valkaj K.M. Katović A., Zrnčević S., Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4390–4397.
- [222] Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., Highly stable Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 497–504.
- [223] Zhao B., Shi B., Zhang X., Cao X., Zhang Y., Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of H-acid in aqueous solution with TiO₂-CeO₂ and Fe/TiO₂-CeO₂ catalysts. *Desalination* 268 (2011) 55–59.
- [224] Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsova V., Parmon V., Besson M., Descorme C., Influence of the morphology and the surface chemistry of carbons on their catalytic performances in the catalytic wet peroxide oxidation of organic contaminants. *Appl. Catal. A-Gen.* 387 (2010) 55–66.
- [225] Dhaouadi A., Adhoum N., Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon. *Appl. Catal. B-Environ.* 97 (2010) 227–235.
- [226] Bautista P., Mohedano A.F., Menéndez N., Casas J.A., Rodríguez J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catal. Today* 151 (2010) 148–152.
- [227] Gomes H.T., Miranda S.M., Sampaio M.J., Silva A.M.T., Faria J.L., Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. *Catal. Today* 151 (2010) 153–158.

- [228] Arsene D., Catrinescu C., Drăgoi B., Teodosiu C., Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of 4-chlorophenol over iron-exchanged clays. *Environ. Eng. Manage. J.* 9 (2010) 7–16.
- [229] Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 1631–1636.
- [230] Molina C.B., Zazo J.A., Casas J.A., Rodríguez J.J., CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 2161–2168.
- [231] Rey A., Bahamonde A., Casas J.A., Rodríguez J.J., Selectivity of hydrogen peroxide decomposition towards hydroxyl radicals in catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) over Fe/AC catalysts. *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 2769–2778.
- [232] Liou R-M., Chen S-H., CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 498–506.
- [233] Dehkordi A.M., Ebrahimi A.A., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a new two-impinging-jets reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10619–10626.
- [234] Khieu D.Q., Quang D.T., Lam T.D., Phu N.H., Lee J.H., Kim J.S., Fe-MCM-41 with highly ordered mesoporous structure and high Fe content: synthesis and application in heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 65 (2009) 73–81.
- [235] Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I., Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 43 (2009) 4010–4018.
- [236] Faye J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Valange S., LaFeO₃ perovskite as new and performant catalyst for the wet peroxide oxidation of organic pollutants in ambient conditions. *Top. Catal.* 52 (2009) 1211–1219.
- [237] Kondru A.K., Kumar P., Chand S., Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 342–347.
- [238] Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A., Casas J.A., Rodríguez J.J., Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal. Today* 143 (2009) 341–346.
- [239] Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V., Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 588–606.

- [240] Gokulakrishnan N., Pandurangan A., Sinha P.K., Catalytic wet peroxide oxidation technique for the removal of decontaminating agents ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid from aqueous solution using efficient Fenton type Fe-MCM-41 mesoporous materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1556–1561.
- [241] Rey A., Faraldos M., Casas J.A., Zazo J.A., Bahamonde A., Rodríguez J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Appl. Catal. B-Environ.* 86 (2009) 69–77.
- [242] Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8166–8174.
- [243] Massa P., Dafinov A., Medina F., Fenoglio R., Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over Fe₂O₃/CeO₂ and WO₃/CeO₂ catalyst systems. *Catal. Commun.* 9 (2008) 1533–1538.
- [244] Marques Britto J., Botelho de Oliveira S., Rabelo D., Rangel M. de C., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon. *Catal. Today* 133–135 (2008) 582–587.
- [245] Valkaj K.M., Katovic A., Tomašić V., Zrnčević S., Characterization and activity of Cu/ZSM5 catalysts for the oxidation of phenol with hydrogen peroxide. *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 398–403.
- [246] Martínez F., Pariente M.I., Melero J.A., Botas J.A., Catalytic wet peroxide oxidation process for the continuous treatment of polluted effluents on a pilot plant scale. *J. Adv. Oxid. Technol.* 11 (2008) 65–74.
- [247] Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A., Rodríguez J.J., Phenol oxidation by a sequential CWPO–CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 582–588.
- [248] Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R., Pariente M.I., Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 245–256.
- [249] Valkaj K.M., Katovic A., Zrnčević S., Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 663–667.

- [250] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311–330.
- [251] Sun S., Wang W., Xu J., Wang L., Zhang Z., Highly efficient photocatalytic oxidation of phenol over ordered mesoporous Bi₂WO₆. *Appl. Catal. B-Environ.* 106 (2011) 559–564.
- [252] Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261 (2010) 3–18.
- [253] Sun H., Wang S., Ang H.M., Tadó M.O., Li Q., Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 437–447.
- [254] Chuang S.S.C., Guzman F., Mechanistic Investigation of Heterogeneous Catalysis by Transient Infrared Methods. *Top. Catal.* 52 (2009) 1448–1458.
- [255] Kim T-H., Saito M., Matsuoka M., Tsukada S., Wada K., Anpo M., Photocatalytic oxidation of ethanethiol on a photoelectrochemical circuit system consisting of a rod-type TiO₂ electrode and a silicon solar cell. *Res. Chem. Intermediat.* 35 (2009) 633–642.
- [256] Dey G.R., Significant roles of oxygen and unbound •OH radical in phenol formation during photo-catalytic degradation of benzene on TiO₂ suspension in aqueous system. *Res. Chem. Intermediat.* 35 (2009) 573–587.
- [257] Hirakawa T., Koga C., Negishi N., Takeuchi K., Matsuzawa S., An approach to elucidating photocatalytic reaction mechanisms by monitoring dissolved oxygen: Effect of H₂O₂ on photocatalysis. *Appl. Catal. B-Environ.* 87 (2009) 46–55.
- [258] Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Moon I.L., A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 64–72.
- [259] Addamo M., Del Arco M., Bellardita M., Carriazo D., Di Paola A., García-López E., Marci G., Martín C., Palmisano L., Rives V., Photoactivity of nanostructured TiO₂ catalysts in aqueous system and their surface acid–base, bulk and textural properties. *Res. Chem. Intermediat.* 33 (2007) 465–479.
- [260] Van Geluwe S., Braeken L., Van der Bruggen B., Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. *Water Res.* 45 (2011) 3551–3570.

- [261] Lucas M.S., Peres J.A., Li Puma G., Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 235–241.
- [262] Stokes G.Y., Buchbinder A.M., Gibbs-Davis J.M., Scheidt K.A., Geiger F.M., Heterogeneous ozone oxidation reactions of 1-pentene, cyclopentene, cyclohexene, and a menthenol derivative studied by sum frequency generation. *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11688–11698.
- [263] Wert E.C., Rosario-Ortiz F.L., Drury D.D., Snyder S.A., Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Res.* 41 (2007) 1481–1490.
- [264] Arslan-Alaton I., Alaton I., Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation. *Ecotox. Environ. Safe.* 68 (2007) 98–107.
- [265] Pang Y.L., Abdullah A.Z., Bhatia S., Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 277 (2011) 1–14.
- [266] Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003.
- [267] Rokhina E.V., Repo E., Virkutyte J., Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 541–546.
- [268] Luck F., A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal. Today* 27 (1996) 195–202.
- [269] Andreozzi R., Caprio V., Insola A, Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [270] Abdellaoui M., Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]. These de Docteur, Université de Poitiers, (1999).
- [271] Mantzavinos D., Poullos I., Duprez D., Special issue on "Advanced catalytic oxidation processes". *Catal. Today* 124 (2007) 81.

- [272] Santos-Juanes L., García Sánchez J.L., Casas López J.L., Oller I., Malato S., Sánchez Pérez J.A., Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 316–323.
- [273] Labourdenne A.M., Etude de la réactivité et de la nature des espèces actives dans l'oxydation en milieu aqueux du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence de catalyseurs à base de fer déposés sur support carboné. Thèse de Docteur. Université de Poitiers, (2000).
- [274] Tokumura M., Morito R., Hatayama R., Kawase Y., Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration. *Appl. Catal. B-Environ.* 106 (2011) 565–576.
- [275] Parsons S.A., Williams M., En: *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Parsons S. (Ed.), IWA Publishing. Tunbridge Wells, (2004).
- [276] Barrault J., Bouchoule C., Tatibouët, J.-M., Abdellaoui M., Majesté A., Louloudi I., Papayannakos N., Gangas N.H., Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 749–754.
- [277] Bishop B.F., Stern G., Fleischmann M., Marshall L.S., *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.* 7 (1968) 110–117.
- [278] Sannino D., Vaiano V., Ciambelli P., Isupova L.A., Structured catalysts for photo-Fenton oxidation of acetic acid. *Catal. Today* 161 (2011) 255–259.
- [279] Pérez-Moya M., Graells M., del Valle L.J., Centelles E., Mansilla H.D., Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catal. Today* 124 (2007) 163–171.
- [280] Lamsal R., Walsh M.E., Gagnon G.A., Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Res.* 45 (2011) 3263–3269.
- [281] Garg A., Mishra A., Wet oxidations - An option for enhancing biodegradability of leachate derived from Municipal Solid Waste (MSW) landfill. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5575–5582.
- [282] Kurniawan T.A., Lo W.-H., Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. *Water Res.* 43(2009) 4079–4091.

- [283] Toor R., Mohseni M., UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66 (2007) 2087–2095.
- [284] Pruden A.L., Ollis D.F., Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* 82 (1983) 404–417.
- [285] Hsiao C-Y., Lee C-L., Ollis D.F., Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *J. Catal.* 82 (1983) 418–423.
- [286] Ollis D.F., Hsiao C-Y., Budiman L., Lee C-L., Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. *J. Catal.* 88 (1984) 89–96.
- [287] Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551.
- [288] Kaneko M., Okura I., *Photocatalysis: Science and technology*, Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg, (2002).
- [289] Bacsa R.R., Kiwi J., Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B-Environ.* 16 (1998) 19–29.
- [290] Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Res.* 35 (2001) 1022–1028.
- [291] Alfano O.M., Bahnemann D., Cassano A.E., Dillert R., Goslich R., Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* 58 (2000) 199–230.
- [292] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Bahnemann D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [293] Bui T-H., Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J-M., Solar purification and potabilization of water containing dyes. *Res. Chem. Intermediat.* 33 (2007) 421–431.
- [294] Oller I., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Gernjak W., Pulgarín C., Passarinho P.C., Malato S., Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment. *Res. Chem. Intermediat.* 33 (2007) 407–420.

- [295] Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H., Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways. *Appl. Catal. B-Environ.* 60 (2005) 93–106.
- [296] Denny F., McCaffrey P., Scott J., Peng G-D., Amal R., A mesoporous SiO₂ intermediate layer for improving light propagation in a bundled tube photoreactor. *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 3641–3647.
- [297] Vega A.A., Imoberdorf G.E., Mohseni M., Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. A-Gen.* 405 (2010) 120-128.
- [298] Sciacca F., Rengifo-Herrera J.A., Wéthé J., Pulgarin C., Solar disinfection of wild *Salmonella* sp. in natural water with a 18 L CPC photoreactor: Detrimental effect of non-sterile storage of treated water. *Sol. Energy* 85 (2011) 1399–1408.
- [299] Portela R., Suárez S., Tessinari R.F., Hernández-Alonso M.D., Canela M.C., Sánchez B., Solar/lamp-irradiated tubular photoreactor for air treatment with transparent supported photocatalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 105 (2011) 95–102.
- [300] Oyama T., Otsu T., Hidano Y., Koike T., Serpone N., Hidaka H., Enhanced remediation of simulated wastewaters contaminated with 2-chlorophenol and other aquatic pollutants by TiO₂-photoassisted ozonation in a sunlight-driven pilot-plant scale photoreactor. *Sol. Energy* 85 (2011) 938–944.
- [301] Lu P-J., Chien C-W., Chen T-S., Chern J-M., Azo dye degradation kinetics in TiO₂ film-coated photoreactor. *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 28–34.
- [302] Mazille F., Schoettl T., Klamerth N., Malato S., Pulgarin C., Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Res.* 44 (2010) 3029–3038.
- [303] Chong M.N., Jin B., Zhu H.Y., Chow C.W.K., Saint C., Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo Red in an annular slurry photoreactor. *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 49–54.
- [304] Fernández P., Blanco J., Sichel., Malato S., Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catal. Today* 101 (2005) 345–352.

- [305] Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández P., Alarcón D., Collares M., Farinha J. Correia de Oliveira J., Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energy* 77 (2004) 513–524.
- [306] Martínez C., Canle M., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J., Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Appl. Catal. B-Environ.* 107 (2011) 110–118.
- [307] Rincón A-G., Pulgarín C., Absence of *E. coli* regrowth after Fe^{3+} and TiO_2 solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catal. Today* 124 (2007) 204–214.
- [308] Remya N., Lin J-G., Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 797–813.
- [309] Thompson L.H., Doraiswamy L.K., Sonochemistry: Science and Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215–1249.
- [310] Suslick K.S., Sonochemistry. *Science* 247 (1990) 1439–1445.
- [311] Francony A., Pétrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S77–S82.
- [312] Chowdhury P., Viraraghava T., Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. *Sci. Total Env.* 407 (2009) 2474–2492.
- [313] Sehgal C., Yu T.J., Sutherland R.O., Verrall R.E., Use of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behavior of free radicals induced by ultrasonic cavitation. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2982–2986.
- [314] Zhang Y.M., Wang P., Han N., Lei H.F., Microwave irradiation: A novel method for rapid synthesis of D,L-lactide. *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 417–421.
- [315] Jua Y-M., Yang S-G., Ding Y-C., Sun C., Gu C-G., He Z., Qin C., He H., Xu B., Microwave-enhanced H_2O_2 -based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 123–132.
- [316] Ravera M., Buico A., Gosetti F., Cassino C., Musso D., Osella D., Oxidative degradation of 1,5-naphthalenedisulfonic acid in aqueous solutions by microwave irradiation in the presence of H_2O_2 . *Chemosphere* 74 (2009) 1309–1314.

- [317] Zhang L., Guo X., Yan F., Su M., Li Y., Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 675–679.
- [318] Zhang Y., Quan X., Chen S., Zhao Y., Yang F., Microwave assisted catalytic wet air oxidation of H-acid in aqueous solution under the atmospheric pressure using activated carbon as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 534–540.
- [319] Zhang L., Su M., Guo X., Studies on the treatment of brilliant green solution by combination microwave induced oxidation with CoFe_2O_4 . *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 458–463.
- [320] Bi X., Wang P., Jiao C., Cao H., Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 895–900.
- [321] Bi X., Wang P., Jiang H., Catalytic activity of $\text{CuO}_n\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for microwave assisted ClO_2 catalytic oxidation of phenol wastewater. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 543–549.
- [322] Mei J.G., Yu S.M., Cheng J., Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe–Ti-PILC employing microwave irradiation. *Catal. Commun.* 5 (2004) 437–440.
- [323] Zhang Z., Shan Y., Wang J., Ling H., Zang S., Gao W., Zhao Z., Zhang H., Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 325–333.
- [324] Jou G.C.-J., Application of activated carbon in a microwave radiation field to treat trichloroethylene. *Carbon* 36 (1998) 1643–1648.
- [325] Timofeeva M.N., Hasan Z., Orlova A.Y., Panchenko V.N., Chesalova Y.A., Soshnikova I.E., Jhung S.H., Fe-containing nickel phosphate molecular sieves as heterogeneous catalysts for phenol oxidation and hydroxylation with H_2O_2 . *Appl. Catal. B-Environ.* 107 (2011) 197–204.
- [326] Zhan Y., Zhou X., Fu B., Chen Y., Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 348–354.
- [327] Rodríguez A., Ovejero G., Sotelo J.L., Mestanza M., García J., Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 498–505.

- [328] Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Basar G., Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 193–203.
- [329] Khataee A.R., Kasiri M.B., Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 331 (2010) 86–100.
- [330] Zhang H., Choi H.J., Canazo P., Huang C-P., Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1306–1312.
- [331] Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.
- [332] Anglada Á., Urtiaga A., Ortiz I., Mantzavinos D., Diamadopoulos E., Treatment of municipal landfill leachate by catalytic wet air oxidation: Assessment of the role of operating parameters by factorial design. *Waste Manage.* 31 (2011) 1833–1840.
- [333] Akpan U.G., Hameed B.H., Solar degradation of an azo dye, acid red 1, by Ca–Ce–W–TiO₂ composite catalyst. *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 91–99.
- [334] Bansal P., Dhir A., Prakach N.T., Sud D., Environmental remediation of wastewater containing azo dyes with a heterostructured nanophotocatalyst. *Indian J. Chem. A* 50A (2011) 991–995.
- [335] Gomes H.T., Miranda S.M., Sampaio M.J., Figueiredo J.L., Silva A.M.T, Faria J.L., The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.* 106 (2011) 390–397.
- [336] He Y., Grieser F., Ashokkumar M., The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 974–980.
- [337] Türgay O., Ersöz G., Atalay S., Forss J., Welander U., The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 26–33.
- [338] Li J., Gu J., Li H., Liang Y., Hao Y., Sun X., Wang L., Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating routes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 128 (2010) 144–149.

- [339] Al-Hayek N., Eymery J.P., Dope M. Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide structural study by Mössbauer spectroscopy of the catalysts Fe/Al₂O₃ and Fe-Cu/Al₂O₃. *Water Res.* 19 (1985) 657–666.
- [340] Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.* 65 (2006) 261–268.
- [341] Platon N., Siminiceanu I., Nistor I.D., Miron N.D., Muntianu G., Mares A.M., Fe - pillared clay as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for phenol degradation. *Rev. Chim. (Bucharest)* 62 (2011) 676–679.
- [342] Devlin H.R., Harris I.J., Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 387–392.
- [343] Botas J.A., Melero J.A., Martínez F., Pariente M.I., Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. *Catal. Today* 149 (2010) 334–340.
- [344] Segura Y., Molina R., Martínez F., Melero J.A., Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 417–424.
- [345] Neamțu M., Catrinescu C., Kettrup A., Effect of dealumination of iron(III)—exchanged Y zeolites on oxidation of reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B-Environ.* 51 (2004) 149–157.
- [346] Barros A.L., Pizzolato T.M., Carissimi E., Schneider I.A.H., Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Miner. Eng.* 19 (2006) 87–90.
- [347] Saratale R.G., Saratale G.D., Chang J.S., Govindwar S.P., Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 138–157.
- [348] Ali H., Biodegradation of synthetic dyes—A Review. *Water Air Soil Poll.* 213 (2010) 251–273.
- [349] Pandey A., Singh P., Iyengar L., Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodet. Biodegr.* 59 (2007) 73–84.
- [350] Husain Q., Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9 (2010) 117–140.

- [351] Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S., An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 276 (2011) 13–27.
- [352] Wojnárovits L., Takács E., Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 225–244.
- [353] Martínez-Huitle C.A., Brillas E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B-Environ.* 87 (2009) 105–145.
- [354] Sakkas V.A., Islam Md.A., Stalikas C., Albanis T.A., Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 33–44.
- [355] Akpan U.G., Hameed B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.
- [356] Janus M., Choina J., Morawski A.W. Azo dyes decomposition on new nitrogen-modified anatase TiO₂ with high adsorptivity. *J. Hazard. Mater.* 16 (2009) 1–5.
- [357] Han F., Rao Kambala V.S., Srinivasan M., Rajarathnam D., Naidu R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in waste water treatment: A review. *Appl. Catal. A-Gen.* 359 (2009) 25–40.
- [358] Rauf M.A., Salman Ashraf S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10–18.
- [359] Zhiyong Yu., Laub D., Bensimon M., Kiwi J., Flexible polymer TiO₂ modified film photocatalysts active in the photodegradation of azo-dyes in solution. *Inorg Chim. Acta* 361 (2008) 589–594.
- [360] Janus M., Morawski A.W., New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.* 75 (2007) 118–123.
- [361] Bafana A., Chakrabarti T., Muthal P., Kanade G., Detoxification of benzidine-based azo dye by *E. gallinarum*: Time-course study. *Ecotox. Environ. Safe.* 72 (2009) 960–964.

- [362] Cao M., Lin J., Lü J., You Y., Liu T., Cao R., Development of a polyoxometallate-based photocatalyst assembled with cucurbit[6]uril via hydrogen bonds for azo dyes degradation. *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 948–951.
- [363] Liu R.H., Sheng G.P., Sun M., Zang G.L., Li W.W., Tong Z.H., Dong F., Hon-Wah Lam M., Yu H.Q., Enhanced reductive degradation of methyl orange in a microbial fuel cell through cathode modification with redox mediators. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89 (2011) 201–208.
- [364] Liu D.R., Jiang Y.S., Gao G.M., Photocatalytic degradation of an azo dye using N-doped NaTaO₃ synthesized by one-step hydrothermal process. *Chemosphere* 83 (2011) 1546–1552.
- [365] Nguyen T.D., Phan N.H., Do M.H., Ngo K.T., Magnetic Fe₂MO₄ (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 653–661.
- [366] Padervand M., Tasviri M., Gholami M.R., Effective photocatalytic degradation of an azo dye over nanosized Ag/AgBr-modified TiO₂ loaded on zeolite. *Chem. Pap.* 65 (2011) 280–288.
- [367] Panda N., Sahoo H., Mohapatra S., Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 359–365.
- [368] Zhou M., Särkkä H., Sillanpää M., A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 78 (2011) 290–297.
- [369] Yu L., Li W-W. Hon-Wah Lam M., Yu A-Q., Adsorption and decolorization kinetics of methyl orange by anaerobic sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 90 (2011) 1119–1127.
- [370] Zhao Y., Chu J., Li S.H., Chen Y., Sheng G.P., Chen Y.P., Li W.W., Liu G., Tian Y.C., Xiong Y., Yu H.Q., Preparation of Pt–Fe₂O₃ nano-electrode array on gold nano-wires and its application to the catalytic degradation of methyl orange. *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 440–444.
- [371] Zhao J., Wang X., Zhang L., Hou X., Li Y., Tang Ch., Degradation of methyl orange through synergistic effect of zirconia nanotubes and ultrasonic wave. *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 231–234.
- [372] Xian T., Yang H., Dai J.F., Wei Z.Q., Ma J.Y., Feng W.J., Photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles with different sizes. *Mater. Lett.* 65 (2011) 1573–1575.

- [373] Francison E., Zille A., Dias-Guimaro F., Ragagnin de Menezes C., Durrant L.R., Cavaco P.A., Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. *Int. Biodeter. Biodegr.* 63 (2009) 280–288.
- [374] Forss J., Welander U., Decolourization of reactive azo dyes with microorganisms growing on soft wood chips. *Int. Biodet. Biodegr.* 63 (2009) 752–758.
- [375] Saratale R.G., Saratale G.D., Kalyani D.C., Chang J.S., Govindwar S.P., Enhanced decolorization and biodegradation of textile azo dye scarlet R by using developed microbial consortium-GR. *Bioresource Technol.* 100 (2009) 2493–2500.
- [376] Ali H., Ahmad W., Haq T., Decolorization and degradation of malachite green by *Aspergillus flavus* and *Alternaria solani*. *Afr. J. Biotech.* 8 (2009) 1574–1576.
- [377] Ge L., Liu J., Efficient visible light-induced photocatalytic degradation of methyl orange by QDs sensitized CdS-Bi₂WO₆. *Appl. Catal. B-Environ.* 105 (2011) 289–297.
- [378] Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.
- [379] Virkutyte J., Varma R.S., Photoinduced catalytic adsorption of model contaminants on Bi/Cu pillared montmorillonite in the visible light range. *Sep. purif. Technol.* 78 (2011) 201–207.
- [380] Pugazhenthiran N., Ramkumar S., Sathish K.P., Anandan S., In-situ preparation of heteropolytungstic acid on TiMCM-41 nanoporous framework for photocatalytic degradation of textile dye methyl orange. *Micropor. Mesopor. Mater.* 131 (2010) 170–176.
- [381] Zhang Y., Deng S., Sun B., Xiao H., Li L., Yang G., Hui Qi., Wu J., Zheng J., Preparation of TiO₂-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of methyl orange. *J. Colloid Interf. Sci.* 347 (2010) 260–266.
- [382] Fatimah I. Shukla P.R., Kooli F., Combined photocatalytic and Fenton oxidation of methyl orange dye using iron exchanged titanium pillared montmorillonite. *J. Appl. Sci.* 9 (2009) 3715–3722.
- [383] Zhang L., Lv F., Zhang W., Li R., Zhong H., Zhao Y., Zhang Y., Wang X., Photo degradation of methyl orange by attapulgite-SnO₂-TiO₂ nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 294–300.

- [384] Gomathi Devi L., Girish Kumar S., Mohan Reddy K., Munikrishnappa C., Photo degradation of methyl orange an azo dye by advance d Fenton process using zerovalent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 16 (2009) 459–467.
- [385] Lide D.R. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., (2004) 8–19.
- [386] Khataee A.R., Kasiri M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 328 (2010) 8–26.
- [387] Macías-Sánchez J., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar J.L., Peralta-Hernández J.M., Hernández-Ramírez. Performance of the photo-Fenton process in the degradation of a model azo dye mixture. *Photochem. Photobiol. Sci.* (10) (2011) 332–337.
- [388] Ramirez J. H., Costa C.A., Madeira L.M., Mata G., Vicente M.A., Rojas-Cervantes M.L., López-Peinado A.J., Martín-Aranda R.M., Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 44–56.
- [389] Neamțu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Appl. Catal. B-Environ.* 48 (2004) 287–294.
- [390] Tekbaş M., Cengiz-Yatmaz H., Bektaş N., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 594–602.
- [391] Kasiri M.B., Aleboyeh H., Aleboyeh A., Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.* 84 (2008) 9–15.
- [392] Chen A., Ma X., Sun H., Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 568–575.
- [393] Chen Y-P., Liu S-Y., Yu H-Q., Yin H., Li Q-R., Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Chemosphere* 72 (2008) 532–536.
- [394] Muthuvel I., Swaminathan M., Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of acid violet 7. *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* 92 (2008) 857 – 863.
- [395] Chen J., Zhu L., Catalytic degradation of orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water. *Chemosphere* 65 (2006) 1249–1255.

- [396] Li Y., Lu Y., Zhu X., Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *J. Hazard. Mater.* B132 (2006) 196–201.
- [397] Chen J., Zhu L., Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catal. Today* 126 (2007) 463–470.
- [398] De Leon M.A., Castiglioni J., Bussi J., Sergio M., Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catal. Today* 133–135 (2008) 600–605.
- [399] Ramirez J.H., Silva A.M.T., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M., Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation. *Appl. Catal. B-Environ.* 101 (2011) 197–205.
- [400] Baldrian P., Merhautova V, Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hruby M., Benes M-J., Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Appl. Catal. B-Environ.* 66 (2006) 258–264.
- [401] Hanna K., Kone T., Medjahdi G., Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* 9 (2008) 955–959.
- [402] Tchobanoglous G., Kreith F., *Handbook of Solid Waste Manage.*, 2nd. ed. McGraw-Hill. New York, (2002).
- [403] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Anders B., Ledin A., Christensen T.H., Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 32 (2002) 297–336.
- [404] Kurniawan T.A., Lo W., Chan G., Sillanpää M.E.T., Biological processes for treatment of landfill leachate. *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 2032–2047.
- [405] Kheradmand S., Karimi-Jashni A., Sartaj M., Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Manage.* 30 (2010) 1025–1031.
- [406] Yu J., Zhou S., Wang W., Combined treatment of domestic wastewater with landfill leachate by using A²/O process. *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 81–88.
- [407] Frascari D., Bronzini F., Giordano G., Tedioli G., Nocentini M., Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere* 54 (2004) 335–343.

- [408] Calli B., Mertoglu B., Roest K., Inanc B., Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate. *Bioresource Technol.* 97 (2006) 641–647.
- [409] Marañon E., Castrillón L., Fernández Y., Fernández E., Anaerobic treatment of sludge from a nitrification–denitrification landfill leachate plant. *Waste Manage.* 26 (2006) 869–874.
- [410] Doyle J., Watts S., Solley D., Keller J., Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. *Water Sci. Technol.* 43 (2001) 315–322.
- [411] Klimiuk E., Kulikowska D., Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors. *Waste Manage.* 26 (2006) 1140–1147.
- [412] Deng Y., Englehardt J.D., Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.* 40 (2006) 3683–3694.
- [413] Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C., Fenton’s pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54 (2004) 1005–1010.
- [414] Kim Y.K., Huh I.R., Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. *Environ. Eng. Sci.* 14 (1997) 73–79.
- [415] Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietroletti M., Characteristics of different weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113 (2001) 331–339.
- [416] Renou S., Poulain S., Givaudan J.G., Moulin P., Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. *J. Membrane Sci.* 313 (2008) 9–22.
- [417] Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P., Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3473–3481.
- [418] Peixoto A.L.C., Silva M.B., Izário Filho H.J., Leachate treatment process at a municipal stabilized landfill by catalytic ozonation: An exploratory study from Taguchi orthogonal array. *Braz. J. Chem. Eng.* 26 (2009) 481–492.
- [419] Sun J., Li X., Feng J., Tian X., Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. *Water Res.* 43 (2009) 4363–4369.

- [420] Derco J., Žgajnar Gotvajn A., Zagorc-Končan J., Almásiová B., Kassai A., Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. *Chem. Pap. – Chem. Zvesti* 64 (2010) 237–245.
- [421] Vilar V.J.P., Capelo S.M.S., Silva T.F.C.V., Boaventura R.A.R., Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catal. Today* 161 (2011) 228–234.
- [422] Zhao X., Qu J., Liu H., Wang C., Xiao S., Liu R., Liu P., Lan H., Hu C., Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. *Bioresource Technol.* 101 (2010) 865–869.
- [423] Di Iaconi C., Ramadori R., Lopez A., Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochem. Eng. J.* 31 (2006) 118–124.
- [424] Abdul J.M., Vigneswaran S., Shon H.K., Nathaporn A., Kandasamy J., Comparison of granular activated carbon bio-sorption and advanced oxidation processes in the treatment of leachate effluent. *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009) 724-730.
- [425] Li H-S., Zhou S-Q., Sun Y-B., Feng P., Li J-D., Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant. *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 408–415.
- [426] Pi K.W., Li Z., Wan D.J., Gao L.X., Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. *Process Saf. Environ.* 87 (2009) 191–196.
- [427] Wang X., Liu Y., Hu Z., Chen Y., Liu W., Zhao G., Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 1061–1067.
- [428] Castrillón L., Fernández-Nava Y., Ulmanu M., Anger I., Marañón E., Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. *Waste Manage.* 30 (2010) 228–235.
- [429] Guo J-S., Abbasa A.A., Chen Y-P., Liu Z-P., Fang F., Chen P., Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 699–705.
- [430] Liang Z., Liu J-X., Li J., Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process. *Chemosphere* 74 (2009) 1315–1320.

- [431] Bu L., Wang K., Zhao Q-L., Weib L-L., Zhang J., Yang J-C., Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1096–1105.
- [432] Korth A., Fiebigler C., Bornmann K., Schmidt W., NOM increase in drinking water reservoirs – relevance for drinking water production. *Water Sci. Technol.: Water Supply* 4 (2004) 55–60.
- [433] Muellner M.G., Wagner E.D., Mccalla K., Richardson S.D., Woo Y-T., Plewa M.J., Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 645–651.
- [434] Parsons S.A., Jefferson B., Introduction to potable water treatment processes. Blackwell. Oxford, 2006.
- [435] Lee W., Westerhoff P., Croué J-P., Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5485–5490.
- [436] Krasner S.W., Weinberg H.S., Richardson S.D., Pastor S.J., Chinn R., Scilimenti M.J., Onstad G.D., Thruston Jr. A.D., Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7175–7185.
- [437] Reckhow D.A., Singer P.C., Malcolm R.L., Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1655–1664.
- [438] Dickenson E.R.V., Scott Summers R., Croué J-P., Gallard H., Haloacetic acid and trihalomethane formation from the chlorination and bromination of aliphatic β -dicarbonyl acid model compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3226–3233.
- [439] Rook J.J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 11 (1977) 478–482.
- [440] Sarathy S., Mohseni M., Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. *Water Res.* 44 (2010) 4087–4096.
- [441] Bond T., Goslan E.H., Jefferson B., Roddick F., Fan L., Parsons S.A., Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Res.* 43 (2009) 2615–2622.

- [442] Mosteo R., Miguel N., Martin-Muniesa S., Ormad M.P., Ovelleiro J.L., Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process. *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 661–666.
- [443] Lanao M., Ormad M.P., Ibarz C., Miguel N., Ovelleiro J.L., Bactericidal effectiveness of O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂ on *Clostridium perfringens*. *Ozone-Sci. Eng.* 30 (2008) 431–438.
- [444] Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [445] Goslan E.H., Gurses F., Banks J., Parsons S.A., An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere* 65 (2006) 1113–1119.
- [446] Lee C., Sedlak D.L., A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 311 (2009) 1–6.
- [447] Świetlika J., Sikorska E., Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38 (2004) 3791–3799.
- [448] Świetlika J., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38 (2004) 547–558.
- [449] Buchanan W., Roddick F., Porter N., Drikas M., Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4647–4654.
- [450] Wang G-S., Hsieh S-T., Hong C-S., Destruction of humic acid in water by UV light – catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Res.* 34 (2000) 3882–3887.

CAPÍTULO II
Materiales de Partida y Métodos
Experimentales

II.1. MATERIALES DE PARTIDA

Para preparar de los catalizadores se utilizó, en todos los casos, la bentonita del Valle del Cauca, arcilla colombiana comercializada por la empresa Bentocol S.A., caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en trabajos previos [1-7]. La bentonita del Valle del Cauca proviene de la explotación más grande de este tipo de minerales en Colombia. En la actualidad, la empresa la comercializa principalmente en su forma sódica, obtenida mediante un proceso que realiza en sus propias instalaciones. Por su viscosidad, esta forma homoiónica del mineral se utiliza como lubricante en la formulación de lodos petrolíferos. Los análisis por difracción de rayos X han mostrado que este mineral se encuentra principalmente constituido por aluminosilicatos laminares (> 90 %) [3,4,7], acompañados por pequeñas cantidades de feldespato (< 5 %) y cuarzo (< 5 %) [1,2,6]. El estudio semi-cuantitativo de las fases arcillosas presentes en esta bentonita mostró un contenido relativo de esmectita dioctaédrica aluminica, es decir, de tipo montmorillonita, cercano al 60 %, 24 % de illita y 16 % de caolinita [4].

La mayoría de estudios previos se han llevado a cabo sobre la fracción del mineral con diámetro de partícula menor de 2 μm , obtenida a partir del producto comercial homoionizado con sodio [3,4,6,7], debido a que el producto comercial contiene agentes surfactantes añadidos para incrementar sus propiedades reológicas. La presencia de estos agentes surfactantes, cuya cantidad y naturaleza no son proporcionadas por la empresa, impide la sedimentación diferencial de las partículas del material a partir de suspensiones acuosas, evitando la eliminación del cuarzo y los feldespatos. Este hecho ha sido habitualmente ignorado, pero resulta evidente que las fracciones inferiores a 2 μm obtenidas no lo son en sentido estricto, al contener partículas de tamaño muy superior. Por ello, en este trabajo hemos llevado a cabo la sedimentación diferencial partiendo del mineral en su forma bruta, lo que ha permitido lograr una correcta separación de la fase arcillosa, como se observará más adelante en su caracterización. El procedimiento secuencial aplicado para este proceso consta de los siguientes pasos:

- (i) Suspensión de la bentonita en su forma bruta (malla 60 – ASTM) en agua destilada, a razón de 40 g/dm^3 .
- (ii) Adición a cada recipiente (de $1,5 \text{ dm}^3$ aproximadamente) de 3 gotas de una disolución de polifosfato de sodio al 5,0 % p/v.
- (iii) Agitación mecánica vigorosa de las suspensiones durante un periodo de 12 h.
- (iv) Reposo de los recipientes durante 8 h, seguido de extracción por sifón de los 10 cm superiores de suspensión, que contiene la fracción de partículas con tamaños menores de $2 \mu\text{m}$ (Ley de Stokes).
- (v) Recolección de todas las fracciones extraídas y adición de $5,0 \text{ dm}^3$ de HCl $2,0 \text{ mol/dm}^3$ por cada litro de suspensión, para facilitar la floculación del material suspendido.
- (vi) Separación del sólido arcilloso mediante centrifugación a 2.000 rpm.
- (vii) Secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

El material purificado obtenido según este proceso de extracción se denominará *BV* a lo largo de todo el presente estudio, y presenta la siguiente composición química (% en peso): $60,5 \text{ SiO}_2$; $24,7 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $10,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $0,05 \text{ MnO}$; $3,07 \text{ MgO}$; $0,64 \text{ CaO}$; $0,20 \text{ Na}_2\text{O}$; $0,58 \text{ K}_2\text{O}$. Su Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es de 89 meq/100 g . Ambas propiedades están expresadas en base seca (arcilla calcinada 2 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$). La CIC del material comercial homoionizado con sodio (*NaBV*), también sometido a purificación mediante sedimentación diferencial, es de 87 meq/100 g en base seca.

La superficie específica de este material, S_{BET} , es de $93 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo fundamentalmente superficie externa ($S_{\text{externa}} = 61 \text{ m}^2/\text{g}$), característica de una estructura de láminas cerradas con escaso acceso al interior del espaciado interlaminar de la arcilla, pero también con un componente poroso no despreciable ($V_{\mu\text{poro}} = 0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$; $V_{\text{poro total}} = 0,100 \text{ cm}^3/\text{g}$), atribuido a la disposición heterogénea de las láminas del aluminosilicato en diversas conformaciones espaciales (borde-cara, cara-cara, etc.),

así como a la presencia de pequeñas cantidades de agregados externos de óxidos de hierro. Una superficie específica menor se había encontrado antes para el mismo material en su forma homoiónica sódica sometida a sedimentación diferencial ($S_{\text{BET}} = 74 \text{ m}^2/\text{g}$), posiblemente debido a la mayor presencia de las fases no expansibles antes mencionadas [3].

Por otra parte, este material ha sido también caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) [4,7]. La RMN confirmó la sustitución isomórfica de Si por Al, en proporción indefinida, dentro de la capa tetraédrica del mineral, mientras que la RPE evidenció que una parte del Fe de este mineral ocupa posiciones de coordinación octaédrica dentro de las láminas de la arcilla y otra parte se encuentra en forma de agregados externos, posiblemente constituidos por óxidos (Fe_2O_3) u oxihidróxidos (FeOOH) de Fe^{3+} . Observaciones de este mineral por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) han confirmado la presencia de óxidos de hierro en su superficie externa [8]. Estas características hacen que exista gran incertidumbre en la asignación catiónica para el cálculo de la fórmula estructural de la arcilla BV tomando como referencia la celda unitaria.

II.2. MODIFICACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

La metodología empleada en la modificación de los materiales de partida y su evaluación catalítica se presentará en próximos apartados de manera detallada, independiente en cada uno de los capítulos dedicados a la presentación y discusión de los resultados obtenidos en este estudio (capítulos III a VI). Sin embargo, a continuación se expone el procedimiento general utilizado para su modificación por intercalación-pilarización, así como el procedimiento general empleado para la evaluación de los materiales resultantes como sólidos activos en la reacción de peroxidación catalítica en fase húmeda.

II.2.1. Procedimiento general de intercalación-pilarización de la arcilla

La preparación de las disoluciones oligoméricas mixtas comienza con la mezcla de las cantidades apropiadas de las disoluciones de los cloruros metálicos a emplear en cada caso (en general $0,2 \text{ mol/dm}^3$, excepto para la preparación en medio concentrado), en la relación necesaria para conseguir el valor de RAN deseado. En general, se utilizaron valores de RAN iguales o inferiores a 0,1 (10 % expresado en porcentaje). La disolución mixta resultante se hidrolizó mediante adición lenta de NaOH (en general, de concentración inferior o igual a $0,2 \text{ mol/dm}^3$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, en cantidad suficiente para satisfacer el valor de RH deseado (en general, mayor a 1,5 e inferior o igual a 2,5), con agitación vigorosa. La disolución oligomérica resultante se dejó envejecer durante un tiempo y a una temperatura dada (en general, 2 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, se agregó ésta lentamente y con agitación constante sobre una suspensión de la arcilla en agua/etanol (en general, en concentración inferior o igual a $5 \text{ g arcilla}/100 \text{ cm}^3$ suspensión, excepto para la preparación en medio concentrado), previamente preparada y agitada durante 24 h. La suspensión resultante se dejó en reposo durante una noche, se eliminó por sifón la disolución sobrenadante, se lavó mediante membrana de diálisis durante 4 días con agua bidestilada, se secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (material intercalado), y finalmente se calcinó a $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en atmósfera de aire (material pilareado). El material resultante se molió y tamizó hasta malla 60 (ASTM), es decir, hasta que la totalidad del mismo alcanzó tamaños de partícula con diámetros menores de $250 \text{ }\mu\text{m}$.

II.2.2. Procedimiento general para la evaluación catalítica de los materiales en la reacción PCFH

Las condiciones generales de operación empleadas en los ensayos catalíticos se recogen en la Tabla II.1, en función del sistema contaminante estudiado.

Tabla II.1. Condiciones generales de operación empleadas en los ensayos catalíticos de la reacción PCFH

Efluente	V _{trat.} ^(a) (cm ³)	[Cont.] ₀ ^(b) (mg/dm ³)	Carga de catalizador (g/dm ³)	Tipo de Catalizador	pH	V H ₂ O ₂ ad. ^(c) (cm ³)	[H ₂ O ₂] _{ad.} ^(d) (mol/dm ³)
Agua dopada con Naranja de Metilo (NM)	100	100	5,0	Al/Fe-PILC	3,7	8,0	0,15
				Al/Cu-PILC	5,5		
				Al/(Fe-Cu)- PILC	4,6		
				Mn-PILC	7,5		
				Al/Mn-PILC	7,5		
Agua superficial cruda (ASC)	450	40,14	0,5; 5,0	Al/Fe-PILC	3,7; 7,5	24,0	0,047
Lixiviado de vertedero municipal (LVM)	450	5.000 a 7.000	5,0; 20,0	Al/Fe-PILC	3,7	30,0	2,64; 4,68

^(a) Volumen de efluente tratado en cada ensayo catalítico. ^(b) Concentración de entrada del contaminante o grupo de contaminantes objetivo; corresponde a la DQO para los efluentes ASC y LVM. ^(c) Volumen total adicionado de la disolución de peróxido de hidrógeno. ^(d) Concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno adicionada.

El volumen de la muestra a tratar se colocó en un reactor semi-continuo de vidrio Pyrex® provisto con agitación magnética y burbujeo continuo de aire. Se adicionó el catalizador sólido en la cantidad deseada, dejando 15 minutos de contacto entre éste y la disolución, tiempo en que también se ajustó el pH de trabajo adicionando a conveniencia gotas de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio 0,1 mol/dm³. Finalizado este periodo de acondicionamiento, se inició la adición a caudal constante, en general durante 4 h, de un volumen dado (V H₂O₂ ad.) de una disolución de peróxido de hidrógeno recién preparada en una concentración previamente establecida ([H₂O₂]_{ad.}). Se emplearon concentraciones apropiadas para proveer una cantidad cercana a la estequiométrica teórica necesaria para la mineralización cuantitativa de la carga orgánica presente en cada afluente considerado.

II.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales intercalados se analizaron por difracción de rayos X en placa orientada y/o análisis térmicos. Los materiales pilareados fueron analizados mediante varias de las siguientes técnicas: composición química elemental por Fus-ICP-MS, capacidad de intercambio catiónico, difracción de rayos X en polvo, microscopía electrónica de barrido, reducción en temperatura programada y adsorción de nitrógeno. A continuación se resume brevemente el fundamento de cada una de estas técnicas y la forma en que contribuyeron a la caracterización de los sólidos preparados; el procedimiento experimental detallado y específicamente adoptado en cada aplicación se expone más adelante en el apartado correspondiente (Capítulos III a VI).

II.3.1. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) en polvo continúa siendo la técnica de referencia en la identificación de minerales arcillosos, aunque la aplicación de la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) también ha ganado terreno en este campo [9]. En numerosos trabajos de la bibliografía se ha hecho una descripción detallada del fundamento de la DRX, por ejemplo, cabe mencionar el trabajo de Will [10], pero entre los más relevantes para el análisis de minerales arcillosos se pueden destacar los trabajos de Brindley y Brown [11], Moore y Reynolds [12] y más recientemente Środoń [9]. En estos últimos trabajos se ha ponderado la gran utilidad de la DRX realizada sobre agregados orientados en los análisis estructural y semi-cuantitativo de este tipo de minerales.

El análisis de las muestras mediante DRX tiene varios propósitos en este trabajo. El primero de ellos es hacer una estimación de la pureza de la fase esmectita durante el proceso de extracción de la bentonita bruta, el segundo es el seguimiento de los efectos estructurales de la modificación por intercalación – pilarización sobre el espaciado basal del aluminosilicato, y el tercero es estimar mediante la medida de la

anchura de pico a su altura media de la señal d_{001} (*fwhm* por sus siglas en inglés) el grado de homogeneidad con la cual se distribuyen los oligocaciones, precursores de los pilares, en la región interlaminar de la arcilla durante los tratamientos aplicados.

El análisis por DRX en polvo de las fracciones extraídas durante el proceso de purificación permitió determinar que una vez realizados dos ciclos de extracción, se logró un nivel satisfactorio de eliminación de las fases contaminantes no laminares, principalmente el cuarzo. Por su parte, los materiales intercalados se analizaron mediante DRX de agregados orientados, preparados a partir de las correspondientes suspensiones de cada arcilla modificada, de las cuales se reservó una pequeña cantidad justo antes de ser sometidas al secado. Debido a su naturaleza laminar, es conocido que las partículas de los minerales arcillosos presentan una fuerte tendencia hacia la orientación espontánea, incrementando significativamente la intensidad de las señales $00l$ en comparación con las que se pueden observar a partir de preparaciones aleatoriamente orientadas [9]. En consecuencia, el análisis difractométrico de agregados orientados de los materiales modificados permitió una observación más clara del cambio en el espaciado basal experimentado por la arcilla de partida durante los tratamientos de intercalación. Por último, la comparación de los valores *fwhm* de la reflexión d_{001} obtenidos para cada serie de materiales modificados permitió hacer una estimación cuantitativa acerca de la homogeneidad de las especies intercalantes alojadas en el espacio interlaminar del mineral. Schoonheydt *et al.* [13] fueron, probablemente, los primeros autores en usar este valor como criterio de calidad de las arcillas pilareadas.

En general, los difractogramas de los materiales utilizados en este trabajo fueron obtenidos a partir de muestras en polvo (muestras naturales y pilareadas) o agregados orientados (muestras intercaladas) en un difractómetro Siemens D-500 operando a 40 kV y 30 mA, a una velocidad de barrido de 2 °/min, empleando radiación Cu K_{α} filtrada de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. En algunos casos se utilizó un equipo Rigaku-D-MAX-III/B, operando a 40 kV y 20 mA, con las mismas longitud de onda y velocidad de barrido.

II.3.2. Análisis químicos

El análisis químico elemental de los sólidos fue realizado por *Activation Laboratories Ltd.*, (Ancaster, Ontario, Canadá). Estos laboratorios realizan los análisis mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, previa fusión de las muestras. La composición se expresó en la forma de los respectivos óxidos representativos, con los siguientes límites de detección porcentuales entre paréntesis: SiO₂ (0,01), Al₂O₃ (0,01), Fe₂O₃ (0,01), MnO (0,001), MgO (0,01), CaO (0,01), Na₂O (0,01), K₂O (0,01), TiO₂ (0,001). Los valores experimentales fueron corregidos con la pérdida por humedad de las muestras, tomando como referencia la humedad de la arcilla BV, determinada experimentalmente mediante calentamiento a 110 °C hasta masa constante.

En el caso de los materiales modificados con Mn (Capítulo VI), se analizó el contenido de este metal y de Al por medio de la Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en un equipo Perkin Elmer 2380. Para ello, las muestras fueron sometidas previamente a un protocolo de digestión ácida secuencial con HNO₃ 68 % p/p, HF 40 % p/p y una disolución saturada de ácido bórico, para garantizar la total disolución de las mismas.

II.3.3. Capacidad de intercambio catiónico

Para determinar la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), las muestras (previamente secadas a 60 °C durante 12 h) fueron sometidas a intercambio iónico con una disolución 1 mol/dm³ de acetato amónico, en suspensiones con una relación muestra/disolución del 2 % p/v. El intercambio se desarrolló bajo condiciones de reflujo con agitación constante durante 12 h, tras lo cual se renovó la disolución de acetato amónico y se agitó durante 12 h más a temperatura ambiente. Transcurridas 24 h de tratamiento, el sólido se separó de la disolución por centrifugación, para ser lavado a continuación cuatro veces con agua destilada por el mismo método. La forma amónica de las muestras se secó a 60 °C durante 12 h, y la cantidad de iones amonio fue

determinada mediante análisis micro-Kjeldahl, en el que el amoníaco generado fue arrastrado con vapor de agua durante 40 minutos, siendo recogido en una disolución de ácido bórico al 4 % p/v y retrovaloración potenciométrica con una disolución 0,01 mol/dm³ de H₂SO₄. Los resultados presentados son el promedio de la medida de tres réplicas por muestra, con una desviación estándar de ± 1 meq/100 g de sólido.

II.3.4. Análisis térmicos

Los análisis térmicos se basan en el seguimiento de una o más propiedades físicas de la muestra mientras se aplica a esta un calentamiento controlado. En el Análisis Termo-Gravimétrico (ATG), la propiedad de interés es la variación, generalmente pérdida, de masa de la muestra con el cambio de temperatura, mientras en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se identifican los eventos térmicos (exotérmicos o endotérmicos) de la muestra, comparando la energía necesaria para mantener la muestra a igual temperatura que la de un material de referencia presente en la misma cámara de análisis, material que debe ser inerte en el intervalo de temperaturas bajo estudio.

En este trabajo se analizaron los materiales intercalados mediante Análisis Térmico Simultáneo (ATS), es decir, ATG y DSC realizados de forma simultánea sobre la misma muestra, utilizando un equipo SDT Q600 TA entre temperatura ambiente y 1.000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera oxidante (caudal de 20 cm³ de O₂/min). Se utilizaron en todos los casos volúmenes parecidos de muestra, variando su masa entre 20 y 40 mg, según la densidad de cada sólido. Los portamuestras utilizados fueron crisoles de alúmina.

Los análisis térmicos permiten obtener mayor información sobre los sólidos intercalados que sobre los sólidos pilareados, al no haber sido los primeros todavía sometidos a la etapa de calcinación necesaria para la obtención de estos últimos. Las arcillas fueron de los primeros sólidos complejos analizados por métodos térmicos, encontrando distintos tipos de agua a diversas temperaturas [14]. A temperaturas

inferiores o cercanas a 100 °C se logra la desorción completa del agua fisisorbida sobre la superficie, mientras que la eliminación de la denominada agua estructural, proveniente de la condensación de grupos hidroxilo unidos a las láminas, se produce en un intervalo mucho más amplio de temperaturas, típicamente entre 400 y 700 °C para caolinitas y esmectitas dioctaédricas [15]. En el caso de las arcillas modificadas con *clusters* tipo MnS, los análisis térmicos permitieron obtener información relevante acerca de la composición y modo de estabilización de los mismos, una vez generados *in-situ* en la interlámina del aluminosilicato.

II.3.5. Adsorción de N₂ a - 196 °C

El análisis textural es fundamental en la caracterización de materiales susceptibles de ser aplicados como catalizadores. La respuesta frente a una reacción química de un catalizador heterogéneo depende de la superficie específica, así como de la porosidad [16]. La determinación de la isoterma de adsorción de nitrógeno es el método más usado para este propósito.

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron a partir de la adsorción de N₂ a -196 °C en un amplio rango de presiones relativas, obtenidas en un analizador Micromeritics Gemini 2375 sobre muestras de 100 a 150 mg previamente desgasificadas a 300 °C durante 12 h. Las superficies específicas se calcularon empleando el método BET multipunto, las superficies externas y los volúmenes de microporos mediante el método de la *curva t*, mientras que el volumen total de poros fue determinado a partir del nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0,95 [17].

II.3.6. Reducción a temperatura programada con H₂

En la Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (H₂-RTP), se hace pasar a través de un catalizador sólido que contenga especies reducibles una corriente de un gas inerte, generalmente Ar, con un contenido determinado de H₂, generalmente del 5 %, mientras se calienta la muestra mediante de manera controlada [16,18]. La

concentración de hidrógeno en la corriente de salida se puede seguir mediante un Detector de Conductividad Térmica (DCT). Así, esta técnica permite obtener el perfil de reducción de las especies presentes en el sólido en función del tiempo o de la temperatura de tratamiento. La cantidad total de H₂ consumido determina la cantidad de equivalentes reducibles en el catalizador, cuyo análisis proporciona información acerca del mecanismo de reducción, los estados de oxidación de las especies reducibles, e incluso de los parámetros cinéticos asociados a este proceso. La integración del área de los picos de consumo de hidrógeno obtenidos en el diagrama RTP permite igualmente determinar la cantidad del agente reductor consumido en cada uno de los efectos térmicos detectados. La relación de estas cantidades con los contenidos de los elementos reducibles previamente determinados por análisis químico puede proporcionar una valiosa información sobre la forma química en la que estas especies se encuentran en el catalizador.

Esta técnica permite estudiar sistemas reducibles altamente dispersos y diluidos, cuyas características suelen estar más allá de los límites de detección de la mayoría de las técnicas de análisis estructural de catalizadores, como la DRX [18]. Por otro lado, en muchos sistemas suele ocurrir el solapamiento de las señales de reducción de varias especies, obligando al uso de métodos de deconvolución de picos y haciendo menos fiable la determinación de parámetros cinéticos de reducción. Recientemente se ha propuesto el uso de gradientes térmicos no lineales (rampas dinámicas) para aumentar la resolución de las señales RTP [19].

En el presente estudio se determinaron los perfiles de H₂-RTP de sólidos seleccionados (Capítulo III), en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900. Se analizaron alrededor de 40 mg de cada muestra mediante calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo un caudal de 60 cm³/min de una mezcla H₂/Ar, con un contenido de H₂ del 5 %. El consumo de hidrógeno se midió con un DCT, empleando CuO como estándar externo de calibración.

II.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X

Esta técnica es muy útil para observar directamente la morfología y tamaño de las partículas constituyentes de un catalizador sólido. En el caso de catalizadores basados en arcillas, permite hacer una discriminación cualitativa de las fases presentes en muestras complejas, como suelen ser las de origen natural. Por otra parte, si se encuentra dotado de un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), el equipo MEB ofrece, además, la posibilidad de llevar a cabo el análisis elemental puntual *in-situ*, localizado en zonas de interés de la muestra.

Los análisis por MEB-EDX de muestras seleccionadas en este estudio (Capítulos III y VI), se llevaron a cabo en el Servicio General de Microscopía Electrónica de la Universidad de Salamanca, en un equipo DSM940 Zeiss operado a 15 kV. Las muestras fueron previamente metalizadas por recubrimiento con una fina capa de Au en un sistema Bio-Rad ES 100 SEN, con el fin de incrementar la conductividad eléctrica de la superficie y la resolución de las micrografías obtenidas.

II.3.8. Especiación de oligocaciones de Al con el reactivo Ferrón

Uno de los propósitos inmediatos en el desarrollo de las arcillas pilareadas, que puede incrementar sensiblemente su aplicabilidad en procesos a gran escala, es la implementación de un método de preparación que pueda operar en medio concentrado, preservando las propiedades fisicoquímicas y catalíticas características de los materiales obtenidos en medio diluido. En los últimos años se han explorado diversas estrategias encaminadas a facilitar la obtención de PILCs a partir de suspensiones concentradas de arcilla, como el uso de microondas y ultrasonidos [20-23], mientras otros estudios, aunque en el ámbito de aplicaciones diferentes, se han centrado en la preparación de precursores oligoméricos concentrados del tipo cloruro de poli-aluminio (PACl) [24-26].

Para que el proceso de pilarización con sistemas basados en aluminio se lleve a cabo de forma exitosa es fundamental garantizar que, al final de la etapa de hidrólisis, una alta proporción del aluminio se encuentre formando policationes tipo Keggin Al_{13}^{7+} , capaces de expandir el aluminosilicato al intercalarse en su interlámina, pero que al mismo tiempo sean suficientemente ligeros y estables para permanecer disueltos en el medio líquido durante el proceso, sin derivar a especies precipitadas. Por esto, en la preparación de disoluciones concentradas mixtas de Al/Fe del tipo cloruro de poli-aluminio-hierro (PAIFeCl) que fueron utilizadas como precursores oligoméricos de intercalación (Capítulo IV), se hizo un seguimiento de la distribución de las especies mixtas generadas en disolución mediante su resolución cinética con el reactivo Ferrón (ácido 7-yodo, 8-hidroxiquinoleína, 5-sulfónico). Este reactivo forma complejos cromóforos a una velocidad variable con las especies que pueden formarse en el medio, en función de su grado de condensación e hidrólisis, con una longitud de onda de máxima absorción de 366 nm. Aunque la técnica habitual para estudiar la especiación de disoluciones parcialmente hidrolizadas basadas en Al ha sido la RMN de ^{27}Al [27], se ha demostrado que la determinación por el método Ferrón, bajo condiciones apropiadas, ofrece resultados comparables e igualmente satisfactorios, con un equipamiento mucho más sencillo (Espectroscopía de Absorción UV-Vis) [28].

En el presente estudio, la distribución de especies oligoméricas mixtas Al/Fe formadas en medio concentrado se determinó de acuerdo al procedimiento simplificado propuesto por Feng *et al.* [29]. La primera etapa es la preparación de los tres reactivos de trabajo: disolución al 2,0 % del reactivo Ferrón (A), acetato de sodio al 20 % (B) y disolución de HCl concentrado en agua en relación 1:9 (C). Cada uno de estos reactivos se filtró con una membrana de 0,45 μm para eliminar cualquier posible presencia de partículas en suspensión. A continuación, se preparó el reactivo Ferrón para las medidas, mezclando los reactivos A, B y C en relación volumétrica 2,5:2,0:1,0 (B y C primero, y por último A sobre estos dos), almacenando a 4 °C para su posterior uso.

La curva de calibración se construyó utilizando disoluciones preparadas por dilución de una disolución patrón de nitrato de $(\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x)^{7+}$. A su vez, esta última se

preparó a partir del método convencional de hidrólisis en medio diluido ($[Al+Fe]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; RAN de Fe = 2,0 %; RH = 2,4), y se purificó por precipitación con sulfato de sodio $0,1 \text{ mol/dm}^3$ en exceso, seguida de regeneración del nitrato por tratamiento con $Ba(NO_3)_2$ $0,1 \text{ mol/dm}^3$ [30,31]. Aunque la presencia de Fe^{3+} en la disolución puede afectar a los resultados de especiación obtenidos por el método Ferrón, en este trabajo se empleó el método simplificado, es decir, sin adición de hidroxilamina y orto-fenantrolina como agentes quelatantes del Fe, por dos razones: (i) se ha evidenciado recientemente que en la determinación con el reactivo simplificado, la interferencia por la presencia del ión férrico es insignificante para $[Fe]/[Al] \leq 0,05$, condición que se cumple sobradamente en nuestro caso considerando que se usó un valor de RAN de Fe de sólo el 2,0 % (Capítulo IV), y (ii) porque se ha demostrado que la presencia de los dos agentes quelatantes disminuye sustancialmente la estabilidad del reactivo Ferrón empleado para las lecturas [29].

De acuerdo con todo lo anterior, la fracción monomérica de los metales en las disoluciones, $(Al-Fe)_a$, se calculó a partir de las medidas de absorbancia realizadas 1,0 minutos después de la adición del reactivo Ferrón. La fracción oligomérica de interés como agente intercalante, $(Al-Fe)_b$, con las medidas realizadas a los 120 minutos de reacción. Por último, la fracción de polímeros altamente condensados y especies coloidales, $(Al-Fe)_c$, se determinó por diferencia entre el contenido total medido por EAA y la cantidad contenida en las otras dos fracciones.

II.4. SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN LOS EFLUENTES ACUOSOS

Se emplearon varios métodos de seguimiento de la reacción PCFH en cada aplicación particular. Así, para los ensayos catalíticos en los que se utilizó NM como molécula orgánica tóxica modelo (Capítulos III y VI), se hizo un seguimiento del perfil de degradación del contaminante mediante espectrofotometría UV-Vis aprovechando la naturaleza coloreada del mismo. En el caso de la eliminación de Materia Orgánica

Natural (MON) en el tratamiento de ASC para la producción de agua potable (Capítulo IV), las respuestas se consignaron en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y del color verdadero, como parámetros de calidad establecidos en la reglamentación local para este tipo de efluentes. Por último, en los ensayos catalíticos cuyo sistema contaminante objeto de estudio fue el LVM (Capítulo V), se evaluó la eficacia del tratamiento por medio de la DQO y de la Demanda Bioquímica de Oxígeno al quinto día (DBO₅). A continuación se expone una breve descripción de estas metodologías analíticas.

II.4.1. Seguimiento del naranja de metilo por espectrofotometría visible

Como se ha explicado anteriormente, gran parte de la bibliografía publicada sobre los POAs se ha centrado, para facilitar el análisis de los datos experimentales recabados, en el tratamiento de moléculas orgánicas modelo que cumplan de manera simultánea con varias características generales: *(i)* alta toxicidad incluso a bajas concentraciones, *(ii)* solubilidad en agua lo suficientemente significativa para alcanzar estas concentraciones, y *(iii)* ser representativas dentro del amplio conjunto de moléculas orgánicas biorefractarias usualmente presentes en las aguas residuales industriales y urbanas. Aunque el fenol ha sido quizá la molécula modelo más ampliamente estudiada hasta el momento [32-36], en los últimos años se han adoptado cada vez con mayor frecuencia otro tipo de sustancias de interés para estas aplicaciones, tales como los colorantes azoicos [37-45], fenoles clorados, interruptores endocrinos, agentes farmacéuticos y otros xenobióticos [46-49].

El Naranja de Metilo (NM) (ver estructura en Tabla I.3), 4-(4-dimetilaminofenilazo) bencenosulfonato de sodio (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S), M = 327,33 g/mol, es una excelente molécula tóxica modelo alternativa al fenol en el estudio de POAs, debido a que permite un seguimiento fácil y preciso de su concentración por espectroscopía visible ($\lambda_{\text{max.}}$ = 460 – 510 nm, dependiente del pH de trabajo), sin requerir ningún tipo de pre-tratamiento de las muestras. Estudios precedentes sobre

POAs aplicados al tratamiento de colorantes azoicos análogos al NM han mostrado que no hay subproductos de oxidación que absorban en la misma región del espectro e interfieran en las mediciones [50-52]. Aunque son escasos los estudios llevados a cabo para elucidar la ruta oxidativa que experimenta NM bajo las condiciones de trabajo de diversos POAs (ver sección I.7), de acuerdo a Devi *et al.* [52] la foto-degradación UV del NM en presencia de un catalizador ferroso y H₂O₂ procede mediante la ruptura del enlace azo N=N, responsable de la naturaleza cromófora de esta sustancia, con la formación de intermediarios del tipo aminas aromáticas y alifáticas, fenol, benceno y, por último, los bien estudiados subproductos del fenol [53].

De acuerdo a lo anterior, los experimentos catalíticos de los Capítulos III y VI se llevaron a cabo partiendo de una disolución de NM de 100 mg/dm³, a varios valores de pH de trabajo según el tipo de catalizador (ver Tabla II.1). La longitud de onda empleada para seguir la concentración de la molécula contaminante se mantuvo fija e igual a 486 nm, debido a la pequeña diferencia en la λ_{\max} observada en experimentos previos para el intervalo de pH considerado. La curva de calibración se realizó en el intervalo de 0 y 10 mg NM/dm³, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9995$ y un límite de detección de 0,025 mg NM/dm³. Todas las muestras fueron diluidas antes de realizar las medidas en un factor 1:10, con el fin de que su concentración se encontrara dentro del intervalo de calibrado lineal para el contaminante.

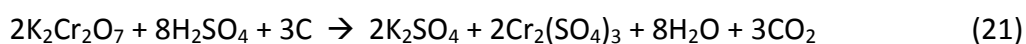
II.4.2. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

La evolución de la carga orgánica en el tratamiento PCFH tanto del ASC como del LVM se hizo mediante la determinación de la DQO. Para ello se analizaron las muestras de acuerdo al método estándar 5220 D de la APHA-AWWA-WEF¹ [54], a través de la determinación colorimétrica a reflujó cerrado. La DQO mide la cantidad de oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en una muestra por la acción de

¹ (APHA-AWWA-WEF) American Public Health Association – American Water Works Association – Water Environment Federation.

un agente fuertemente oxidante en medio ácido, y se expresa en miligramos de oxígeno por litro ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$). A continuación se expone, de manera resumida, el principio de este método.

La mayoría de los compuestos orgánicos se oxidan en presencia de una mezcla de ácidos sulfúrico y crómico bajo condiciones de ebullición. Así, la muestra se somete a reflujo durante 2 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en una disolución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), lo que lleva al mismo tiempo a un cambio en el estado de oxidación del Cr de (VI) a (III), como se observa en la ecuación (21).



Ambas especies son coloreadas y, por tanto, absorben en la región visible del espectro. El ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorbe fuertemente en la región de los 400 nm, donde la absorción del ion Cr^{3+} es mucho menor. Este último absorbe en la región de los 600 nm, donde el dicromato presenta una absorción prácticamente despreciable. Para muestras con valores de DQO entre 100 y $900\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ se determina el incremento en la concentración de Cr^{3+} a 600 nm, pero para muestras con contenidos inferiores a ese intervalo se mide la disminución en la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a una longitud de onda cercana a los 420 nm.

En ese contexto, la calibración para el análisis de las muestras derivadas del LVM se llevó a cabo determinando la absorbancia a 600 nm de disoluciones patrón de 0 a $200\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ preparadas a partir de una disolución estándar de ftalato ácido de potasio con $425\text{ mg}/\text{dm}^3$, equivalente a $500\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ teóricos de DQO. Para este grupo de mediciones se obtuvo un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9989$ y un límite de detección de $7,3\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Para el análisis de las muestras de ASC se obtuvo la curva de calibración a partir de disoluciones patrón de ftalato ácido de potasio entre 0 y $100\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ a la longitud de onda de máxima absorbancia obtenida experimentalmente (444 nm). Como

se ha indicado, la formación de Cr^{3+} conlleva necesariamente un pequeño incremento en la absorbancia a esta longitud de onda, pero este efecto resulta compensado con la calibración. Con estas condiciones de medida se logró incrementar la sensibilidad del método a bajas concentraciones, lo cual es de importancia para el presente estudio, obteniendo un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9991$ y un límite de detección de $0,5 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Las mediciones de DQO presentan interferencias por cualquier exceso de peróxido de hidrógeno que permanezca libre en las muestras. Por esa razón, todas las muestras analizadas por este método fueron, una vez tomadas del recipiente de la reacción PCFH, rápidamente microfiltradas en membrana de $0,45 \mu\text{m}$ para eliminar partículas suspendidas del catalizador, puestas en contacto con $\text{MnO}_2 (s)$ (aprox. $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$) durante 15 minutos con agitación para descomponer el peróxido remanente en agua y O_2 y, por último, nuevamente filtradas para ser diluidas en el factor apropiado (LVM) o directamente analizadas (ASC). El procedimiento experimental de mezcla, digestión y medida de las muestras se desarrolló en ampollas de $16 \times 100 \text{ mm}$ de forma idéntica a lo indicado en el método estándar con las salvedades antes mencionadas, con un volumen total de trabajo de $7,5 \text{ cm}^3$ por cada muestra.

II.4.3. Determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno

El Índice de Biodegradabilidad (IB, = DBO/DQO) es un parámetro de calidad fundamental en la caracterización de LVMs. Por ello, la evolución de la reacción PCFH sobre este efluente contaminante también se hizo mediante la medida de la DBO_5 , realizada de acuerdo al método estándar 5210 B de la APHA-AWWA-WEF [54]. Las determinaciones se llevaron a cabo sobre el efluente antes de iniciar el tratamiento (tiempo cero) y terminado el mismo ($t = 4 \text{ h}$ de reacción). La DBO es una determinación empírica en la cual se emplea un procedimiento estandarizado para establecer la demanda relativa de oxígeno de aguas residuales, efluentes y todo tipo de aguas contaminadas. Se aplica normalmente para determinar la carga contaminante en

plantas de tratamiento y para evaluar la eficiencia de eliminación de la DBO en estos sistemas. El ensayo mide la cantidad de oxígeno molecular utilizada para la degradación bioquímica de material orgánico (carbonáceo), durante un período específico de incubación, en nuestro caso, cinco días. El consumo debido a la oxidación de formas reducidas de nitrógeno que se encuentren en el efluente, como, por ejemplo, amoníaco y nitritos, también podrían contabilizarse en el resultado final. No se empleó ningún agente inhibidor.

El procedimiento para realizar las medidas experimentales se aplicó de manera idéntica al método estándar antes mencionado, empleando botellas de incubación Winkler de 300 cm³. Teniendo en cuenta que el tratamiento PCFH puede tener efectos desinfectantes eliminando los microorganismos originalmente presentes en el LVM, se verificó que la siembra de las muestras con una suspensión de agua residual urbana al 10 % garantizaba las condiciones necesarias para llevar a cabo satisfactoriamente los ensayos, esto es: (i) proveer una DBO₅ dentro del rango de 198 ± 30,5 mg O₂/dm³ para la disolución de control glucosa - ácido glutámico, y (ii) producir un gasto de aproximadamente el 50 % del Oxígeno Disuelto (OD) en la disolución inicial de la muestra, pero siempre con OD residual por encima de 1,0 mg/dm³. En la totalidad de las determinaciones, llevadas a cabo todas por duplicado, se obtuvo un promedio de los coeficientes de variación del 4,05 %, con valores máximo y mínimo de 10,9 y 1,39 %.

II.4.4. Determinación del color verdadero

Para los operadores de las plantas de tratamiento, un parámetro de control de calidad muy importante en la producción de agua potable es el color aparente o verdadero del efluente tratado. Por esta razón una de las variables de respuesta registradas en el tratamiento PCFH de ASC para la eliminación de MON (Capítulo IV), fue el color. Está bien documentado que existe una relación entre la concentración de sustancias húmicas y el color desarrollado por las aguas naturales superficiales [55,56]. Cuando el color se mide directamente sobre las muestras sin filtrar se habla de *color*

aparente. En nuestro caso, considerando que la toma de las muestras para análisis durante los ensayos catalíticos necesariamente tenía que involucrar una etapa de filtración para eliminar partículas del catalizador suspendidas, y que esta filtración se llevó a cabo con membranas de 0,45 μm de poro, se habla de *color verdadero*.

De acuerdo con lo anterior, se determinó el color verdadero de las muestras por medio del método estándar 2120 C de la APHA-AWWA-WEF [54], *determinación espectrofotométrica por el método de una sola longitud de onda*. En este método, el color se determina espectrofotométricamente a una longitud de onda entre 450 y 465 nm, a partir de disoluciones de platino-cobalto como estándares. Esto se debe a que tanto el color verdadero de muestras reales como el de los estándares sigue la ley de Lambert-Beer. Aunque el pH es una variable importante a considerar en este tipo de determinaciones, el método establece que no es necesario llevar a cabo ningún tipo de corrección, siempre y cuando las muestras presenten valores de pH dentro del intervalo de 4,0 a 10,0.

Para el análisis de las muestras en este trabajo, se preparó una curva de calibración en el intervalo de 0 a 100 unidades platino-cobalto (UPC) a partir de una disolución patrón de 500 UPC (500 mg/dm^3 de Pt a partir de hexacloroplatinato de potasio y 250 mg/dm^3 de Co a partir de cloruro de cobalto (II) hexahidratado, disueltos en ácido clorhídrico). Se adoptó una longitud de onda analítica de 455 nm. El método presentó un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9999$, un intervalo lineal operativo de 3,0 a 100,0 UPC, y un límite de detección de 0,4 UPC.

II.5. ESTIMACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Un parámetro muy importante para evaluar la verdadera utilidad de los materiales preparados como sólidos activos en las aplicaciones objeto de estudio, además de la respuesta catalítica, es la estabilidad de los mismos frente a la lixiviación química del metal o metales activos involucrados. Este parámetro proporciona además una valiosa información acerca de la importancia relativa que puede llegar a tener la

activación en fase homogénea, por parte de los metales activos disueltos en el medio de reacción, sobre las respuestas obtenidas. Igual de relevante para este fin resulta la medida del comportamiento de los catalizadores a lo largo de varios ensayos catalíticos, ya que permite estimar la susceptibilidad de los mismos a la desactivación o bloqueo de la superficie porosa por adsorción irreversible de los contaminantes o sus productos intermedios de oxidación. En este contexto, se hicieron ensayos de reutilización de los catalizadores en los respectivos efluentes de interés. En el caso de la eliminación de la MON presente en ASC para la producción de agua potable, en lugar de ensayos catalíticos consecutivos se llevó a cabo un *ensayo de máxima productividad*, en las condiciones sugeridas recientemente por Navalon *et al.* [57], como se explica más adelante.

II.5.1. Seguimiento de la concentración de los metales activos lixiviados

La concentración de los metales activos involucrados en cada sistema catalítico (ver Tabla II.1) se determinó en los correspondientes efluentes de reacción por EAA. Las características analíticas de determinación para cada metal se relacionan en la Tabla II.2.

Tabla II.2. Características analíticas de la determinación por EAA de Fe, Cu y Mn en los efluentes de la reacción PCFH

Metal activo	λ analítica (nm)	Intervalo lineal operativo (mg/dm ³)	Coefficiente de correlación (R ²)	Límite de detección (mg/dm ³)
Fe	248,3	0,3 – 5,0	0,9989	0,002
Cu	324,8	0,2 – 4,0	0,9995	0,001
Mn	279,4	0,1 – 3,0	0,9999	0,001

II.5.2. Ensayo de máxima productividad en presencia de sustancias húmicas

Como se ha comentado, la reutilización de los catalizadores en sucesivos ensayos catalíticos se ha utilizado para evaluar la estabilidad que pueden llegar a presentar en las condiciones de reacción de aplicaciones específicas [58-60]. No obstante, Navalon *et al.* [57] han argumentado recientemente que la reutilización en estas condiciones no es un buen criterio de estabilidad, ya que depende seriamente de la razón sustrato:catalizador. Así, de usarse un gran exceso de catalizador respecto a la carga de sustrato a tratar, siempre va a ser posible operar con el material a lo largo de muchos ensayos catalíticos consecutivos, sin obtener con ello información significativa sobre la verdadera sensibilidad del mismo a la desactivación ante el uso prolongado. Por lo tanto, estos autores sugieren que un experimento más largo, bajo una elevada razón sustrato:catalizador, permitiría obtener una información mucho más realista sobre la verdadera estabilidad del sólido activo en las condiciones de operación de la reacción de interés, al que han llamado *ensayo de máxima productividad*.

A partir de estas observaciones, se decidió evaluar la estabilidad del mejor catalizador obtenido en el apartado correspondiente al tratamiento de ASC para la producción de agua potable (Capítulo IV), diseñando un experimento específico de *ensayo de máxima productividad*. Este ensayo se llevó a cabo en presencia de agua dopada con una alta concentración de sustancias húmicas (DQO = 1.185 mg O₂/dm³), estabilizada previamente a un valor de pH muy cercano al que ordinariamente exhibe el ASC objeto de estudio (7,5), suponiendo una razón sustrato:catalizador unas 30 veces superior a la empleada en los ensayos precedentes. El seguimiento se realizó durante 24 h de reacción, frente a las 4 h registradas en el resto de ensayos.

II.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Corredor Y., Pinzón J.A., Obtención de arcillas organofílicas. *Rev. Colomb. Quím.* 23 (1994) 33–44.
- [2] Pinzón J.A., Requena-Balmaseda J., Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 35 (1996) 337–344.
- [3] Galeano L.A., Moreno S., Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida. *Rev. Colomb. Quím.* 31 (2002) 57–69.
- [4] Galeano L.A., Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de Magister en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia, (2003).
- [5] Pinzón J.A., Viscosidad de suspensiones de una bentonita en estado natural y organofílica. *Rev. Colomb. Quím.* 35 (2006) 225–232.
- [6] Pinzón J.A., Relación estructura molecular-viscosidad de suspensiones de bentonitas organofílicas. *Rev. Colomb. Quím.* 35 (2006) 29–40.
- [7] Carriazo J., Molina R., Moreno S., Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Rev. Colomb. Quím.* 36 (2007) 213–225.
- [8] Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal. A-Gen.* 317 (2007) 120–128.
- [9] Środoń J., Identification and quantitative analysis of clay minerals. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). *Developments in Clay Science*, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [10] Will G., *Powder Diffraction*. Springer-Verlag. Berlín – Heidelberg, 2006.
- [11] Brindley G.W., Brown G. (Eds.), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society. London, (1980).
- [12] Moore D.M., Reynolds R.C. Jr., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd. ed. Oxford University Press. New York, (1997).

- [13] Schoonheydt R.A., Van den Eynde J., Tubbax H., Leeman H., Stuyckens M., Lenotte I., Stone W.E.E., The Al pillaring of clays. Part I. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. *Clay Clay Miner.* 41 (1993) 598–607.
- [14] Rouquerol F., Rouquerol J., Llewellyn P.L., Thermal analysis. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). *Developments in Clay Science*, Vol 1. Elsevier Ltd. Amsterdam, (2006).
- [15] Mackenzie R.C., Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. En: *Differential Thermal Analysis*. Mackenzie R.C., (Ed.) Vol. 1. Academic Press. London, (1973).
- [16] Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*. Wiley-VCH. Weinheim, (2009).
- [17] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd. Ed. Academic Press Inc. London, (1982).
- [18] Robertson S.D., McNicol B.D., de Baas J.H., Kloet S.C., Jenkins J.W., Determination of reducibility and identification of alloying in Copper-Nickel-on-Silica catalysts by Temperature-Programmed Reduction. *J. Catal.* 37 (1975) 424–431.
- [19] Heidebrecht P., Sundmacher K., Biegler L.T., Optimal design of non-linear Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments. En: *Proceedings of the 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE19*. Jeżowski J. and Thullie J., (Eds.). Elsevier, (2009) 609–613.
- [20] Olaya A., Moreno S., Molina R., Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *Appl. Catal. A-Gen.* 370 (2009) 7–15.
- [21] Olaya A., Blanco G., Bernal S., Moreno S., Molina R., Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. *Appl. Catal. B-Environ.* 93 (2009) 56–65.
- [22] Sanabria N.R., Centeno M.A., Molina R., Moreno S., Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Appl. Catal. A-Gen.* 356 (2009) 243–249.
- [23] Sanabria N.R., Molina R., Moreno S., Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al-Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. *Catal. Lett.* 130 (2009) 664–671.

- [24] Wang D., Sun W., Xu Y., Tang H., Gregory J., Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloid Surf. A* 243 (2004) 1–10.
- [25] Chen Z., Luan Z., Jia Z., Li X., Study on the hydrolysis/precipitation behavior of Keggin Al₁₃ and Al₃₀. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2831–2840.
- [26] Chen Z., Luan Z., Jia Z., Li X., On the acid–base stability of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ polymers in polyaluminum coagulants. *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3098–3111.
- [27] Feng C., Tang H., Wang D., Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ²⁷Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. *Colloid Surf. A* 305 (2007) 76–82.
- [28] Parker D.R., Bertsch P.M., Identification and Quantification of the “Al₁₃” tridecameric polycation using Ferron. *Env. Sci. Technol.* 26 (1992) 908–914.
- [29] Feng C., Shi S., Wang D., Li G., Tang H., Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. *Colloid Surf. A* 287 (2006) 203–211.
- [30] Xu Y., Wang D., Liu H., Yiqiang L., Tang H., Optimization of the separation and purification of Al₁₃. *Colloid Surf. A* 231 (2003) 1–9.
- [31] Furrer G., Ludwig C., Schindler P.W., On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer. *J. Colloid Interf. Sci.* 149 (1992) 56–67.
- [32] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311–330.
- [33] Sun S., Wang W., Xu J., Wang L., Zhang Z., Highly efficient photocatalytic oxidation of phenol over ordered mesoporous Bi₂WO₆. *Appl. Catal. B-Environ.* 106 (2011) 559–564.
- [34] Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261 (2010) 3–18.
- [35] Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J-M., Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B-Environ.* 44 (2003) 1–8.

- [36] Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H., Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 27 (2000) L225–L230.
- [37] Cao M., Lin J., Lü J., You Y., Liu T., Cao R., Development of a polyoxometallate-based photocatalyst assembled with cucurbit[6]uril via hydrogen bonds for azo dyes degradation. *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 948–951.
- [38] Liu R.H., Sheng G.P., Sun M., Zang G.L., Li W.W., Tong Z.H., Dong F., Hon-Wah Lam M., Yu H.Q., Enhanced reductive degradation of methyl orange in a microbial fuel cell through cathode modification with redox mediators. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89 (2011) 201–208.
- [39] Nguyen T.D., Phan N.H., Do M.H., Ngo K.T., Magnetic Fe₂MO₄ (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 653–661.
- [40] Panda N., Sahoo H., Mohapatra S., Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 359–365.
- [41] Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003.
- [42] Janus M., Choina J., Morawski A.W. Azo dyes decomposition on new nitrogen-modified anatase TiO₂ with high adsorptivity. *J. Hazard. Mater.* 16 (2009) 1–5.
- [43] Franciscon E., Zille A., Dias-Guimaro F., Ragagnin de Menezes C., Durrant L.R., Cavaco P.A., Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. *Int. Biodeter. Biodegr.* 63 (2009) 280–288.
- [44] Ramírez J-H., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M., Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284–294.
- [45] Janus M., Morawski A.W., New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.* 75 (2007) 118–123.
- [46] Klammerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A., Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catal. Today* 161 (2011) 241–246.

- [47] Bernabeu A., Vercher R.F., Santos-Juanes L., Simón P.J., Lardín C., Martínez M.A., Vicente J.A., González R., Llosá C., Arques A., Amat A.M., Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catal. Today* 161 (2011) 235–240.
- [48] Chen J., Liu X., Li G., Nie X., An T., Zhang S., Zhao H., Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water. *Catal. Today* 161 (2011) 364–369.
- [49] Du Y., Zhou M., Lei L., Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system. *Water Res.* 41 (2007) 1121–1133.
- [50] Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M., Mata G., Vicente M.A., Rojas-Cervantes M.L., López-Peinado A.J., Martín-Aranda R.M., Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 44–56.
- [51] Fernández J., Kiwi J., Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D., Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *J. Photochem. Photobiol. A* 151 (2002) 213–219.
- [52] Gomathi Devi L., Girish Kumar S., Mohan Reddy K., Munikrishnappa C., Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zerovalent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 16 (2009) 459–467.
- [53] Devlin H.R., Harris I.J., Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 23 (1984) 387–392.
- [54] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. ed., American Public Health Association. Washington DC, (2005). Methods 2120 C; 5210 B; and 5220 D.
- [55] Lamsal R., Walsh M.E., Gagnon G.A., Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Res.* 45 (2011) 3263–3269.
- [56] Bennet L.E., Drikas M., The evaluation of colour in natural waters. *Water Res.* 27 (1993) 1209–1218.
- [57] Navalon S., Alvaro M., García H., Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B-Environ.* 99 (2010) 1–26.

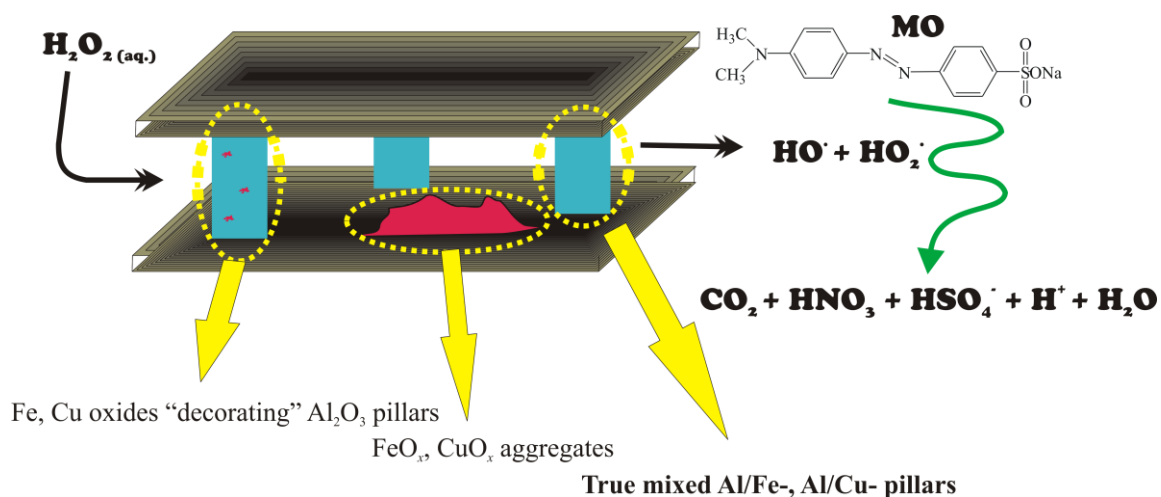
[58] Soria-Sánchez M., Maroto-Valiente A., Álvarez-Rodríguez J., Muñoz-Andrés V., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 101–109.

[59] Prihod'ko R., Stolyarova I., Gündüz G., Taran O., Yashnik S., Parmon V., Goncharuk V., Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 201–210.

[60] Rocha R.P., Sousa J.P.S., Silva A.M.T., Pereira M.F.R., Figueredo J.L., Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 330–336.

Capítulo III

Effect of the Atomic Active Metal Ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating Solutions on the Physico-chemical Properties and Catalytic Activity of Pillared Clays in the CWPO of Methyl Orange



Research Highlights

- True mixed Al/Fe-, Al/Cu- pillars may take place in the preparation of PILCs.
- Fe is 15 times more efficiently stabilized than Cu in mixed Al-based PILCs.
- Low AMR values promote mixed Al/Fe, Al/Cu - PILCs with better textural properties.
- Al/Fe-PILCs prepared with low AMR are excellent catalysts in the CWPO reaction.
- Methyl orange is efficiently degraded by CWPO with Al/Fe-PILCs at room temperature and pressure.

ABSTRACT

The effect of the composition of the intercalating solutions in the catalytic performance of the derived pillared clays has been studied. A Colombian bentonite was treated with Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-solutions, and the resulting pillared solids were used in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of the azo dye methyl orange (MO) in aqueous solutions. The active metal ratio (AMR), here defined as the atomic percent ratio between the active metals (Fe and Cu) and the total content of metals (Al, Fe and/or Cu) in the intercalating solutions, was found to be a key factor for the properties of the pillared solids. Low AMR values, between 0 and 10 %, were considered, and the efficiency for the incorporation of the active metals into the layered structure was followed by chemical analyses and cationic-exchange capacity measurements. Further characterization studies were carried out by X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis, nitrogen adsorption at -196 °C and thermal analysis. Considering the physicochemical properties together with the catalytic performance, it is proposed that isomorphic incorporation of the active metals into the Al₁₃-like polycations may take place. The obtained pillared solids exhibited better catalytic performance as the AMR values were lowered in the corresponding intercalating solutions, displaying also high stability to chemical leaching into the strongly oxidizing environment of the catalytic reaction, especially in the binary Al/Fe- and Al/Cu-systems. The Al/Fe-pillared clays attained most of their maximal removal of the azo dye in solution after only 1 h of reaction at very mild experimental conditions (room temperature and atmospheric pressure of 18 °C and 0.7 atm).

Keywords: Pillared clays; Azo dye methyl orange; Catalytic wet peroxide oxidation

III.1. INTRODUCTION

The catalytic abatement of toxic organic compounds in wastewaters has been extensively studied in the last years; from this kind of compounds, phenols and azo dyes have received much attention [1-7]. The last group comes mainly from the textile industry, providing toxic and highly coloured water streams wherein the penetration of solar radiation is significantly restricted, decreasing seriously the photosynthetic activity of biological agents in the aquatic environments affected [8]. Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been widely proposed for elimination of these hazardous compounds, particularly when they are in low concentrated effluents. AOPs are a set of catalytic, photocatalytic, photolytic, etc. technologies, addressed towards a continuous generation of hydroxyl radicals ($\text{HO}\bullet$), which are able to deplete a wide range of organic substances otherwise difficult to biodegrade [9-12]. Thus, although the well-known Fenton-like activated peroxide elimination of organic compounds, carried out by cations of metals like Fe or Cu in homogeneous phase would fulfil the general requirements for AOPs, strong efforts have lately been made in order to develop solid catalysts able to perform the same activation of peroxide under heterogeneous conditions, then avoiding the expensive and difficult recovery of the metal from the effluent at the end of the treatment. AOP operated with this kind of active solids under very mild conditions of atmospheric pressure and room temperature has been referred to by some authors as Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) [13-16]. Several solid materials have been claimed as being active to catalyse the Fenton-like reaction, among them: iron-containing zeolites, polymer-supported metal complexes, carbon-supported metal oxides, iron mesoporous materials, etc. [10,17-21]. However, the high performance displayed by Fe,Cu-modified pillared clays (Fe,Cu-PILCs) in this reaction is remarkable, achieving high rates of elimination of several model toxic compounds in terms of both, simple contaminant depletion as well as total organic carbon (TOC)/chemical oxygen demand (COD) elimination. Moreover, these catalysts can be obtained from inexpensive raw materials by means of very simple water-based chemical operations [1-4,14,22,23].

Several studies have pointed out that smectites pillared with Al-based polycations containing iron or copper are materials that show high performance catalysing the CWPO reaction [3,13,14,23-25]. Recently, Timofeeva *et al.* have reported the effect of some synthesis variables, like hydrolysis ratio of the pillaring solution (OH/(Al+Fe)) and temperature of calcination in the preparation of Fe/Al-PILCs [3], as well as the effect of the atomic ratio Fe/Cu in Fe,Cu,Al-clays on the catalytic properties of the resulting materials in the CWPO reaction [4]. It is worth noting here that the presence of Cu or Fe isolated species in this kind of materials should be ascribed to their intercalation by means of truly mixed Al/M-polycations. Although, despite the variety of experimental techniques displayed in many previous works [2,3,14,22,26-34], it is not absolutely and widely accepted that iron or copper could substitute aluminium in the Keggin-like polycation network. Although a close correlation between catalytic activity and concentration of isolated Fe species has been repeatedly claimed in these systems, not enough work has been carried out in order to establish the optimum conditions of preparation under which the catalytic response of Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays in the CWPO reaction is improved in terms of catalytic activity and chemical stability of the active metals to leaching.

Therefore, this work is devoted to establish if a relationship takes place between the atomic metal ratio of the active metals (Fe and/or Cu), as an important synthesis variable in Al-based mixed intercalating solutions, and the physicochemical properties and catalytic behaviour of the obtained pillared clays in the CWPO elimination of the hazardous organic, azo dye methyl orange in aqueous solutions. Besides, the study will allow a correlation between the key properties of the materials, allowing proposing about the nature of the true metal species of Fe and Cu that are stabilized by mixed pillaring of smectites with Al and their possible catalytic role in the CWPO reaction.

III.2. EXPERIMENTAL

III.2.1. Materials

The starting material was a natural bentonite mined by Bentocol S.A. from the Valle del Cauca region, Colombia. The mineral was used in two commercial forms:

- i) The solid received as mined and then particle-size refined at lab scale by separation of the $\leq 2\mu\text{m}$ fraction (denoted BV). This fraction was mainly composed of montmorillonite; it had the chemical composition 60.5 % SiO_2 , 24.7 % Al_2O_3 , 10.2 % Fe_2O_3 , 0.05 % MnO , 3.07 % MgO , 0.64 % CaO , 0.20 % Na_2O , 0.58 % K_2O ; and its Cation Exchange Capacity (CEC), was 89 meq/100g.
- ii) The mined solid submitted to homoionization with sodium as preferential compensating cation (process carried out by Bentocol at its own industrial plant), and followed by lab extraction of the $\leq 2\mu\text{m}$ fraction (denoted NaBV). Its CEC was 87 meq/100g.

For the experiments of intercalation and pillaring, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99 %) and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.999 %), all from Sigma-Aldrich, were employed as received. For the catalytic runs, methyl orange (MO), ACS reagent (> 85 %) from Sigma-Aldrich ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) and hydrogen peroxide (30 % w/w, A.R. from Panreac) were also used as received.

III.2.2. Preparation of pillared clays

The preparation of the pillared clays was carried out following a conventional procedure described in detail by Barrault *et al.* [13]. The corresponding starting clay was stirred (2 wt. % suspension) in distilled water for 24 h at room temperature. In each series, the starting clays were pillared with single Al hydrolysed solution (samples NaAl and BVAI, respectively). For the mixed systems, the Al/Fe-, Al/Cu- or Al/(Fe-Cu)-

intercalating solutions were prepared by mixing various volumes of 0.2 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and/or 0.02 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, to reach AMR values below 10 %. When both Fe and Cu were added together into the intercalating solutions, their mole ratio was always kept constant in 1.0. Thereafter, a 0.2 M NaOH solution was slowly added at 70 °C in enough amount to get hydrolysis ratio ($\text{OH}/(\text{Al}+\text{M})$) of 2.0 (M=Fe, Cu or (Fe+Cu)). The resulting solution was then aged at the same temperature for 2 h, left to reach room temperature and slowly dropped ($1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$) to the clay suspension, under strong shaking. The resulting mixture was stored 24 h at the same temperature. The intercalated clay was filtered by suction, repeatedly washed with distilled water, dried at 60 °C and calcined at 500 °C for 2 h. The designation of the samples denotes the form of the clay employed as starting material (BV or NaBV), the pillaring metals (Al, Fe and/or Cu), finishing with the AMR value (see Table III.1).

The AMR value is defined as the atomic percent ratio between the active metals (Fe and/or Cu) and the total content of metals (Al, Fe and/or Cu). For instance, AMR values for the system Al/Fe- can be calculated as follows:

$$\text{AMR (\%)} = [(\text{mmol Fe}/(\text{mmol Fe} + \text{mmol Al})) * 100];$$

where “mmol” of every metal corresponds with the true amount of that metal present in the final intercalating solution added on the clay suspension.

III.2.3. Physicochemical characterization

Elemental chemical analyses of the solids were carried out by Activation Laboratories Ltd., Ancaster - Ontario, Canada, using inductively coupled plasma spectroscopy (ICPS). The monitoring for concentration of Fe and/or Cu leached in the effluent after the catalytic tests was made by atomic absorption spectroscopy (AAS) in a Perkin Elmer 2380 spectrometer.

The cationic exchange capacity (CEC) of the materials was determined by saturation with 1 M ammonium acetate solution under reflux, followed by repeated washing with distilled water and centrifugation to eliminate excess of ammonium ions. The retained ammonium ions were then determined by the micro-Kjeldahl method.

Table III.1. Al, Fe and Cu content of pillaring solutions and solid materials, and CEC compensation (CC).

Sample	AMR (%)	Pillaring sln. content Al/Fe/Cu (mol/mol/mol)	Solid content (wt. %)*			Fe _{added} (Fe ₂ O ₃ wt. %)	CC (%) ^a
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO		
NaBV	NA	NA	26.4	6.95	0.00	NA	NA
NaAl	0	100/0/0	32.5	7.49	0.00	NA	62
NaAlFe2	2	98/2/0	36.0	8.37	0.00	1.42	55
NaAlFe4	4	96/4/0	35.4	9.83	0.00	2.87	44
NaAlFe6	6	94/6/0	37.8	10.3	0.00	3.31	41
NaAlFe8	8	92/8/0	39.0	11.1	0.00	4.14	34
NaAlFe10	10	90/10/0	38.2	11.4	0.00	4.48	26
NaAlCu2	2	98/0/2	38.4	8.31	0.12	NA	54
NaAlCu4	4	96/0/4	39.2	7.97	0.14	NA	50
NaAlCu6	6	94/0/6	47.5	9.85	0.24	NA	56
NaAlCu8	8	92/0/8	41.5	7.86	0.22	NA	37
NaAlCu10	10	90/0/10	45.8	8.66	0.26	NA	47
NaAlFeCu2	2	98/1/1	35.0	7.68	0.12	NA	46
NaAlFeCu4	4	96/2/2	28.3	7.76	0.03	NA	44
NaAlFeCu6	6	94/3/3	37.5	8.38	0.11	NA	41
NaAlFeCu8	8	92/4/4	37.7	8.73	0.18	NA	65
NaAlFeCu10	10	90/5/5	37.0	9.33	0.03	NA	68
BV	NA	NA	24.7	10.2	0.00	NA	NA
BVAI	0	100/0/0	33.6	10.1	0.00	NA	81
BVAIFe1	1	99/1/0	33.6	10.6	0.00	0.65	76
BVAIFe2	2	98/2/0	34.1	11.2	0.00	1.29	55
BVAIFe5	5	95/5/0	33.9	13.1	0.00	3.14	45
BVAICu1	1	99/1/0	35.2	10.0	0.06	NA	63
BVAICu3	3	97/3/0	38.0	10.0	0.22	NA	55
BVAICu5	5	95/5/0	40.8	10.1	0.51	NA	53
BVAIFeCu3	3	97/1.5/1.5	35.0	10.9	0.09	0.94	47
BVAIFeCu5	5	95/2.5/2.5	36.1	11.5	0.17	1.58	47

* Contents referred to the SiO₂ content in the starting clay for each series (68.7 % for NaBV; 60.5 % for BV) (dry basis). ^a CC(%) = percentage of the cationic-exchange capacity of the starting material that was compensated by the intercalating solution. NA = Not applicable for this sample.

X-ray diffraction (XRD) patterns of the solids were recorded over powder solids or oriented films by using a Siemens D-500 diffractometer, working at 40 kV and 30 mA with a scanning speed of 2 °/min, employing CuK α filtered radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Textural properties were determined from nitrogen (Air Liquide, 99.999 %) adsorption data, obtained at -196 °C with a Micromeritics Gemini 2375 apparatus. Specific surface areas were obtained from the BET method; external surface areas and micropore volumes by means of the *t*-method, and the total pore volume from the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95.

Thermal analyses were performed on a SDT Q600 TA analyser, for simultaneous gravimetric and DSC analyses. All measurements were carried out at a heating rate of 10 °C/min under a flow of 20 cm³/min of oxygen (Air Liquide, 99.999 %) up to 1000 °C.

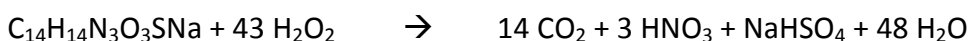
Hydrogen temperature-programmed reduction analyses (H₂-TPR) were carried out in a Micromeritics TPR/TPD 2900 instrument. Around 40 mg of sample were heated from room temperature to 900 °C at 10 °C/min, under a total flow of 60 cm³/min of carrier gas (5 % H₂ in Ar, Air Liquide). Hydrogen consumption was measured by a thermal conductivity detector (TCD) and CuO (Merck, 99.99 %) was used as external standard for area calibration.

Scanning electron microscopy (SEM) of the materials was performed in a Digital Scanning Microscope DSM940 Zeiss operated at 15 kV, in “*Servicio General de Microscopía Electrónica*”, University of Salamanca. The samples were coated with a thin gold layer by evaporation using a Bio-Rad ES 100 SEN coating system in order to enhance the electric conductivity of the surface.

III.2.4. Catalytic tests

Chemical oxidation of the azo dye methyl orange was carried out using 100 cm³ of a 100 mg/dm³ solution (typical waste streams from the textile industry exhibit concentrations slightly below this value [1,35]), in a glass semi-batch reactor of 250 cm³ operating at room temperature and atmospheric pressure (18 °C, 0.7 atm), with continuous stirring of the reaction mixture by a magnetic stirrer (200 rpm). The pH of the reaction mixture was continuously monitored with a pH-meter from Denver Instruments. In order to keep it constant at the desired value, solutions 1 M of H₂SO₄ or NaOH were dropped when needed. The optimum pH values for each metallic system

were adjusted according with literature in 3.7 for Al/Fe-PILCs and 5.5 for Al/Cu-PILCs [13,14,36,37]. The optimum value for Al/(Fe-Cu)-PILCs was arbitrary set in 4.6, the average of the values reported for the binary systems. 0.5 g of catalyst were added into the reaction vessel and the mixture kept under stirring by additional 15 min. Air bubbling at a constant flow rate was maintained throughout all the experiment and once the pH of the reaction mixture was adjusted to the corresponding set value, 8.0 cm³ of fresh-prepared 0.15 M hydrogen peroxide started to be fed into the system under a flow rate of 2.0 cm³/h. The H₂O₂ added is 0.9 times the stoichiometric amount for complete oxidation of MO, according to the equation:



A Fisher Scientific peristaltic pump was used for this purpose. The beginning of the H₂O₂ addition was taken as zero time point of the reaction, and the periodic sampling was made throughout 4 h of reaction in all the experiments.

Samples of 2.0 cm³ were micro-filtered (Millipore, cellulose acetate, 0.45 μm) immediately after taken from the reactor at various times and analysed to determine the MO concentration. The measurements of absorbance were recorded at 486 nm (HACH 2010 spectrophotometer), the experimental wavelength found for the maximum absorption in visible range of the azo dye MO at pH 3.7, as no significant differences were observed in sensibility nor linearity when monitoring the absorbance at slightly shifted analytical maximum wavelengths found for the other catalytic systems (Al/Cu-, pH 5.5, λ_{max} = 465 nm; Al/(Fe-Cu)-, pH 4.6, λ_{max} = 473 nm). The reaction mixtures were left to settle for further 24 h after the last sampling, and then filtered by suction, the resulting solution being submitted to chemical analyses to find leached iron and copper. Although a fraction of the leached iron might undergo subsequent partial precipitation as Fe(III) hydroxide, this method enabled to test the stability of the catalysts for a longer period of time into the reaction mixture.

III.3. RESULTS

III.3.1. Effect of AMR value on the insertion of the active metals

The elemental composition of pillaring solutions and pillared solids are shown together with AMR values and abbreviated designation of samples in Table III.1. In order to better compare the changes induced by the treatments in the chemical composition of the solids, their contents of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CuO were normalized to the content of SiO_2 in the corresponding starting mineral (68.7 % for NaBV-series; 60.5 % for BV-series), assuming that SiO_2 content is not affected by the treatments carried out, that is, this element remains in the solids during all the preparative process. First of all, it is noteworthy that Al^{3+} is the more abundant cation in the octahedral layer; the raw clay being strongly dioctahedral. The relative high content of Fe_2O_3 also suggests a not negligible presence of this element in the clay layers [38]. Besides, the SiO_2 content is clearly higher in the NaBV-derived solids than in the BV-derived ones, which can be attributed to the presence of quartz as impurity in the Na-commercial form of the clay, which was not completely removed during the particle size separation step, probably due to the addition of a tensioactive by the manufacturer in order to enhance the rheological properties of the clay. Such addition avoids the correct separation of the clay fractions by decantation.

As already said, the Fe content in the starting materials was rather high, and this content only decreases around one third from BV to NaBV, in spite of the long treatment applied to NaBV. This suggests that most of this element is in the clay as octahedral cation, while a small amount can be present as extra-framework oxide aggregates. Furthermore, previous studies carried out on the same raw mineral showed that its iron content only decreased very slightly even after thorough purification treatment (elimination of soluble salts, carbonates, organic matter and finally free iron oxides by leaching with sodium citrate/sodium dithionite) [23].

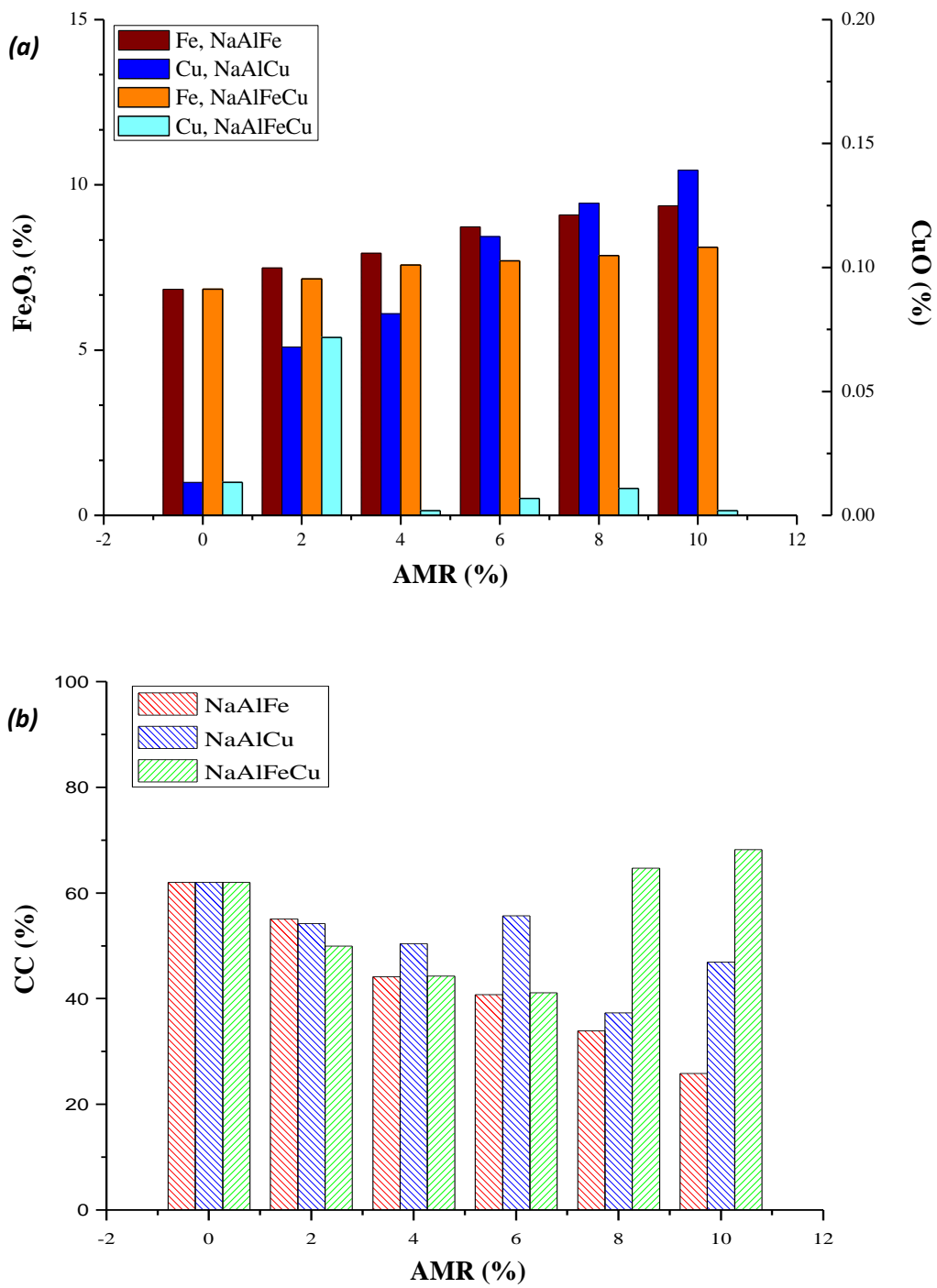


Figure III.1. Active metal content and compensation of cationic charge in NaBV-PILCs, at increasing AMR values: (a) Fe₂O₃ and/or CuO SiO₂-normalized mass percentage; (b) Compensation of cationic charge (CC %) for each catalytic system.

As expected, the Cu content in the starting clays is negligible. The mass percentage of each active metal in the pillared solids as a function of the AMR values in the intercalating solutions is shown in Figure III.1(a). It can be seen that for the binary systems Al/Fe- and Al/Cu-PILCs the contents of both, iron and copper, rise in a uniform trend, although faster for the last one. However, it is also very important to note that the contents of Cu stabilized are very low, being incorporated in amounts in average ca. 15 times lower than Fe for equivalent AMR values. This value is verified in terms of the atomic ratio $F_{\text{stabilized}}/C_{\text{stabilized}}$ (14.90), which is obtained by simple comparison of the contents of such metals in SiO_2 -normalized compositions, discounting in advance the amount of iron present in the parent solid NaAl. The low ability of Cu to be stabilized in Al/Cu-PILCs by conventional pillaring procedures has been well documented [36,39], as long as new preparative strategies have also been recently explored in order to overcome such a drawback [40]. This is probably related to a lower ability of Cu^{2+} to isomorphically substitute Al^{3+} in the Keggin polycation, as it is discussed in more detail in a forthcoming section.

The efficiency for the cationic charge compensation (CC) was higher than 40 % in all the pillared solids (Figure III.1(b)), when CC is defined as the fraction of the initial CEC that was successfully compensated with no longer exchangeable (oligo)cations, stabilized during the steps of the pillaring procedure (intercalation and subsequent calcination). For the Al/Fe-PILCs series, there is a lower efficiency to compensate the interlayer charge as the AMR value in the pillaring solution increases. Such charge compensation is expected to be carried out mainly by condensed polycations; however, this behaviour is not observed for any of the other two mixed metallic systems studied (Al/Cu- and Al/Fe-Cu-). When the amount of iron in the intercalated solution increases, the formation of low-condensed polymeric species with the subsequent decrease in the amount of tridecameric Keggin-like polycations may take place, because the more acidic nature of Fe^{3+} with respect to Al^{3+} leads to a slightly lower final pH after the ageing process (it may be considered that the ratio OH/metal was the same for all the polymerizations). These small variations in the pH of the intercalating solutions may affect the speciation of aluminium in each system, which strongly depends on this

variable [41,42] as well as the subsequent incorporation of Fe^{3+} and/or Cu^{2+} depends on the nature of the polymeric species formed. In the case of the Al/Cu system, the CC seems to be not affected by the AMR, varying randomly when increasing the fraction of Cu in the intercalating solutions, possibly because the low net amounts of the metal stabilized in these samples. In the case of the Al/Fe-Cu system, CC undergoes a minimum close to $\text{AMR} = 6$, increasing for higher AMR, which may be related to the formation of different kind of species, for instance mixed three-metallic oxides deriving in a different pattern of compensation of the clay's CEC.

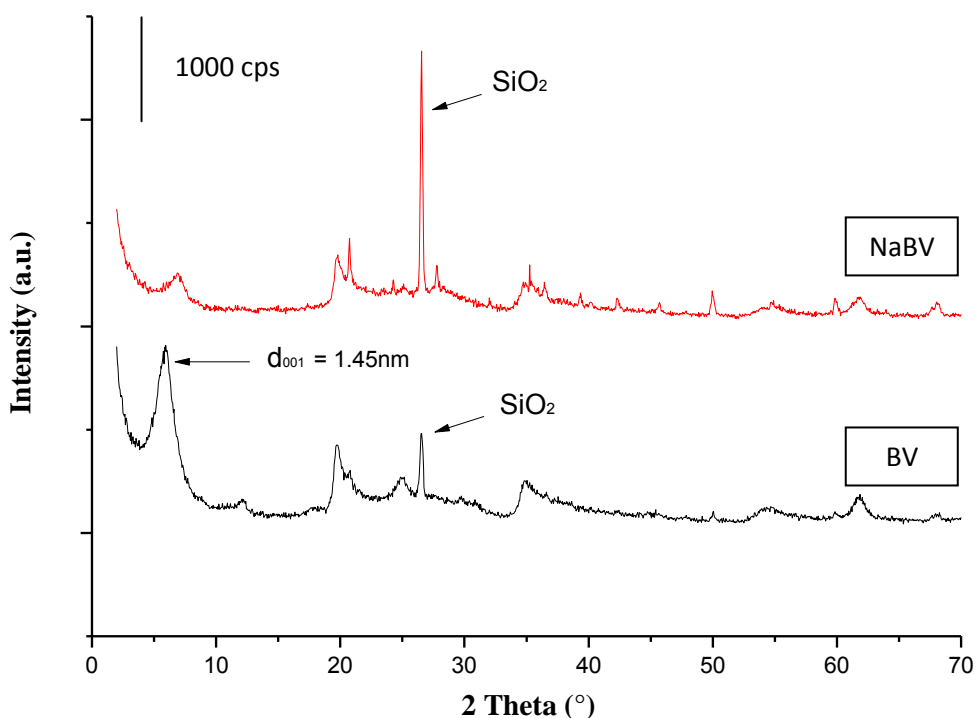


Figure III.2. Powder X-ray diffraction patterns of starting materials. Na-form of the starting refined smectite NaBV (up). Natural starting refined smectite BV (down).

The powder X-ray diffraction patterns of the starting materials are shown in Figure III.2. First of all, the main characteristic signals associated to smectites are observed, with the basal reflection close to $6.0^\circ(2\theta)$ and the 060 reflection at *ca.* $62^\circ(2\theta)$, which identifies the clay phase as dioctahedral [43]. The BV sample contained a lower amount of quartz as impurity (characteristic reflection at $26.6^\circ(2\theta)$), being consequently richer in clay. This is due to the rheological properties of the commercial Na-form, whose tensioactive content makes strongly difficult the particle size refining

by gravity. This also explains why less-intense peaks were obtained in the powder X-ray diffraction patterns (not shown) of the NaBV derived materials.

Table III.2. Thermal analysis, basal spacings and textural properties for a set of BV-derived PILCs

Sample	T_{M1} (°C) ^a	Δm_1 (%) ^b	T_{M2} (°C) ^a	Δm_2 (%) ^b	d_{001} ^c (nm)	S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	V_p total (cm ³ /g)
BV	114	8.38	491	3.23	1.45	93	61	0.016	0.100
BVAI	105	11.46	487	3.56	1.92	155	77	0.038	0.120
BVAIFe1	107	12.90	492	3.04	1.99	140	75	0.036	0.113
BVAIFe2	107	12.66	490	3.44	1.97	155	90	0.037	0.129
BVAIFe5	104	11.94	488	2.96	1.90	130	75	0.040	0.121
BVAICu1	103	12.24	485	3.18	1.98	129	65	0.035	0.107
BVAICu3	103	13.86	484	3.18	1.96	172	87	0.048	0.133
BVAICu5	100	13.09	481	3,11	2.08	123	62	0.034	0.098
BVAIFeCu3	111	11.50	487	3.36	1.97	147	80	0.037	0.122
BVAIFeCu5	110	12.18	487	3.04	1.94	150	82	0.038	0.129

^a Temperature of the thermal effect, determined from the minimum of their endothermic DSC peaks.

^b Mass loss values of the processes indicated in the previous column.

^c Obtained from oriented samples.

XRD patterns from oriented films of the intercalated/pillared BV-series solids (calcined under the same conditions than powder samples), demonstrated that the addition of the active metals, for a low content of the second metal (AMR = 1.0 %), led to higher basal spacings compared to BVAI (i.e., d_{001} = 1.99 nm for BVAIFe1, d_{001} = 1.98 nm for BVAICu1), but followed by decreasing values up to BVAIFe5 (d_{001} = 1.90 nm) or increasing values up to BVAICu5 (d_{001} = 2.08 nm) as AMR raised to 5.0 % (see Table III.2). This may be due to the opposite change of pH induced by the addition of Fe or Cu to the pillaring solutions in comparison to the single Al solution (e.g. BVAI pH = 4.61; BVAIFe1 pH = 4.40; BVAICu1 pH = 4.65), with the consequences on the polymerisation degree already discussed.

Furthermore, it suggests that for Al/M mixed pillaring systems, controlling of the pH of the intercalating solutions might be preferred instead of the well-known hydrolysis ratio (HR = OH/Al+M), which is more practical but depends on the acid-base properties of the second metal involved. The opposite trend in the basal spacing of the Al/Fe- and Al/Cu- systems may also reinforce the feasibility of the isomorphic substitution of these metals into the structure of the Al-based polycations, assuming

that Al_{13} was promoted as main polycationic species in all solutions. By means of an alternative approach adopted by Sanabria *et al.* [44], formerly explored by O'Neil Parker *et al.* [32], the solid sulphates of the mixed Al/Fe pillaring precursors were directly characterized showing that there is a decrease in the a cell parameter detectable by XRD, as a higher amount of iron is incorporated to Al/Fe-PILCs. This has been related to isomorphous incorporation of iron into the Keggin polycation; a priori, such incorporation is possible, due to the similar ionic radii of octahedral Fe^{3+} (0.67 Å) and octahedral Al^{3+} (0.68 Å) (it must be underlined here that some references give a different value for the ionic radii of octahedral Al^{3+} (0.54 Å), fact that anyway does not change the discussion). Analogously, considering the ionic radii of octahedral Cu^{2+} (0.73 Å) [45], it can be proposed that the incorporation of Cu^{2+} into Al_{13} polycations might be also possible, although fairly less probable than that of Fe^{3+} . It correlates very well with the efficiency of insertion for these active metals already discussed, and also enables us to propose that insertion of Fe and Cu is mediated by intercalation of mixed polycations, as some of the main species stabilized in Al/M-PILCs. Hence, the CEC analyses did not provide a clear tendency for the charge compensation with the increasing AMR in the case of the Al/Cu- modified NaBV-derived materials, probably because the very low amounts of Cu inserted in these solids were not able to produce a significant change on the positive charge of the polycations and then neither on the charge compensation undergone by the solids upon the pillaring treatment.

The powder X-ray diffraction patterns of the pillared materials derived from BV clay (Figure III.3) show that all of them were expanded up to 1.8 - 2.0 nm. The solid pillared with pure Al-polycations, BVAI, showed a basal spacing of 1.94 nm. In the case of the Al/Cu-PILCs, it can be noted the basal spacing slightly increasing with AMR, while for Al/Fe-PILCs, when AMR values are low, it is lower than for BVAI solid (*i.e.*, 1.78 nm for AMR 1.0 %), whereas for higher values of AMR the basal spacings are similar to those obtained from oriented films. Similar behaviour was observed for Al/Cu-PILCs, but showing slightly higher changes in the basal spacing with AMR. Analysing *fwhm* values (full width at half maximum), it was realized that additions of copper (*fwhm* ~ 1.00 - 1.10 °(2 θ)) led to narrower d_{001} peaks than iron additions (*fwhm* ~ 1.15 - 1.25

$^{\circ}(2\theta)$), behaviour probably related with the higher proportions of Fe than Cu stabilized in the solids.

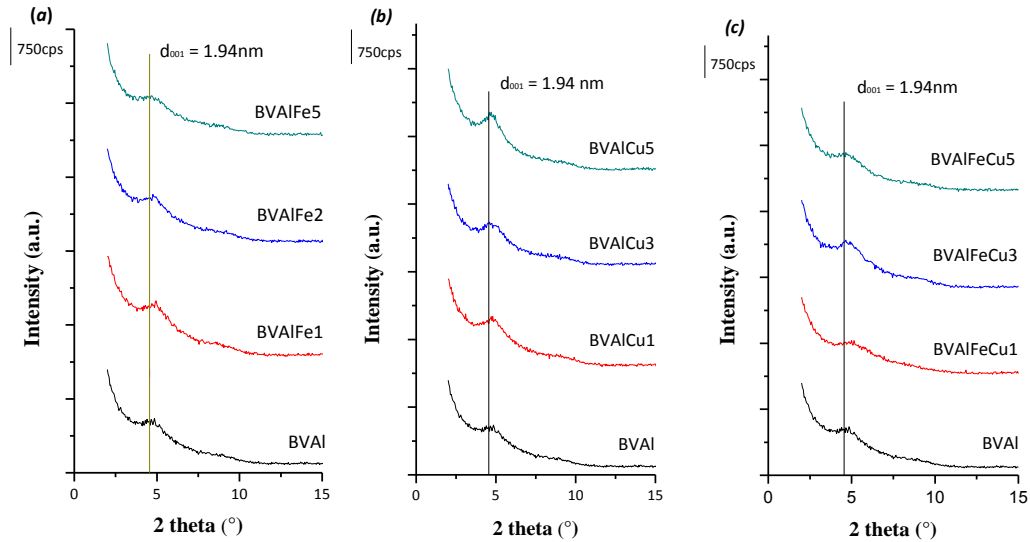


Figure III.3. Low angle region powder X-ray diffraction patterns for selected BV-modified materials. (a) Al/FeBV-PILCs; (b) Al/CuBV-PILCs; (c) Al/(Fe-Cu)BV-PILCs.

The H_2 -TPR diagrams of some solids of the BV-series are shown in Figure III.4. The solids with AMR = 5.0 % were selected, as they have the higher contents in iron and copper, the plot for the solid BVAIFe2 being also included for comparison. In all of them, two broad reduction effects are observed, one from about 250 °C to 580 °C and the other one at around 750 °C – 950 °C. The first effect can be ascribed to reduction of iron, which according to Chen *et al.* [46] follows a three-step sequence: (1) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$; (2) $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$; and (3) $FeO \rightarrow Fe$, which appear overlapped in our solids. These signals have been referenced to occur at 465, 545 and 673 °C, respectively in Al/Fe-PILCs [47], the first one being claimed to correspond to the reduction $\alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ of iron oxide on the surface [28].

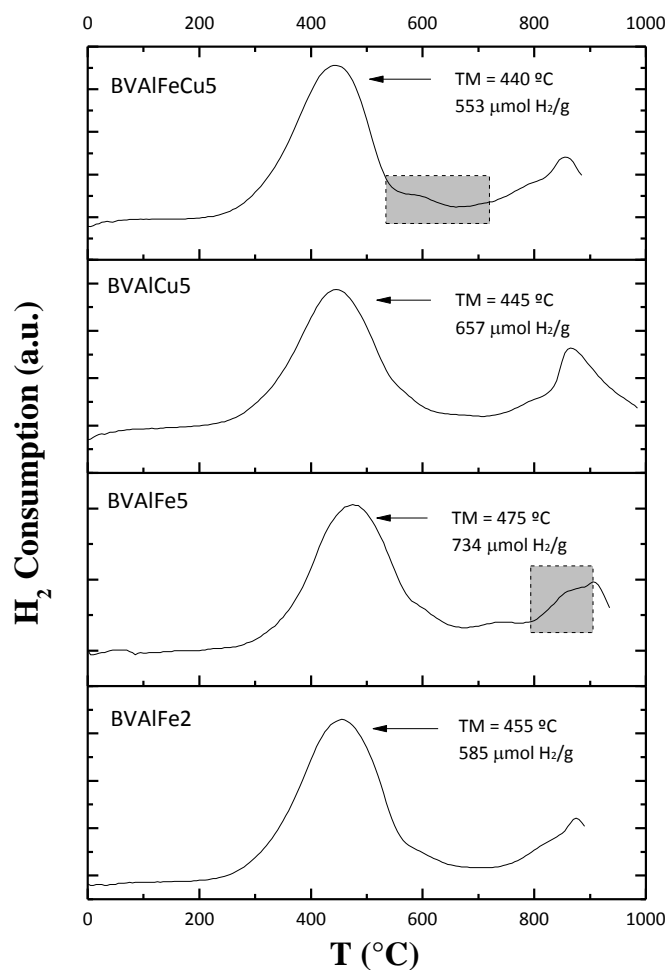


Figure III.4. H_2 -TPR diagrams of selected BV-PILCs. TM = Temperature of maximum hydrogen consumption.

In the case of supported copper oxides, several zeolite-like materials have been studied as hosting supports or modified by cationic exchange with this metal, showing in general H_2 -TPR diagrams with two sequential reduction effects in the range 210-260 °C for $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$, and at *ca.* 400 °C to 700 °C for $Cu^+ \rightarrow Cu^0$ [48,49]. Very similar temperatures have been observed for the same reduction steps in Cu-ion exchanged or impregnated Ti-PILCs (210-280 °C and 430 °C, respectively), besides to one signal at lower temperature (close to 180 °C) ascribed to CuO aggregates [50], but higher temperatures in the case of Cu impregnated on Al/Ce-PILC (460 °C and 570 °C respectively) [51]. This shows that for solids where isolated species of Cu can be

formed, the temperature of reduction can also vary widely as a function of the support's nature. As long as no signals of hydrogen consumption were observed for our Al/Cu- modified clays below 200 °C, it can be easily inferred that formation of CuO clusters on the clay surface, if any, was negligible in the low AMR values explored, probably because of the very specific mechanism of incorporation of the metal applying the Al/Cu pillaring procedure. Though, as indicated, specific interactions with zeolite-like surfaces induce higher temperatures for the second effect of Cu reduction; in our study no significant H₂ consumption attributable to reduction of Cu species was evidenced above this temperature. It also demonstrates that a significant fraction of the iron present in the starting material is not located in structural sites of the clay, being in consequence more easily reduced at the lower temperatures observed in our first peak. The maximum of this reduction effect appeared at 455 °C for BVAIFe2 solid, at 475 °C for BVAIFe5, at 445 °C for BVAICu5 and at 440 °C for BVAIFeCu5. As expected, the reduction of Cu²⁺ takes place at lower temperature than that of Fe³⁺, and the results obtained suggest that, in the three-metallic system, the presence of Cu probably induces Fe to be reduced at lower temperatures. Comparing the two solids of the BVAIFe system, the temperature of reduction increases when the Fe content increases, result opposite to that usually reported when wider ranges of AMR have been employed, where higher iron contents usually led to lower reduction temperatures [52]. This also suggests that a catalytic advantage can be obtained concerning the distribution of active species by using low AMR values in the modification of clays with Cu or Fe, because the formation of more reducible, less active oxide aggregates (those reducible at lower temperature) of these metals can be almost neglected. In all cases, the peaks of reduction are very symmetric, not allowing their deconvolution to distinguish different effects, which may also be caused by the low content of reducible cations. The effect at temperatures higher than 750 °C has been assigned in other clay mineral, a saponite, to the reduction of structural Fe³⁺, located in octahedral positions [52].

A comparison between the first signal obtained for the materials modified with AMR = 5.0 % shows that besides the shift of the peak maximum, the Al/Fe-modified

material exhibits the higher hydrogen consumption, followed by the Al/Cu- and the Al/(Fe-Cu)-modified respectively. Although it can be due to several reasons, the loading of reducible metals and their relative reducibility play undoubtedly the principal role. Considering the amount of each element fixed by pillaring (Table III.1), higher hydrogen consumption is expectable for BVAIFe5 than for BVAICu5; in fact, it is very feasible that a major fraction of the consumption observed for the last solid does correspond to the iron content in the starting mineral. The lower consumption exhibited by the three-metallic modified system, considering the larger amounts of metals stabilized in it against that achieved for copper in BVAICu5, could be attributed to lower reducibility of the stabilized species. This behaviour would be properly explained by the presence of three-metallic mixed oxides, perhaps formed in these solids after the pillaring treatment, as proposed recently by Timofeeva *et al.* [4]. Moreover, when the amount of hydrogen consumed at this reduction step is referred to the net amount of the active metals stabilized in every solid: BVAIFe2 = 1.01, BVAIFe5 = 0.87, BVAICu5 = 2.73 and BVAIFeCu5 = 0.59 (mmol H₂/mmol stabilized metal(s)), it can be realized that iron and copper together exhibited even lower reducibility (lower hydrogen consumption) in the three-metal system (41 % of the hydrogen expected for stoichiometric reduction) than Fe in the binary system Al/Fe (67 % and 58 % of the hydrogen expected by the corresponding stoichiometric reduction, for BVAIFe2 and BVAIFe5 respectively), which may be due to the formation of less reducible mixed three-metallic oxide phases, as discussed later. However, a comparison between the solids modified with the system Al/Fe (BVAIFe2 and BVAIFe5) let us also to infer that as AMR increases in this short range, the fraction of the active metal retained as more stable, less reducible species also increases, probably in form of mixed bimetallic species which are not reduced in the temperature range of the first broad peak. In the case of the solid BVAICu5, the total hydrogen consumption is meaningless, as it exceeds the maximum theoretical consumption (1.0 mmol H₂/mmol stabilized Cu) when a complete reduction of the element is supposed. This is related to the undefined amount of extra-structural FeO_x aggregates coming from the starting material, which remains nearly constant in all the solids and whose hydrogen consumption is inherently included in the calculation,

making very difficult to refer it to the Cu content with acceptable accuracy, because of the very low insertion attained for this active metal.

The effects appearing as shoulders close to 600 and 850 °C for iron-modified samples (especially those remarked with grey dashed squares in Figure III.4) could be a priori attributed to iron oxide aggregates, probably spinel-like phases, formed during the calcination step [2,27,34,53]. In the present samples, it may be considered that Cu^{2+} and Fe^{2+} as divalent cations and Fe^{3+} and Al^{3+} as trivalent ones may participate in the formation of spinel-like phases, and besides Fe_3O_4 , CuFe_2O_4 probably may be also reducible at this temperature, while FeAl_2O_4 may be reduced at higher temperature (see next paragraph).

The reduction effect at higher temperature, as indicated before due to the reduction of octahedral structural iron, shows a shoulder appearing at lower temperature near 850 °C, mainly in the case of BVAIFe5 sample. This shoulder could be reasonably attributed to the reduction of FeAl_2O_4 , a priori the most difficult to reduce of the mixed phases that can be formed by the elements present in the samples and reduced only a few degrees before than structural Fe_{3+} cations of the clay. This effect was also detected and reported by Belver *et al.* [34] when prepared an Al/Fe-pillared saponite employing AMR values higher than 10 %. It is important to note that the intensity of this shoulder clearly increases in the series Al/Fe as AMR raised from 2.0 % to 5.0 % (BVAIFe2 to BVAIFe5), and it is also observed for the solid BVAICu5. However, it is also important to point out that these phases were not detected by XRD patterns, which could be expected by their low content and small particle size (in fact, these phases have not been detected by other researchers who assessed the complete compositional range Al-Fe in pillared saponite [52]). Furthermore, as long as we know there are no reports about Fe in spinel-like structures being reduced by H_2 at temperatures so high to be compatible with this shoulder close to 850 °C.

On the other hand, Wan *et al.* [54], studying iron reduction on Fe- Al_2O_3 catalysts, found that Fe_3O_4 forms FeO instead of direct reduction to elemental Fe, which has been ascribed to a strong Fe- Al_2O_3 interaction; the reduction from FeO to Fe0 happening at temperatures higher than 570 °C. Therefore, it can be proposed that the shoulder

observed in our TPR study close to 600 °C for the Al/Fe- and the Al/(Fe-Cu)-modified materials, might correspond to the reduction effect of iron oxide aggregates under strong interaction with Al₂O₃, possibly the so-called iron “decorating” the alumina pillars, claimed in some previous studies as the preferential active species generated in Al/Fe-PILCs [2,27,53]. Furthermore, the other shoulder recorded mainly for BVAIFe2 and BVAIFe5 near 850 °C, would be reasonably attributed to true mixed Al/Fe species. It can be rationally supposed that iron in this last kind of species should be H₂-reduced at higher temperatures compared to those displayed by free iron oxides, interlayered iron oxide aggregates or iron oxide decorating alumina pillars, but slightly lower than the metal occupying structural sites of the clay.

Simultaneous TGA/DSC analysis of selected samples (Table III.2) showed that the pillaring treatment of the clays leads to lower temperatures for both, dehydration of physisorbed water (T_{M1}) and structural dehydroxilation (T_{M2}), together with a clear increase in the percentage of mass loss in the first thermal event, less evident for the solids of the three-metallic system. Pillaring also enhances the textural properties of the materials in terms of higher specific BET surface area and micropore and total pore volumes, which is a typical feature of pillared clays. The decrease in the central point of the thermal processes can be related to the higher exposition undergone by the interlayer surface of the pillared materials because of the expansion of the layers. This effect is clearly more important for the binary metal systems than for the solid pillared with pure Al-solution (BVAI solid), while small differences are found between the solids of a given series. The mass loss values have a good correlation with the textural properties, and hence, the decrease of both magnitudes for the solids with higher AMR values suggests that the active metals can form external aggregates, which are able to partially block the porosity, mainly the microporosity (Table III. 2). Comparing the solids in BVAIFe and BVAICu series to BVAI sample, it is evident that the addition of small amounts of Fe leads to samples with similar textural properties than the solid pillared with pure Al, while the addition of Cu produces a remarkable enhancement of these properties. As already indicated the increase of AMR to the highest values considered in this work provoked a deleterious effect in both series. The behaviour of the three-

metallic series is very similar to that of BVAIFe series, as can be expected from the very low amount of Cu fixed. The addition of a second metal (Fe and/or Cu) to the single Al₁₃-intercalation system always led to an increase of the percentage of external surface area with the AMR of the active metals.

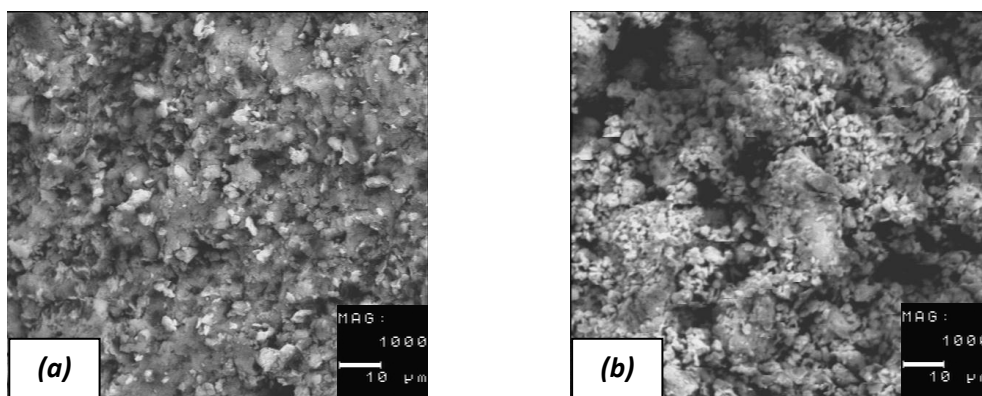


Figure III.5. SEM micrographs for BVAIFe samples with increasing AMR. (a) BVAIFe₂; (b) BVAIFe₅.

SEM micrographs for BVAIFe₂ and BVAIFe₅ samples show significant changes in the morphology of the particles, although the difference in AMR is low (Figure III.5). As the amount of iron added to the system increases, a greater amount of tiny particles deposited on the clay surface are seen, which may correspond to external oxide aggregates. This behaviour was also observed for the solids of the other two metal systems investigated, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-PILCs (micrographs not shown for brevity). In opposite trend to chemical analyses, the Fe/Al ratio obtained for these samples by EDX analysis decreased when increasing AMR (0.69 for BVAIFe₂ and 0.61 for BVAIFe₅), suggesting that a higher percentage of the Fe incorporated to the solid is in the form of intercalated species, which is in agreement with TPR and XRD results.

III.3.2. Effect of AMR on the catalytic activity of the mixed pillared clays

III.3.2.a. NaBV-modified materials

Methyl orange has become lately an excellent model toxic molecule alternative to phenol for the catalytic assessment of active solids in Fenton-like reactions, as for instance CWPO [55,56]. This is because its concentration can be easily monitored by visible spectroscopy without demanding further previous treatment of the samples.

Although the oxidative pathway of MO by hydroxyl/peroxyl radical reactions must still be studied in greater detail, some previous works have evidenced that there is no incidence of by-products absorbing in the same region of the visible spectrum that might provide some interference [18,57,58]. Hence, the colour decay of MO can be completely ascribed to cleavage of the N=N linkage and used for practical purposes to measure the extent of the catalytic abatement of the azo dye, after which only absorptions of the aromatic residues in by-products remain significant on the UV region. Main by-products of methyl orange obtained through Fenton-AOP reactions have been recently reported by Devi *et al.* [57].

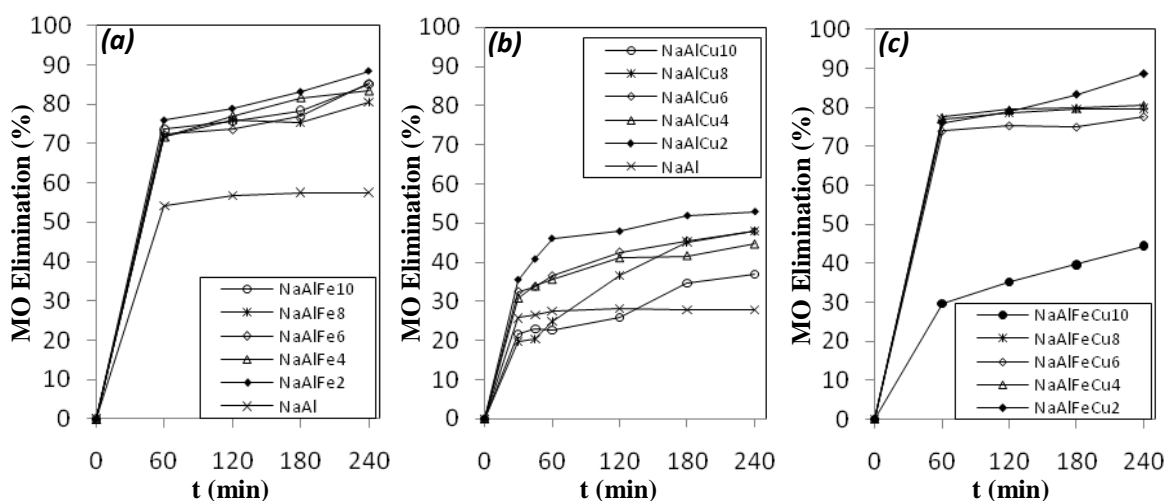


Figure III.6. Catalytic performance of the NaBV-derived PILCs in the elimination of MO at various AMR values: (a) Al/Fe-PILCs ($pH = 3.7$); (b) Al/Cu-PILCs ($pH = 5.5$); (c) Al/(Fe-Cu)-PILCs ($pH = 4.6$). Set up: $[MO]_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$; catalyst loading = 5.0 g/dm^3 ; $[H_2O_2] = 0.15 \text{ M}$; $[H_2O_2]$ addition flow rate = $2.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[MO]_0 = 0.9$; Temperature = $18 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$; Pressure = 0.7 atm .

The catalytic performance of the NaBV solids modified with the three mixed metal systems in the oxidation of methyl orange is compared in Figure III.6. First of all, the clay treated only with Al (NaAl) shows an activity not negligible, reaching a colour elimination close to 50 % at $pH = 3.7$ (Figure 6a) and almost 30 % at $pH = 5.5$ (Figure III.6(b)). This catalytic activity can be mainly related to the iron content present in the raw clay mineral (6.95 wt. % Fe_2O_3 , dry-basis, Table III.1), as it has been referenced elsewhere for the same starting clay also only pillared with alumina [2,59]. The catalytic activity increases for the solids treated with the active metals. As indicated before, the net amount of iron fixed through modification is lower than the iron content present in

the starting clay (less than 25 %), which clearly indicates that Fe incorporated by pillaring is fairly much more active than that originally present in the clay. Comparing the activity of the solids from all the series, it is observed that Al/Fe-PILCs are the most efficient, being able to remove close to 80 % of MO in only 1 h of reaction. Results from Al/(Fe-Cu)-PILCs are similar, only slightly lower. Although this seems to suggest that addition of Cu does not show any positive effect, the different pH employed for each system may also be considered; since there is a general agreement on pH values 3.0-3.7 [37] as the most favourable range for Fenton reaction to be activated with iron either, under homogeneous or heterogeneous regime, the preservation of the catalytic activity for the Al/(Fe-Cu)-PILCs at pH 4.6 is remarkable. Since the pK_a of MO is 3.46 [60], the anionic form of the toxic molecule predominates at the pH values employed for every one of the catalytic systems, what strongly disregards that simple adsorption of the azo dye might explain the high levels of decolourization observed, as long as the residual CEC of the modified clays should disfavour it seriously. It is well reported that optimal pH for Fenton reactions using Al/Fe- pillared clays is in the neighbourhood of 3.7, where also the rate of the parasite decomposition of peroxide to water and oxygen is minimized [36].

It is also clear that iron catalysts resulted more active than copper modified ones. However, this strongly depends on the net amount of active metal effectively stabilized in each case. It is noteworthy that the concentrations of the active metals in the aqueous effluent after the catalytic tests varied between around 0.5 to 1.0 mg/dm³, ruling out a significant homogeneous activity. While these concentrations correspond to leaching values below 3 % of the Fe content in the catalysts, they correspond to even more than 50 % of leaching in the case of Cu. This can be due to lower stability of Cu in the environment of reaction, but it must be considered that these results are affected by the extremely low amounts of this metal both, fixed in the catalysts and consequently also leached to the effluents during the catalytic tests. Besides, it must be underlined that concentrations of Fe leached from the materials only modified with Al (NaAl and BVAI), were 0.6 and 0.8 mg/dm³ respectively, indicating that most of the leaching recorded for the materials treated with active metals came from the starting

clays, and the Fe and Cu attached in the materials remained almost completely stable after the catalytic test. This last assertion can be also derived from the high reusability displayed by the catalysts, as discussed later.

The effect of the AMR value on the catalytic performance in all mixed metallic systems is very interesting. A priori, it could be expected that higher proportions of active metals in the final solids would lead to more active catalysts. However, in the series NaAl/Fe-PILCs, all the Fe-containing solids have final catalytic activities almost constant, the most active being the solid with an AMR value of 2.0 %. In the series Al/Cu-PILCs the solid with an AMR of 2.0 % is also the most active and the activity decreases with the increase of AMR, in some cases being even lower than that of the solid without active metals (NaAl). In the series of Al/(Fe-Cu)-PILCs, the activity remain almost constant for AMR values between 2.0 % and 8.0 % and markedly decreases for an AMR of 10.0 %. This behaviour suggests that the catalytic activity is more influenced by the nature of the metal species formed and the way they are fixed on the clay surface than by the net content of metals inserted into the clay. Hence, despite the fact that a higher AMR value induces a higher statistical probability for the active metal(s) to substitute Al from the structural sites into the Keggin-like polycations, apparently under these conditions there is even greater incidence of extra-structural aggregates of the metal oxides to be formed and deposited on the final catalyst. Hence, for high AMR values, the formation of low-active phases, in particular the oxide aggregates that partially may block the accessibility of the reagents to the more active sites, increases in higher relative proportion than the substitutions of Al in Keggin-like polycations. Thus, a fraction of the active metals is “wasted”, being not available for reaction on the solid surface. This observations is in good accord with several works that have claimed that isolated species of the active metal are the main responsible for the high catalytic activity and chemical stability of Al/Fe- pillared clays in the CWPO reaction [3,4,14,19,22,59]. Indeed, Timofeeva *et al.*, from specific studies by ESR and solid state ²⁷Al-NMR spectroscopy, have proposed that the most active species are true mixed pillars exhibiting a Keggin-like formula $(\text{FeAl}_{12})^{7+}$ [19,21,22]. Assuming Timofeeva’s hypothesis, it seems that the higher formation of mixed pillars is reached in our solids

for an AMR of 2.0 %; in other words, at this AMR values the efficiency of the incorporated cations is optimal.

It is remarkable that the catalytic performance of these solids runs parallel to the compensation of the cationic capacity (CC); there is a strong correlation between the ability of the polycations to exchange the clay charge and the catalytic performance of the resulting solids for the CWPO reaction. In other words, independently of the amount of iron or copper fixed, when the polycations compensated more CEC of the original clay, the final catalytic activity of the solids was higher. This observation is strong evidence indicating a great specificity of the catalytic activity depending on the nature of the species that these cations can form after intercalation.

The chemical stability and reusability of the best catalysts, those with an AMR of 2.0 % in all series (NaAlFe₂, NaAlCu₂ and NaAlFeCu₂), was then checked by performing five consecutive catalytic tests (plots not shown). The loss of catalytic performance of the solids by reuse was imperceptible for the binary systems, in which the MO elimination reached around 85 % and 45 % for NaAlFe₂ and NaAlCu₂, respectively, after 1 h of reaction. However, for NaAlFeCu₂ the MO elimination reached close to 70 % at the same time of reaction, then decreasing steadily to 65 % in the fifth catalytic run, probably because of a slow leaching of the active metals during the successive runs.

III.3.2.b. BV-modified materials

Taking into account the results presented in the previous section, assuming that isomorphic substitution of the active metals (Fe and/or Cu) in the Keggin-like polycations may take place and that mixed pillars are the most active catalytic species in the CWPO reaction, it becomes evident that low AMR values are the most interesting to be explored in detail, particularly the range $AMR \leq 5.0$ %, when looking for the best compromise between catalytic activity and chemical stability. Besides, these values have been scarcely investigated in the literature. For this reason, additional samples with these AMR values were prepared, using a purified fraction of the raw clay as starting material (BV clay, Figure III.2). Some results for the characterization of the

obtained solids are given in Tables III.1 and III.2, and their catalytic behaviour is shown in Figure III.7. In this AMR range, the MO elimination rises with the content of iron and/or copper. Again, the Al/Fe system is confirmed as the most active in the elimination of the toxic molecule reaching eliminations exceeding 90 % at 240 min of reaction, regardless the AMR value. Both copper containing systems achieved MO elimination values close to only 70 % at the same time of reaction. AMR strongly affects the time required to reach the maximal performance; while the solid BVAIFe1 eliminates around 40 % of MO in 30 minutes of reaction, the sample BVAIFe5 reaches close to 80 % at the same time of reaction.

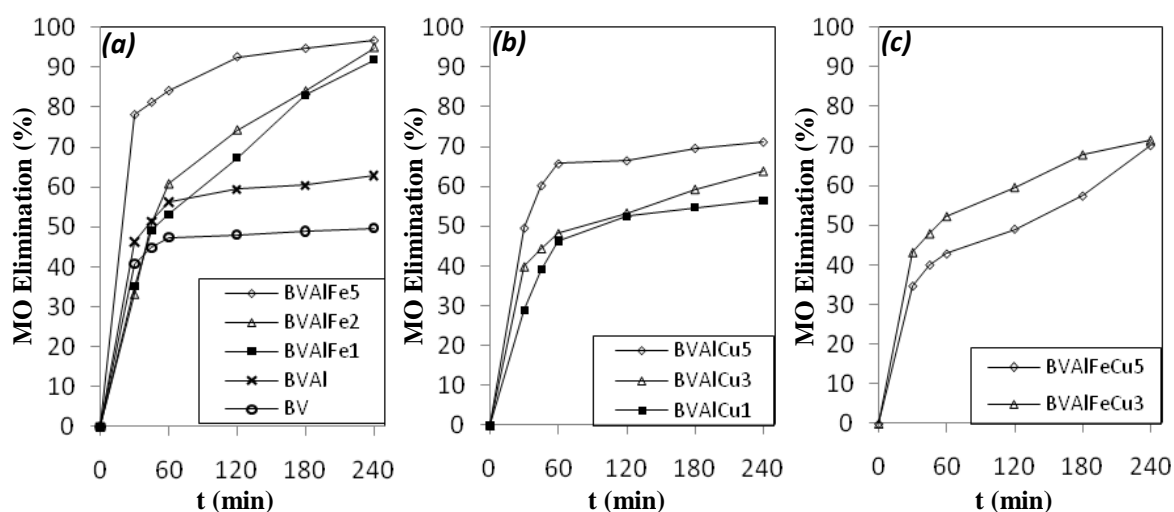


Figure III.7. Catalytic performance of the BV-derived PILCs modified at various AMR values, in the elimination of MO: (a) Al/Fe-PILCs ($\text{pH} = 3.7$); (b) Al/Cu-PILCs ($\text{pH} = 5.5$); (c) Al/(Fe-Cu)-PILCs ($\text{pH} = 4.6$). Set up: $[\text{MO}]_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$; catalyst loading = 5.0 g/dm^3 ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.15 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ addition flow rate = $2.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]_0 = 0.9$; Temperature = $18 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$; Pressure = 0.7 atm .

As said before, elimination of the azo dye by simple adsorption on the solids can be clearly ruled out, what can be seen from Figures III.6 and III.7. It is evident that the Al/Cu and the Al/(Fe-Cu) systems exhibit lower performance than that from the Al/Fe system. At this respect, Timofeeva *et al.* [4] have recently found that higher involvement of Cu in Al/(Fe-Cu)-PILCs ($\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Cu}) = 10/1$) leads to higher catalytic efficiency of the obtained materials in the CWPO reaction of phenol via a lower induction period. However, these authors also found that this catalytic enhancement conducted to lower stability of Fe to leaching, significant decreasing in the specific surface area of the final materials and lower amounts of iron effectively incorporated to the clay, the last parameter being the controller of the rate for full oxidation. Hence,

in the AMR range studied in the BV-series ($\leq 5.0\%$), not induction period for Al/Fe- neither Al/Cu-PILCs was observed, probably because these materials performed a faster reaction rate in the first hour of the tests. It is also worth noting that these authors used materials with AMR of 9.1% , clearly higher than the range explored by us, in which the amount of extra framework species deposited may significantly block microporosity of the materials being the responsible for the observed induction period in the Al/Fe-system. It may also be underlined that such an induction period was not observed by other researchers working with the same procedure of preparation for Al/Cu-PILCs, while it has been so far reported when copper catalyses the CWPO reaction under homogeneous conditions, due to formation in solution of non-reactive intermediates [61].

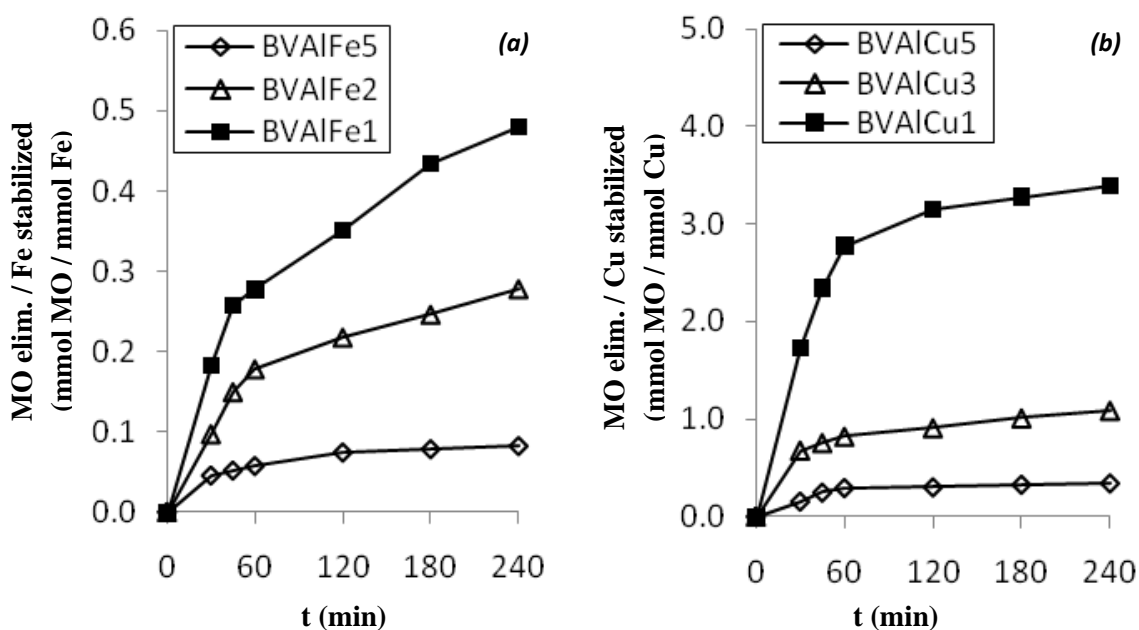


Figure III.8. Catalytic performance of BV-derived materials, referred to the net amount of active metal stabilized in every case. (a) Al/Fe-PILCs; (b) Al/Cu-PILCs.

If the catalytic activity is referred to the net amount of the active metals stabilized in the binary mixed systems, the catalytic performance per active site significantly decreases as the AMR value increases (Figure III.8). For high AMR values, high formation of external aggregates that strongly worsen the critical physicochemical features like textural properties and charge compensation efficiency may take place.

Thus, the best results per active site are obtained for an AMR of 1.0 %, for which most of the iron and copper fixed may form very active phases.

III.4. CONCLUSIONS

Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays were prepared from a Colombian bentonite. The effect of the loading of low amounts of the active metals (Fe and/or Cu) related to Al in the intercalating solutions ($AMR \leq 10\%$), in the physicochemical and catalytic (aqueous CWPO elimination of methyl orange) properties was investigated. The insertion of low amounts of active metals rose almost linearly with AMR for both binary mixed systems. In the three-metallic system, the stabilization of Cu varied randomly with AMR, while the stabilization of Fe was almost not affected by the presence of Cu. A competition between both active metals for octahedral sites into the framework of Al_{13} polycations is proposed for the three mixed metal systems studied, also explaining why the stabilization of iron is around 15 times higher than that of copper in the binary systems. The compensation of the CEC of the clay by the polycations only depended of AMR for the Al/Fe-system. The basal spacing of the intercalated solids reasonably matched to the size of the different cations, what allowed us to propose that even Cu^{2+} may substitute small amounts of Al^{3+} in the Keggin-like polycations. H_2 -TPR curves showed several effects, suggesting the existence for low AMR values in Al/Fe-system, of Fe “decorating” alumina pillars and true mixed pillars. When AMR was higher than 5 %, the textural properties worsened, probably by formation of aggregates that blocked the porosity, provoking a decrease of the catalytic activity. $AMR > 2\%$ did no longer enhance the catalytic activity, mainly in the Al/Cu-system. This seems to be related to the ability of the polycations to compensate the CEC of the starting clay and to stabilize higher fractions of the active metal(s) as isolated species, not worsening the textural properties. The lower catalytic activity of the Al/Cu-PILCs is due to the very low amounts of Cu stabilized by the pillaring procedure, as their activity referred to the net amount of the active metal stabilized is even higher than for Al/Fe-PILCs.

III.5. REFERENCES

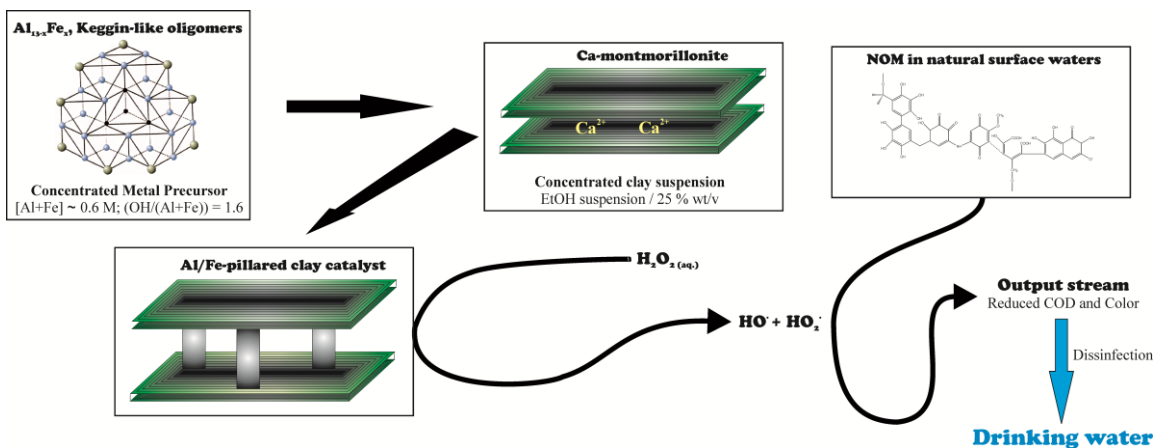
- [1] J. H. Ramirez, M. Lampinen, M.A. Vicente, C.A. Costa and L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284-294.
- [2] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J-M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Res.* 39 (2005) 3891-3899.
- [3] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, Y.A. Chesalov, S.V. Tsybulya, V.N. Panchenko, E.Ts. Dashinamzhilova, *Appl. Catal. B - Environ.* 88 (2009) 127-134.
- [4] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, E.P. Talsi, V.N. Panchenko, A.V. Golovin, E.Ts. Dashinamzhilova, S.V. Tsybulya, *Appl. Catal. B - Environ.* 90 (2009) 618-627.
- [5] Y. Segura, R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 417-424.
- [6] A. Rodríguez, G. Ovejero, J.L. Sotelo, M. Mestanza and J. García, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 498-505.
- [7] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martínez, M.I. Pariente, *Catal. Today* 149 (2010) 334-340.
- [8] A.L. Barros, T.M. Pizzolato, E. Carissimi, I.A.H. Schneider, *Miner. Eng.* 19 (2006) 87-90.
- [9] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51-59.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, *Catal. Today* 55 (2000) 61-69.
- [11] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B - Environ.* 47 (2003) 219-256.
- [12] Y-P. Chen, S-Y. Liu, H-Q. Yu, H. Yin, Q-R. Li, *Chemosphere* 72 (2008) 532-536.
- [13] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J-M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Appl. Catal. B - Environ.* 27 (2000) L225-L230.
- [14] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J-M. Tatibouët, *Appl. Catal. B - Environ.* 44 (2003) 1-8.
- [15] A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas, J.A. Zazo, A. Bahamonde, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B - Environ.* 86 (2009) 69-77.
- [16] P. Bautista, A.F. Mohedano, N. Menéndez, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Catal. Today* 151 (2010) 148-152.
- [17] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Polym. Advan. Technol.* 19 (2008) 186-200.
- [18] J.H. Ramírez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. B - Environ.* 71 (2007) 44-56.
- [19] M.N. Timofeeva, M.S. Mel'gunov, O.A. Kholdeeva, M.E. Malyshev, A.N. Shmakov, V.B. Felonov, *Appl. Catal. B - Environ.* 75 (2007) 290-297.

- [20] A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B - Environ.* 93 (2010) 339-345.
- [21] M.N. Timofeeva, M.E. Malyshev, V.N. Panchenko, A.N. Shmakov, A.G. Potapov, M.S. Mel'gunov *Appl. Catal. B - Environ.* 95 (2010) 110-119.
- [22] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, A.B. Ayupov, V.N. Panchenko, A.V. Kulikova, *Appl. Catal. B - Environ.* 59 (2005) 243-248.
- [23] L.A. Galeano, S. Moreno, *Rev. Colomb. Quím.* 31 (2002) 57-69.
- [24] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, *Micropor. Mesopor. Mat.* 107 (2008) 46-57.
- [25] J.H. Ramírez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, *Appl. Catal. B - Environ.* 98 (2010) 10-26.
- [26] W.Y. Lee, B.J. Tatarchuk, *Hyperfine Interact.* 41 (1988) 661-664.
- [27] W.Y. Lee, R.H. Raythatha, B.J. Tatarchuk, *J. Catal.* 115 (1989) 159-179.
- [28] F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gatinéau, *Clay Miner.* 28 (1993) 109-122.
- [29] T. Bakas, A. Moukarika, V. Papaefthymiou, A. Ladavos, *Clay Clay Miner.* 42 (1994) 634-642.
- [30] I. Pálinkó, K. Lázár, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* 410-411 (1997) 547-550.
- [31] I. Pálinkó, A. Molnár, J.B. Nagy, J-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, I. Kiricsi, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 93 (1997) 1591-1599.
- [32] W. O'Neil Parker Jr., R. Millini, I. Kiricsi, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 571-575.
- [33] T. Mandalia, M. Crespin, D. Messad, F. Bergaya, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 19 (1998) 2111-2112.
- [34] C. Belver, M.A. Vicente, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B - Environ.* 50 (2004) 227-234.
- [35] S.A. Ong, E. Toorisaka, M. Hirata, T. Hano, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 297-302.
- [36] J. Barrault, J-M. Tatibouët, N. Papayannakos, *CR Acad Sci. II c 3* (2000) 777-783.
- [37] J-M. Tatibouët, E. Guélou, J. Fournier, *Top Catal.* 33 (2005) 225-232.
- [38] A.C.D. Newman, G. Brown, in: A.C.D. Newman (Ed.), *Chemistry of clays and clay minerals*, Mineralogical Society Monograph No 6, Mineralogical Society, 1987.
- [39] L. Chmielarz, P. Kústrowski, M. Zbroja, B. Gil-Knap, J. Datka, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B - Environ.* 53 (2004) 47-61.
- [40] R. Ben Achma, A. Ghorbel, S. Sayadi, A. Dafinov, F. Medina, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1116-1120.
- [41] J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirier, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2933-2939.
- [42] J.Y. Bottero, D. Tchoubar, J.M. Cases, F. Fiessinger, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3667-3673.

- [43] J. Thorez, Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy, Institute of Mineralogy, Liege State University, Belgium, 1976.
- [44] N.R. Sanabria, M.A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal. A - Gen.* 356 (2009) 243-249.
- [45] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751-767.
- [46] K. Chen, Q. Yan, *Appl. Catal. A - Gen.* 158 (1997) 215-223.
- [47] N.R. Sanabria, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Lett.* 130 (2009) 664-671.
- [48] R. Kefirov, A. Penkova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, *Micropor. Mesopor. Mat.* 116 (2008) 180-187.
- [49] M. Richter, M.J.G. Fait, R. Eckelt, E. Schreier, M. Schneider, M-M. Pohl, R. Fricke, *Appl. Catal. B - Environ.* 73 (2007) 269-281.
- [50] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, A. Romero, *Appl. Catal. B - Environ.* 43 (2003) 43-56.
- [51] Q. Lin, J. Hao, J. Li, Z. Ma, W. Lin, *Catal. Today* 126 (2007) 351-358.
- [52] C. Belver, M.A. Bañares-Muñoz, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B - Environ.* 50 (2004) 101-112.
- [53] A. Gil, L.M. Gandía, M.A. Vicente, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 42 (2000) 145-212.
- [54] H-J. Wan, B-S. Wu, C-H. Zhang, H-W. Xiang, Y-W. Li, B-F. Xu, F. Yi, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1538-1545.
- [55] N. Pugazhenthiran, S. Ramkumar, P. Sathish Kumar, S. Anandan, *Micropor. Mesopor. Mat.* 131 (2010) 170-176.
- [56] L. Zhang, F. Lv, W. Zhang, R. Li, H. Zhong, Y. Zhao, Y. Zhang, X. Wang, *J. Hazard Mater.* 171 (2009) 294-300.
- [57] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishnappa, *J. Hazard Mater.* 164 (2009) 459-467.
- [58] J. Fernández, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A* 151 (2002) 213-219.
- [59] J.G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal. A - Gen.* 334 (2008) 168-172.
- [60] CRC Handbook of Chemistry and Physics. David R. Lide (Ed.), 85th ed., (2004) 8-19.
- [61] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Top. Catal.* 40 (2006) 207-219.

Capítulo IV

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



Research Highlights

- Preparation of Al/Fe-pillared clays from concentrated precursors is examined.
- An improved hydrolysis ratio for concentrated Al/Fe metal precursors is presented.
- Pillaring in ethanol suspension is less susceptible against the clay concentration.
- The clay catalysts display high NOM removals by CWPO for drinking water production.
 - High activity and catalyst stability are shown even under pH of reaction 7.5.

ABSTRACT

Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) has been assessed at semi-batch lab scale for the removal of natural organic matter (NOM) from raw surface water currently employed as feedstock in a drinking water treatment's plant. The peroxide solution has been stepwise added and its catalytic activation carried out by Al/Fe – pillared clays prepared from concentrated or diluted both, metal precursor solutions and clay suspensions (aqueous or ethanolic). An improved hydrolysis ratio ($\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$) of 1.6 was found by Ferron analyses for the preparation of the concentrated metal precursor ($[\text{Al}+\text{Fe}] = 0.628 \text{ mol/dm}^3$), without significant metal loss by precipitation. Increased concentration of the pillaring precursor solution led to: (i) slightly decreased and (ii) more broadly distributed XRD-basal spacings, but also (iii) higher cationic compensation on the starting clay. Ethanol as suspension medium enabled the oligomer intercalation to be less susceptible against the clay concentration. It was achieved up to 96 % of Chemical Oxygen Demand (COD) removal in 4 h and total color removal in less than 45 min of reaction for a selected catalyst, under very mild conditions of room temperature and atmospheric pressure. The clay catalysts displayed high chemical stability against iron leaching. In addition, the solid prepared from the concentrated metal precursor in a 25 wt/v. % ethanolic suspension successfully performed in a high demanding catalytic test, which involved very high humic substrate-to-catalyst ratio, prolonged time of reaction (24 h) and close to neutral pH of reaction (7.5), identical to that featured by the raw surface water.

Keywords: CWPO; Natural Organic Matter; Pillared clay; Drinking water; Humic substances.

IV.1. INTRODUCTION

One of the environmental concerns lately more studied is the efficient and affordable recovery of water resources contaminated with toxic organic compounds. Although the vast majority of the studies dealing with wastewater treatment to remove organic matter have involved microbiological steps as the best cost/benefit approach [1], this kind of technological application for feedstock refinement must be avoided in the production of drinking water. Microbiological safety is of course mandatory for these effluents and this is why disinfection is one of the stages demanding more care in the production of drinking water.

Although the removal of natural organic matter (NOM) from water resources has been usually solved by applying conventional coagulation/flocculation processes [2], a considerable increase in the content of NOM in surface waters has been observed during the past 25 years [3], in some cases, very difficult to be removed by standard physicochemical techniques. NOM brings many problems in drinking water treatment processes, including: *(i)* negative effect on water quality by color, taste and odor problems, *(ii)* increased coagulant and disinfectant dose requirements, which in turn results in increased sludge and potential harmful formation of Disinfection By-Products (DBPs), *(iii)* promoted biological growth in distribution systems, and *(iv)* increased levels of complexed heavy metals and adsorbed organic pollutants [4]. Therefore, the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the treatment of surface streams in the production of drinking water has recently attracted a great interest. The AOPs are a set of technologies addressed to afford a continuous generation of hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$) by catalytic, photolytic, photo-catalytic, etc. strategies of activation, which are able to deplete a wide range of organic substances otherwise difficult to biodegrade [5].

Several studies have been recently devoted to find out the potential role that AOPs may play in the removal of NOM from natural waters. Most of them have assessed techniques where activation is carried out by means of radiation or dissolved

catalysts [4], for instance: UV-light based applications (UV/H₂O₂) [6]; ozone based applications (O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂/TiO₂) [7,8]; heterogeneous photo-catalysis (TiO₂/UV) [9] and Fenton homogeneous processes [10]. Although activation by solid catalysts displays clear advantages in terms of active site reusability and easier separation from the final effluent, till now the ability of heterogeneous Fenton – like catalyzed processes for NOM removal, other than those employing also some kind of radiation, has been rather scarcely studied in this application.

Among the AOPs, strong efforts are being done to develop solid catalysts able to generate the reactive radicals under ambient conditions of temperature and pressure, often being referred to as Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). The Al/Fe-pillared clays constitute one of the most promising groups of structured materials that have successfully accomplished such a task [11,12]. Pillaring of natural or synthetic clays consists in the intercalation of voluminous inorganic polycations driven by cationic exchange, wherein by far the system more studied has been the tri-decameric Keggin polycation (Al₁₃)⁷⁺ [13,14]. Thus, the structural sheets of the hosting aluminosilicate are stabilized upon thermal treatment in a swollen form, delivering a nanostructured wafer-shaped set of channels available for adsorption and catalysis. Since they can be usually prepared from natural clays quite abundant worldwide, the resulting modified materials display remarkable applicability to solve environmental problems at big scale, under low cost.

Therefore, several works have been recently devoted to optimize some variables for the preparation of Al/Fe-PILCs like the Hydrolysis Ratio (HR, the molar ratio hydroxyl/metals) [11] and the Atomic Metal Ratio (AMR, the amount of a pillaring metal referred to the total amount of them in mixed pillaring solutions) [12]. However, the method of preparation still needs to be further improved in order to efficiently work on concentrated suspensions. Conventional procedures for preparation of pillared clays involve slow dropping of low concentrated metal oligomeric solutions (typical total metal concentration < 0.1 mol/dm³) on diluted clay suspensions (commonly, 2 – 5 wt/v. %), consuming significant volumes of water [15]. Although some investigations have recently faced on this problem applying microwaves or ultrasound [16,17] along

the step of clay intercalation in concentrated suspensions with promising results, it obviously implies the consumption of an extra amount of energy. Storaro et al. [18] proposed some time ago that by using a solvent with low dielectric constant like acetone rather than water as suspension medium, the intercalation of completely unrefined Ca-rich smectites was improved, avoiding its gelation along the process even in highly concentrated clay suspensions. It is worth noting that calcium-rich aluminosilicates are one of the most commonly occurring cationic forms of smectites in nature [19]. Moreover, to our best knowledge the use of cheaper, less volatile and more easily handled solvents also featuring low dielectric constant like ethanol, has not been assessed as suspension medium for this preparative approach.

Aiming to contribute in the same sense, some methodologies to generate Keggin-like aluminium oligomeric pillaring precursors under concentrated conditions have been tested. Among others, preparation from concentrated metal solutions [20,21] and generation of a solid polymeric precursor from sulfate precipitation followed by nitrate metathesis [22,23], can be mentioned. Moreover, it has been realized as a big trouble that either, final metal concentrations higher to 0.2 mol/dm^3 in the partially hydrolyzed solutions [20] and/or HR values lower than 1.5 [24] conduce to meaningful decrease in the fraction of the metals forming Keggin-like Al_{13} pillaring species. Besides, to avoid significant precipitation of the metal hydroxides, the use of high concentrated metal solutions obligates to carry out the hydrolysis step using smaller base amounts and in turn lower final HR values than the typical range found optimal, 2.0 – 2.5 [24].

Therefore, in the present work pillared clays from both diluted or concentrated ethanol or water/clay suspensions and diluted or concentrated mixed (Al/Fe) metal oligomeric pillaring precursors were prepared. The proper HR value for the preparation of the concentrated mixed metal precursor, while minimizing the metal loss by precipitation, was previously established by Ferron analyses. The resulting materials were examined in the CWPO treatment of raw surface water, recording Chemical Oxygen Demand (COD) and true color depletion profiles. The input stream is currently employed as feedstock of the Pasto (Colombia) city's drinking water treatment plant

and satisfies the demand of close to half a million people. The reaction was carried out under semi-batch lab scale at room temperature and atmospheric pressure.

IV.2. EXPERIMENTAL

IV.2.1. Materials

The starting material for the preparation of the clay catalysts was a natural bentonite from the Cauca Valley region-Colombia, already carefully characterized [12,16]. Before the pillaring procedure, the raw mineral was particle-size refined by sedimentation ($\leq 2 \mu\text{m}$ fraction), yielding a material (BV) with Cationic Exchange Capacity (CEC) of 89 meq/100g (dry basis). The mixed metal oligomeric precursor for pillaring was prepared employing $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, from Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, from Mallinckrodt) and NaOH ($\geq 99.8\%$, from Mallinckrodt), all used as received. The clay suspensions were prepared in distilled water or ethanol ($\geq 99.5\%$, ACS reagent, from Sigma-Aldrich).

IV.2.2. Preparation of the Al/Fe-mixed hydrolyzed solutions

Two Al-Fe mixed pillaring precursors, a diluted and a concentrated one, were prepared with identical Fe charge (AMR = 2.0 %; Al/Fe molar ratio = 49). For reference purpose, a sample of the starting clay was also pillared with single Al-hydrolyzed solution (sample BVAI-W2), prepared according to the conventional procedure, that is, from diluted both pillaring solution and aqueous clay suspension. The mixed diluted precursor was prepared from a slightly modified conventional method already reported [12]. A couple of $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solutions were mixed to reach the desired AMR value. Afterwards, a $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ solution was slowly added throughout 8 h at 343 K under reflux in proper amount to get a final molar Hydrolysis Ratio ($\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$) of 2.0. The obtained solution, having a final metal concentration $[\text{Al}+\text{Fe}] = 0.068 \text{ mol/dm}^3$, was then left to cool down till room temperature before being added on the clay suspension.

In the case of the concentrated Al/Fe intercalating precursor, a similar methodology was used, excepting the following features: the mixed aqueous solution of metal chlorides was 2.23 mol/dm^3 [Al+Fe], which was thereafter hydrolyzed by a 1.2 mol/dm^3 NaOH solution getting a final HR value of 1.6. The final metal concentration [Al+Fe] was 0.628 mol/dm^3 .

IV.2.3. Preparation of the catalysts

The procedure to prepare the mixed pillared clays was adapted from various literature reports [15,18]. The previously prepared either, diluted or concentrated Al- or Al/Fe-hydrolyzed solution was slowly dropped under stirring ($\approx 1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$) onto a 2.0 or 25.0 wt/v. % ethanolic or aqueous suspension of the starting clay, always in sufficient amounts to get a final loading of $20 \text{ meq}_{\text{metals}}/\text{g}_{\text{clay}}$. Afterwards, the resulting suspension or kind of sludge was aged along 12 h at room temperature, thoroughly dialyzed (dialysis tubing cellulose membrane, D9527 Sigma-Aldrich) in distilled water to remove the ion excess, dried at 333 K and heated under air at 773 K for 2 h to obtain the final catalyst. The samples are designated starting by the clay mineral (BV), the metals involved, its iron AMR percentage, and the letter "C" only accounting for the materials prepared from the concentrated metal precursor, followed by "W" or "EtOH" for water or ethanol as suspension medium respectively, finishing with the clay's concentration percentage (Table IV.1). Since every solid catalyst was prepared twice, the average physicochemical features are displayed.

IV.2.4. Analytical methods

X-ray diffraction (XRD) patterns of the clay catalysts were recorded over oriented specimens in a Siemens D-500 diffractometer, working at 40 kV and 30 mA with a scanning speed of $2^\circ/\text{min}$, employing $\text{CuK}\alpha$ filtered radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The elemental analyses of the solid materials were carried out by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) in a Perkin Elmer 3110 spectrometer.

Table IV.1. Conditions of preparation, CEC compensation, basal spacing and Al and Fe contents in the clay catalysts.

Sample	[M] ^a (mol/dm ³)	[BV] ^b (wt/v %)	Susp. medium	HR ^c	CC ^d (%)	d ₀₀₁ ^e (nm)	fwhm ^f (2θ °)	Solid content	
								Al (wt. %)	Fe (wt. %)
BV	NA	NA	NA	NA	0	1.45	1.55	11.26	7.75
BVAI-W2	0.068	2.0	Water	2.0	81	1.92	1.35	15.32	7.67
BVAIFe2-W2	0.068	2.0	Water	2.0	55	1.97	1.15	15.55	8.51
BVAIFe2C-W2	0.628	2.0	Water	1.6	69	1.78	1.25	15.68	8.03
BVAIFe2C-W25	0.628	25.0	Water	1.6	66	1.93	1.10	15.80	8.29
BVAIFe2C-EtOH2	0.628	2.0	EtOH	1.6	73	1.84	1.55	NM	NM
BVAIFe2C-EtOH25	0.628	25.0	EtOH	1.6	69	1.80	1.48	15.86	8.47

^a [M] = Total metal concentration in the hydrolyzed precursor. M = Al or (Al+Fe); ^b [BV] = Concentration of the clay suspension; ^c Hydrolysis Ratio (see the text); ^d CC = percentage of the cationic-exchange capacity in the starting material that was compensated by the intercalating solution (see the text for more details); ^e Obtained from oriented specimens; ^f Full Width at Half Maximum of the d₀₀₁ peak; NA = Not applicable for this sample. NM = Not measured.

The Cationic Exchange Capacity (CEC) of the solids was determined by saturation with 1.0 mol/dm³ ammonium acetate solution under reflux, followed by repeated washing with distilled water and centrifugation to eliminate the excess of ammonium ions. The amount of retained ammonium was established by micro-Kjeldahl analysis. The results are interpreted in terms of the CEC compensation reached on the starting clay by the pillaring procedure, expressed as follows for a given x sample:

$$CC_x (\%) = ((CEC_0 - CEC_x)/CEC_0) \times 100$$

Where CEC₀ is the cationic exchange capacity of the starting clay, BV in this case, and CEC_x is the value obtained for the given modified material x.

The HR value and the concentration of the metals to be employed in the preparation of the concentrated pillaring precursor were determined by a set of screening experiments. The relative concentration of Keggin-like species as a function of both, the HR value (2.0 – 2.5) and the starting concentration of the metals (0.2 – 1.0 mol/dm³) was measured by kinetic resolution at 366 nm using the Ferron reagent (8-hydroxy-7-iodo-5-quinolinesulfonic acid > 99.0 %, Aldrich), following the methodology reported by Feng *et al.* [24]. For preparation of the Ferron colorimetric solution, sodium acetate and hydrochloric acid, both A.R. grade, were also used, employing a method

from Feng *et al.* [25]. It has been recently shown that under low iron contents ($[\text{Fe}]/[\text{Al}] \leq 0.05$), like in the present work, interference of this metal on the observed speciation can be safely neglected [25] and then simplified colorimetric solution was used. The total concentration of the dissolved Al and Fe was recorded by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) on the metal precursors previously micro-filtered to remove precipitated moieties (0.45 μm membranes). Fraction (Al-Fe)_a was determined from measured absorbance at 1.0 min of reaction, and the (Al-Fe)_b one at 2.0 h of reaction for every solution. The metal content not detected with the reagent, that is, the difference between the total and the complexed amounts together with that precipitated along the hydrolysis treatment comprised the last measured Ferron fraction (Al-Fe)_c (see detailed explanation in a forthcoming paragraph).

In order to meet the local quality control regulations, COD and true color were the parameters adopted to follow the NOM content in the aqueous streams. Both parameters were measured according to validated standard methodologies from APHA-AWWA-WPCF [26]. COD was determined using the closed reflux colorimetric method 5220D properly adapted to operate at low concentrations by measuring at 444 nm. True color (Color_{455}) was recorded at 455 nm by spectrophotometric single wavelength method 2120C, using a 500 Platinum-Cobalt Units (PCU) standard color solution, from Hach Company. All the spectrophotometric measurements were made in a Perkin Elmer lambda 11 instrument. The entire analytical measurements were replicated and the corresponding average values reported.

IV.2.5. Catalytic experiments

A unique sample of raw surface water was taken from Pasto River in the intake of the Centenario plant, the drinking water facility of Pasto city at southwest Colombia, stored at 277 K and used to perform all the catalytic runs ($\text{COD} = 40.14 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $\text{Color}_{455} = 42 \text{ PCU}$; $\text{pH} = 7.15$; $\text{Cl}^- = 2.7 \text{ mg}/\text{dm}^3$; $\text{P-total} = 3.7 \text{ mg}/\text{dm}^3$; $\text{N-total} = 7.9 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Continuous monitoring of these parameters by the treatment's plant operator on the raw surface water along a year 2010 showed a high seasonal variability in COD content (15-40 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$) as well as in apparent color (115-295 PCU). The

catalytic oxidations were carried out using 450 cm³ of the starting sample in a 500 cm³ glass semi-batch reactor operating at room temperature and atmospheric pressure (291 K, 72 kPa), with continuous magnetic stirring of the reaction mixture (200 rpm). The pH was continuously controlled at 3.7 by dropping 0.1 mol/dm³ H₂SO₄ or NaOH solutions, according to the optimum value reported for Al/Fe-PILCs in the CWPO reaction [27]. The solid catalyst was added into the reaction vessel in one of two loadings, 0.5 g/dm³ or 5.0 g/dm³, and the mixture kept under stirring by 15 min. Then, 24.0 cm³ of fresh-prepared 0.047 mol/dm³ hydrogen peroxide solution, equivalent to the stoichiometric amount for complete oxidation according to the theoretical ratio of 1.0 mg/dm³ of H₂O₂ needed by every 470.6 mg O₂/dm³ of COD [28], started to be fed into the reacting recipient under a flow rate of 6.0 cm³/h. The addition of the catalyst to the system was taken as zero time of reaction, although peroxide addition only started 15 min later. Air bubbling was maintained along all the experiment under a constant flow rate. Periodic sampling was made throughout 4 h of reaction for every experiment. Samples of 4.0 cm³ were immediately micro-filtered after taken (Millipore 0.45 μm), a fraction of 1.5 cm³ was used to determine true color₄₅₅ while the remaining 2.5 cm³ were employed for COD analysis for each one. The error introduced in the measurements by filter's NOM adsorption was offset by applying identical procedure on the starting stream (zero time of reaction) and by plotting COD and color depletion in percentage instead than absolute concentrations; 0.45 μm micro-filtering also avoided that settlement of suspended particles would partially explain observed NOM removal. The output streams were analyzed by AAS in a Perkin-Elmer 2380 atomic absorption spectrometer to determine Fe concentration, checking by this way the metal stability in the solid catalysts.

In order to estimate the catalyst reusability in terms of catalytic activity and chemical stability, a set of six semi-batch runs was performed using the same chosen best catalyst. For such a purpose, once finished every catalytic experiment the catalyst was separated by filtration, washed twice with distilled water on the same filter paper and finally dried at 333 K. In order to ensure comparability throughout all the series of reuses, the volumes of the influent water and the peroxide solution were properly

adjusted every time to take into account the cumulative catalyst drained by sampling. In addition, a modified catalytic run was also carried out using the same material in prolonged operation under high demanding conditions of reaction. The procedure for such a catalytic experiment was identical to the already explained, excepting the following aspects. A sample of distilled water doped with completely soluble sodium humates stabilized at pH 7.5 (COD = 1185 mg O₂/dm³; Color₄₅₅ = 1100 PCU), was employed as highly concentrated substrate. The catalyst loading was set in 5.0 g/dm³, the concentration of the peroxide solution was 0.67 mol/dm³, its total volume 48 cm³ and it was added to the reacting vessel at a flow rate of 2.0 cm³/h until a final reaction time of 24 h was reached. The pH of reaction was controlled all the time in 7.5, pretty close to the pH exhibited by the natural surface water of Pasto River. The fraction of soluble humic substances was previously extracted from a local leonardite with 1.0 mol/dm³ NaOH solution, keeping constant the pH of the mixture at 7.5 to ensure full solubility under the conditions of the catalytic reaction. The leonardite is a surface lignite-type mineral characterized by a high content of humic substances, mainly humic acids [29]. It must be stressed that humic substances comprise a complex mixture of high molecular mass organic compounds that may resemble very closely the NOM usually polluting surface waters.

IV.3. RESULTS AND DISCUSSION

IV.3.1. Characterization of the clay catalysts

First of all, it must be pointed out that a detailed study about the physicochemical properties displayed by this kind of mixed pillared clays is available in a preceding work [12]. Particularly relevant to the present study is the fact that Fe AMR values below 5.0 % in the mixed system Al/Fe allowed the almost quantitative Fe uptake by the clay mineral respect to the planned one and the textural properties were not significantly affected with respect to the solid interlayered with single Al pillars (BVAI-W2: S_{BET} = 155 m²/g, S_{EXT} = 77 m²/g, V_{μp} = 0.038 cm³/g, V_{ptotal} = 0.120 cm³/g). A strong correlation between the compensation of the cationic capacity (CC) and the catalytic performance

of the resulting materials in the CWPO reaction was also evidenced. Besides, the stabilization of isolated species of the metal resulted clearly enhanced under the considered conditions of preparation, and the formation of aggregates of the metal oxide strongly minimized. It must be stressed that isolated species of iron are believed to be the main responsible for the improved catalytic activity of Al/Fe-PILCs in the CWPO reaction [12,27,30], while the extra-structural oxide aggregates appeared responsible for the leaching of the active metal under the oxidizing environment of reaction.

The expansion of the starting clay upon the pillaring processes was monitored by X-ray diffraction of oriented specimens. The low-angle patterns of the starting material (BV) and the clay after being modified under different conditions are compared in Figure IV.1. It can be seen that expansions of the starting material from around 1.45 nm (peak centered at 6.0°) were obtained in all the cases up to basal spacing values (d_{001}) between 1.78 and 1.97 nm. It is also noteworthy that higher concentration of metals in the mixed pillaring precursor led to broader basal spacing distribution (compare *fwhm* values for BVAIFe2-W2 and BVAIFe2C-W2 in Table IV.1). However, since the material pillared with single Al polycations (BVAI-W2), irrespective the concentration of the pillaring precursor, exhibited a broader peak distribution (*fwhm* = $1.35^\circ 2\theta$) than both Al/Fe-modified solids obtained from aqueous diluted clay suspensions, it can be inferred that the presence of Fe at low AMR apparently improved the distribution of the Al-based oligomers into the clay's interlayer space. There is also a slight increase in the attained top basal spacing using diluted both metal precursor and clay suspension when the second metal is involved in the pillaring precursor. Moreover, it is accompanied by a significant decrease in the cationic compensation (CC) accomplished by the mixed pillaring oligomers. Considering that the presence of iron gives a more acidic environment to the hydrolysis solution, the formation of highly condensed oligocations based in Al is probably more prevented, leading to narrower size and charge polycation distribution.

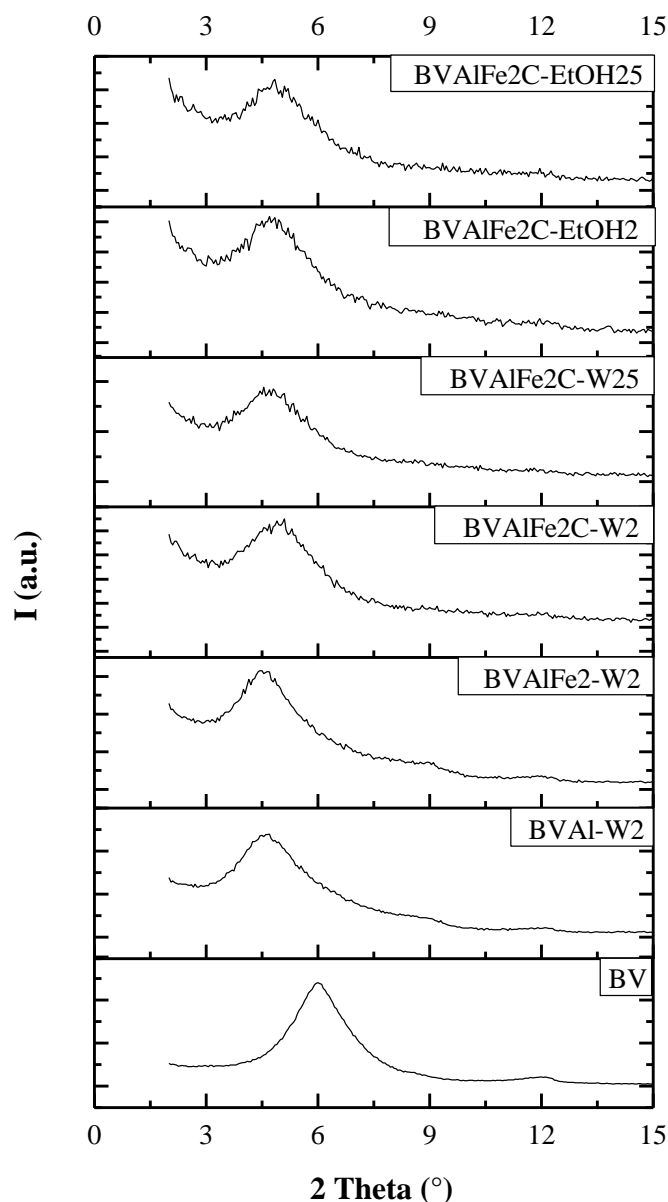


Figure IV.1. Low angle region X-ray diffraction patterns of oriented specimens of the starting and the modified clay materials

Regarding the HR value adopted in the preparation of the concentrated metal precursor, although as aforesaid several studies have evidenced that better intercalation of clays with Al/Fe mixed oligomeric solutions in diluted systems takes place in the range of HR 2.0 – 2.5 [11,15], the final pH of the solution once finished the hydrolysis step and then also the metal speciation might result strongly affected when starting from highly concentrated metal precursors [20]. Thus, a series of screening

experiments (see Table IV.2) was performed in order to realize the combined effect of the total final metal concentration (TMC, in the range of 0.2 to 1.0 mol/dm³) and the HR value (2.0 – 2.5), on the fraction of the metals truly constituting Keggin-like intercalating species ((Al-Fe)_b), by Ferron analyses. The Ferron reagent forms a chromophore complex with the aluminum species in liquid phase that can be easily recorded at 366 nm, whose generation takes place at different rates as a function of the degree of polymerization undergone by the metal. Thereby, the Ferron assay has been lately applied to distinguish three fractions: mononuclear Al, Al₂ and possibly Al₆ oligomers (Al_a); reactive polymers mainly composed by Al₁₃ species and part of Al₆ oligomers (Al_b) and inert high polymers or colloidal Al species (Al_c), in hydroxyl-Al solutions [24,25]. In a similar way, considering the low proportion of Fe employed in the preparation of the metal precursors used in this work, the Ferron measurements are recorded in Table IV.2 in terms of the mixed metal fractions (Al-Fe)_a, (Al-Fe)_b and (Al-Fe)_c, respectively.

Table IV.2. Ferron speciation of mixed metal pillaring precursors as a function of the total metal concentration and the hydrolysis ratio.

Sample	TMC ^a (mol/dm ³)	HR ^b	(Al-Fe) _a ^c	(Al-Fe) _b ^d	(Al-Fe) _c ^e	Al _{dis.} ^f (%)	Fe _{dis.} ^g (%)
TMC _{0.2} HR _{2.00}	0.2	2.00	0.179	0.302	0.519	99.9	96.7
TMC _{0.2} HR _{2.25}	0.2	2.25	0.134	0.285	0.581	99.3	98.5
TMC _{0.2} HR _{2.50}	0.2	2.50	0.159	0.335	0.506	96.5	87.6
TMC _{0.6} HR _{2.00}	0.6	2.00	0.220	0.140	0.640	98.8	86.3
TMC _{0.6} HR _{2.25}	0.6	2.25	0.163	0.130	0.707	97.4	79.5
TMC _{0.6} HR _{2.50}	0.6	2.50	0.215	0.127	0.657	99.4	96.4
TMC _{1.0} HR _{2.00}	1.0	2.00	0.226	0.141	0.633	85.6	82.1
TMC _{1.0} HR _{2.25}	1.0	2.25	0.124	0.130	0.746	88.8	75.7
TMC _{1.0} HR _{2.50}	1.0	2.50	0.057	0.115	0.828	62.7	58.8
Concentrated precursor	0.628	1.60	0.605	0.215	0.179	99.4	99.2

^a TMC = Total Metal Concentration in the final hydrolyzed precursor; ^b HR = Hydrolysis Ratio (see the text); ^c (Al-Fe)_a = Ferron Al and Fe monomers, dimers and low oligomers; ^d (Al-Fe)_b = Ferron Al and Fe Keggin-like oligomers; ^e (Al-Fe)_c = Non Ferron detectable and precipitated Al and Fe high polymers and colloidal species; ^f Al_{dis.} = Aluminum dissolved in final metal precursor; ^g Fe_{dis.} = Iron dissolved in final metal precursor.

The screening experiments showed that at low HR values the (Al-Fe)_b fraction resulted clearly favored, although such effect became less pronounced at low TMCs. Besides, as can be seen, higher concentrations of the metals led to meaningful reduction in the (Al-Fe)_b fraction for every HR, lowered final pHs together with increased fractions of the metals forming inert polymers colloids and sols, (Al-Fe)_c. Finally, lower percentages of Al and Fe remained dissolved as the HR was increased for every TMC, this effect being stronger for the higher metal concentration. It is ascribed to precipitation of single or mixed oxy-hydroxides of the metals throughout the hydrolysis stage, giving rise to variable loss of the metals in non-intercalating species.

Then, further experiments were carried out on TMC 0.6 mol/dm³, in order to find out the low HR limit value for which the fraction of the metals lost by precipitation along the hydrolyzing step approached to zero (Al_{dis.} and Fe_{dis.} in Table IV.2 also approaching to 100 %), while a significant (Al-Fe)_b pillaring fraction remained in solution. Besides, the selected HR value still should exceed 1.5 as the limit below which aluminum condensation to Keggin-like polycations was reported to be seriously disfavored [24]. Such an improved HR was found to be 1.6 and for that reason this value was employed to prepare the concentrated mixed metal precursor used in the intercalation of the clay mineral. Furthermore, it was verified that relative (Al-Fe)_b fraction in the finally selected concentrated precursor (TMC = 0.628 mol/dm³) remained even higher for HR = 1.6 (0.215) than for sample TMC_{0.6}HR_{2.0} (0.140). In addition, it was verified that metal loss under these conditions of preparation was insignificant (Table IV.2). Moreover, it must be pointed out that such a pillaring fraction anyway stayed smaller than the obtained for TMC_{0.2}HR_{2.5} (0.335), the biggest measured value among the samples prepared in the screening experiments. As said, it can be attributed to increased formation of “inert” (Al-Fe)_c fraction accompanying the depletion in the values of the (Al-Fe)_b fraction. However, the high (Al-Fe)_a value displayed by the concentrated precursor also suggests that an important amount of low condensed products still remained in solution, probably due to the relatively low HR adopted.

The effect exerted by the concentration of the metal oligomeric precursor on the physico-chemical features of the obtained clay catalysts can be noticed by comparison of samples BVAIFe2-W2 and BVAIFe2C-W2 (Table IV.1 and Figure IV.1). Higher concentration of the metals in the intercalating precursor led to lower basal spacing and less homogeneous oligomer distribution in the final material, but also higher cationic compensation was achieved on the starting clay. Besides, a lower amount of Fe was stabilized employing the concentrated precursor. It probably obeys to a broader size and charge distributions of the polycations formed upon the hydrolysis step, because of the different degrees of polymerization reached. In this sense, according to Chen et al. [20] the ϵ -Al₁₃ oligomers, $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, may be significantly transformed to non Ferron-detectable (Al_c), highly charged Al₃₀ polycations, $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$, together with increased clustering to sol-like polymers, under high metal concentration and prolonged thermal treatment (T ≈ 353 K; t ≥ 6 h of reaction), conditions close to those used in the present work. This could explain the simultaneous higher *fwhm* and CC values displayed by the material pillared with the concentrated metal precursor against that treated with the diluted one. Although Al₃₀ species could be expected *a priori* to develop larger basal spacings than Al₁₃ when intercalated in cationic clays, literature reports about the preparation of Al₃₀-PILCs are not still available. Furthermore, it must be here stressed that the structure of Al₃₀ polycations can be depicted as a couple of Al₁₃ units linked by a tetra-nuclear crown of the metal [31,32], by which the interlayer expansion of the clay mineral would be not necessarily larger than the statistical diameter of the Al₁₃ polycation (≈ 0.88 nm). Thereafter, it can be inferred that the low Ferron (Al-Fe)_b fraction measured in the concentrated mixed precursor cannot be straightforwardly interpreted as a decreased intercalating power of the oligomeric species generated therein. That is, the entire (Al-Fe)_c fraction measured by the Ferron analysis on hydrolyzed aluminum-based precursors could not be considered so inert for pillaring purposes, when the preparation involves a prolonged time of thermal treatment under a relatively high temperature. In fact, the fairly enhanced cationic charge displayed by Al₃₀ units would compensate de CEC of the starting clay in higher extent than Keggin-like polycations

alone, probably explaining the enhanced CC of the materials prepared from the concentrated precursor.

The effect of the concentration of clay aqueous suspensions on the intercalating profile can be discussed from samples BVAIFe2C-W2 and BVAIFe2C-W25. It is remarkable that as the concentration of the clay suspension was increased more than twelve times (Table IV.1), both basal spacing and oligomer distribution resulted clearly enhanced, whereas the cationic compensation, Fe and Al uptakes remained all almost unaffected. This effect could be ascribed to the decreased pH of the aqueous clay suspension as the clay concentration rose ($\text{pH}_{(2 \text{ wt/v. } \%)} = 5.13$; $\text{pH}_{(25 \text{ wt/v. } \%)} = 4.77$). Considering that the pH of the concentrated pillaring precursor was 3.81, it is expectable that as the clay suspension exceeds this value it may greatly affect the size and charge distribution of the pillaring species. It is noteworthy that the equilibrium of the metal species present in Al/Fe oligomeric precursors is fairly more likely to be destabilized by pH effects under concentrated conditions, leading to greater fraction of highly condensed polymer species to be formed, which are more difficult to be exchanged. It may arise not only to the increased metal concentration but also to the presence of iron into the oligomer's framework, or even as a monomer, which may readily develop hydroxide particles even under rather acidic environments. Note in Table IV.2 that ($\text{Fe}_{\text{dis.}}$) was more seriously affected against HR than ($\text{Al}_{\text{dis.}}$) once higher metal concentrations were used. As the more concentrated aqueous clay suspension provided more acidic conditions itself, it seems that the intercalating step was apparently conducted under more favorable conditions, by allowing lower polycation decomposition than in the diluted one. It resulted not only in a narrower oligomer size distribution, but also in enhanced expansion of the clay layers and slightly increased amounts of aluminium and iron incorporated in the final material.

This behavior was not fully reproduced for the samples prepared using ethanol as a suspension medium (BVAIFe2C-EtOH2; BVAIFe2C-EtOH25). In spite of the slightly lower *fwhm* value obtained in the more concentrated clay suspension, the basal spacing remained almost unaffected with respect to the diluted one. This behavior may be due to the lower polarity provided by the organic solvent, preventing the

aforementioned pH effect to play the foremost role, but may be also due to swelling restrictions imposed by using ethanol to suspend the montmorillonite. The oxophilic alkaline-earth Ca cations are known for maximizing the energy of the cation-dipole interactions with small polar compounds like ethanol and acetone [33]. Hence, ethanol may form interlayered complexes with the cation, but leading to basal spacings never exceeding 1.9 nm [18]. In addition, the decreased dielectric constant displayed by ethanol (24.3) comparable to that of acetone (19.1) [34], should enable the disposition of the calcium-rich clay particles to favor face-to-face aggregates more than in water (80.1), but avoiding gelation or excessive dispersion that would take place with the sodium-rich form of the aluminosilicate or inefficient intercalation of the pillaring precursor to occur. Sodium-rich bentonites are well known for swelling almost indefinitely [35], while their calcium-rich counterparts have been reported to be strongly reluctant to gelation in aqueous or acetone-based suspensions up to rather high concentrations (50 wt/v. %) [18]. Therefore, given the strong calcium character of the starting clay, apparently the gelation phenomenon did not affect in great extent the intercalation step even in the aqueous system for the range of clay concentrations here studied. In addition, it is also verified that change of the suspension medium from water to ethanol in the concentrated level (BVAIFe2C-W25 and BVAIFe2C-EtOH25) led almost to the same final contents of Al and Fe in the clay catalysts. Finally, the basal spacings displayed by the clay materials modified in ethanol suspension were close to 1.8 nm either, under low or high concentration, probably because of the swelling restrictions imposed by the use of the organic solvent.

IV.3.2. Catalytic performance of the clay catalysts

The catalytic performance of the materials in terms of COD removal is compared in Figure IV.2 against a catalyst blank (catalyst BVAIFe2-W2 with no peroxide added) and a peroxide blank (only peroxide with no catalyst added). In order to better point out the roles played by the iron incorporated on the clay catalysts through the pillaring process and the textural effects, the catalytic profile of sample BVAI-W2 is also included. It is shown that in spite of the low Fe AMR employed in the preparation of the

pillaring precursors (2.0 %) and the low amounts of Fe introduced in final materials (less than 1.0 wt. %; see Table IV.1), this quantity has a significant impact on the catalytic performance of the resulting materials. Moreover, it is also ruled out that simple adsorption might explain the differences in the COD removal displayed by Fe-clay catalysts, considering that specific surface and polar affinity of solid BVAI-W2 are quite comparable with respect to the properties of the Al/Fe mixed pillared clay prepared under the same conditions (BVAIFe2-W2, curve “catalyst blank” in Figure IV.2). In addition, the pretty low COD removal exhibited by the solid BVAI-W2 also shows that the iron content of the starting clay is not responsible for the high catalytic activity displayed by the pillared clays. The comparison with the “peroxide blank” reveals the very important role played by the catalysts in the activation of the oxidizing agent, leading to highly reactive hydroxyl radicals; the COD removal raised not over 30 % after 4 h of reaction in presence of the stoichiometric amount of peroxide and catalyst absence. Once the iron-modified clays were also added, the value raised to 64.6 % for a catalyst loading of 0.5 g/dm³, or up to almost complete NOM depletion (96.3 % COD removal) at the same time of reaction, as can be seen for 5.0 g/dm³ of catalyst BVAIFe2C-EtOH25.

Replacement of water by ethanol as suspension medium in the pillaring process not only did not decrease but even enhanced the catalytic performance of the catalysts prepared from the concentrated metal precursor (let's compare catalytic behavior of samples BVAIFe2C-W2 and BVAIFe2C-EtOH2). This enhancing was reflected both in the top COD removal reached at 4 h of reaction and, still more remarkable, in the faster contaminant depletion achieved at low times of reaction. At 75 min, corresponding to 60 min of oxidizing reaction, the COD removal of BVAIFe2C-W2 rose until close to 35 % while BVAIFe2C-EtOH2 attained 55 %. For the same series of solids but modified in clay suspensions of 25 wt/v. %, analogous behavior was verified probably also explained by slightly higher incorporation of iron (8.47 % versus 8.29 wt. %), though showing slightly less different COD removals (39 % and 54 %, respectively). It indicates that in spite of the lower and broadly distributed basal spacings exhibited by the materials modified in EtOH-suspensions (see Table IV.1), the intercalation and stabilization of the metal

oligomers leading to true mixed pillars was apparently better performed in the presence of the organic solvent. Besides, this pair of solids also featured slightly higher cationic compensation (CC) than their respective water-based suspensions.

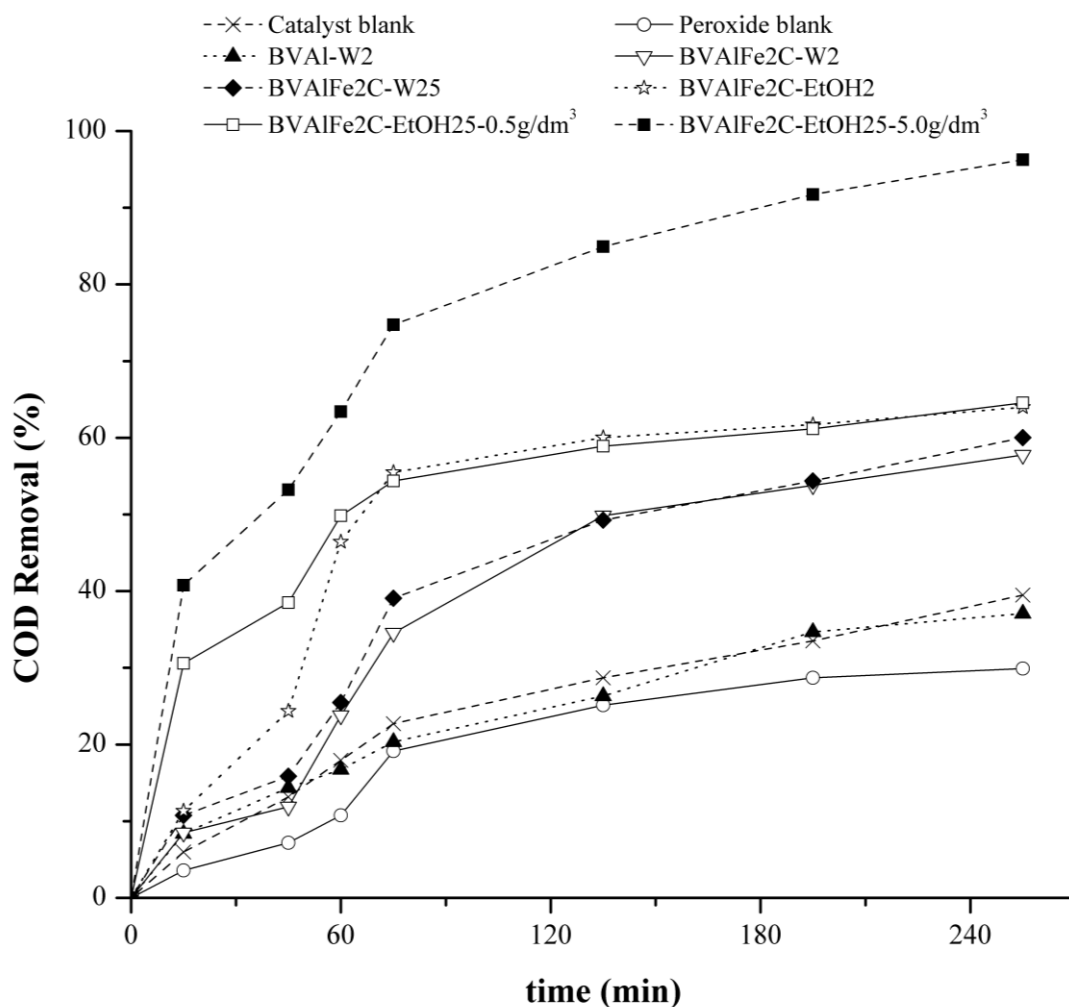


Figure IV.2. COD removals from raw surface water displayed by the clay catalysts. Set up: $[COD]_0 = 40.14 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; Catalyst loading = $0.5 \text{ g}/\text{dm}^3$ for all solids excepting sample BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/dm^3 ; $[H_2O_2]_{added} = 0.047 \text{ mol}/\text{dm}^3$; H_2O_2 addition flow rate = $6.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[COD]_0 = 1.0$; pH of reaction = 3.7; Temperature = $291 \pm 2.0 \text{ K}$; Pressure = 72 kPa.

On the other hand, when a ten-fold higher loading of the catalyst prepared under concentrated conditions in EtOH was applied (run BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/dm^3), a further improvement of the catalytic performance can be seen in terms of both the top COD removal achieved and the lower time of contaminant depletion. This must be due to the presence of higher amount of metal sites available to catalyze the peroxide

activation, whilst of course higher contribution of contaminant adsorption during the first 15 min of reaction is also evidenced. Finally, it must be stressed the presence of a kind of induction period taking place right after the equilibration step, in turn occurring along the first plotted 15 minutes without peroxide addition. It could be due to competition between peroxide and NOM molecules for the Fe active centers taking place in the first stages of the peroxide addition. Since it is well known that NOM has an important ability to complex metal ions [36], it is very plausible that aromatic NOM molecules established a coordinative interaction with the metal sites embedded into the catalyst pores in such early stages of CWPO reaction. Thereafter, once the peroxide molecules achieved a minimum critical interaction with the active metal, the NOM depletion by hydroxyl radicals began. The optimization of the catalyst/peroxide ratio may clearly allow a further improvement of the catalytic performance exhibited by this Al/Fe-pillared clay, in order to achieve complete COD removal from surface waters at still smaller times of reaction.

The color removal recorded along the same catalytic experiments is shown in Figure IV.3. Alike than for the COD removal, the color depletion in presence of the iron clay catalysts occurred fairly more efficiently than when either, only catalyst (catalyst blank), only peroxide (peroxide blank) or only the Al-pillared clay reference (BVAI-W2) were present. Among them, peroxide alone showed to be particularly poor for color elimination. All the Fe-modified materials attained 100 % of color depletion below 75 min of treatment (60 min of CWPO reaction). Moreover, catalyst BVAIFe2C-EtOH25 at 5.0 g/dm^3 was able to perform the same within 60 min of treatment (45 min of reaction). It demonstrates that CWPO reaction is very efficient in the NOM removal from natural waters, especially when their content represents significant color problems in resulting drinking water. It probably can be explained because of the extremely high reactivity towards aromatic compounds displayed by the hydroxyl radical [37], being such a hydrophobic fraction (humic and fulvic species) at the same time one of the main responsible for providing organic color to raw surface waters like the used in the present study [4]. Moreover, the profile of color removal observed for all the Fe-modified materials was almost undistinguishable confirming as before that

neither, clay concentration, suspension medium or metal concentration employed in the intercalating step affected significantly the color depletion from the raw surface water. The catalyst BVAIFe2C-EtOH25 used under the higher loading (5.0 g/dm³) was able to anticipate at least 15 min the full color removal.

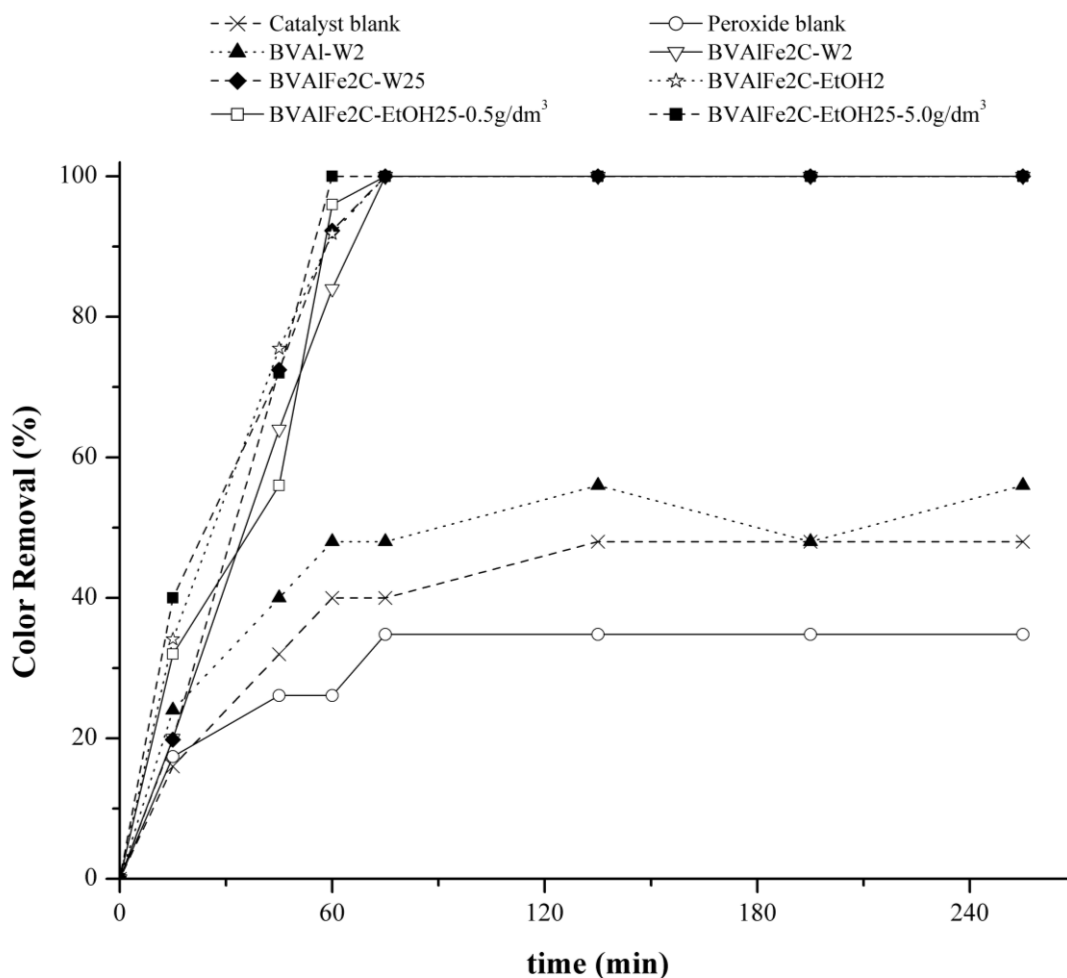


Figure IV.3. Color₄₅₅ removals from raw surface water displayed by the clay catalysts.

Set up: $[Color_{455}]_0 = 42$ PCU; Catalyst loading = 0.5 g/dm³ for all solids excepting sample BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/dm³; $[H_2O_2]_{added} = 0.047$ mol/dm³; H_2O_2 addition flow rate = 6.0 cm³/h; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[COD]_0 = 1.0$; pH of reaction = 3.7; Temperature = 291 ± 2.0 K; Pressure = 72 kPa.

The strong overlapping between the catalytic performances displayed by all of the modified materials in color removal contrasts with the clearly different profiles of COD removal exhibited by the same catalysts. It is probably due, as mentioned above, to a faster attack of active radicals on the hydrophobic fraction responsible of color. It

shows, at the same time, that color removal does not unambiguously imply total mineralization of such a fraction but only highly specific rupture of the chromophore centers therein involved along the earlier stages of reaction.

IV.3.3. Catalyst reuse and stability

AAS analyses of the output streams showed concentrations of dissolved iron always below 0.5 mg/dm^3 , indicating that very low contributions of observed COD or color removals could be attributed to homogeneous metal activation of peroxide. Besides, catalyst BVAIFe2C-EtOH25 was reused along six consecutive semi-batch experiments, without significant loss of activity as can be seen in Figures IV.4(a). and IV.4(b). (COD removal at final time of reaction declined from 65.7 % to 62.3 %; True Color₄₅₅ removal at 60 min declined from 89 % to 80 %). The high chemical stability against the metal leaching has been previously verified for such a kind of Fe-modified clay materials for AMR values below 5.0 %, thanks to decreased incidence of external oxide aggregates [12]. Then, probably the slight loss in catalytic performance may arise to cumulative, probably irreversible adsorption of high molecular mass organic moieties present in the aqueous influent.

In the other hand, Navalon et al. [38] have recently proposed that reusability in several runs is not a good criterion for stability since it depends on the substrate-to-catalyst ratio, and then a prolonged experiment under a very high ratio should be preferable to rank the true catalyst stability. Besides, the requirement of pH control has been claimed to be a serious drawback of either, homogeneous or heterogeneous Fenton catalysts, preventing their extended implementation in the treatment of real contaminant streams at big scale [4,38,39]. Thus, in order to estimate the maximal productivity of catalyst BVAIFe2C-EtOH25 in the application here proposed, an extra assay was performed under a very high demanding substrate-to-catalyst ratio, throughout 24 h of reaction (Figure IV.5). As can be seen, the use of almost thirty-fold times higher ratio between the substrate and the catalyst with respect to the precedent runs (Figures IV.2 and IV.3) led to a decrease in the final COD removal from 96 % to around 75 %, for identical peroxide stoichiometric dosage, while the color

removal at 6 h of reaction (the time spent for feeding 25 % of the peroxide dose, in turn the amount required for full color removal in the former run) was close to 90 %.

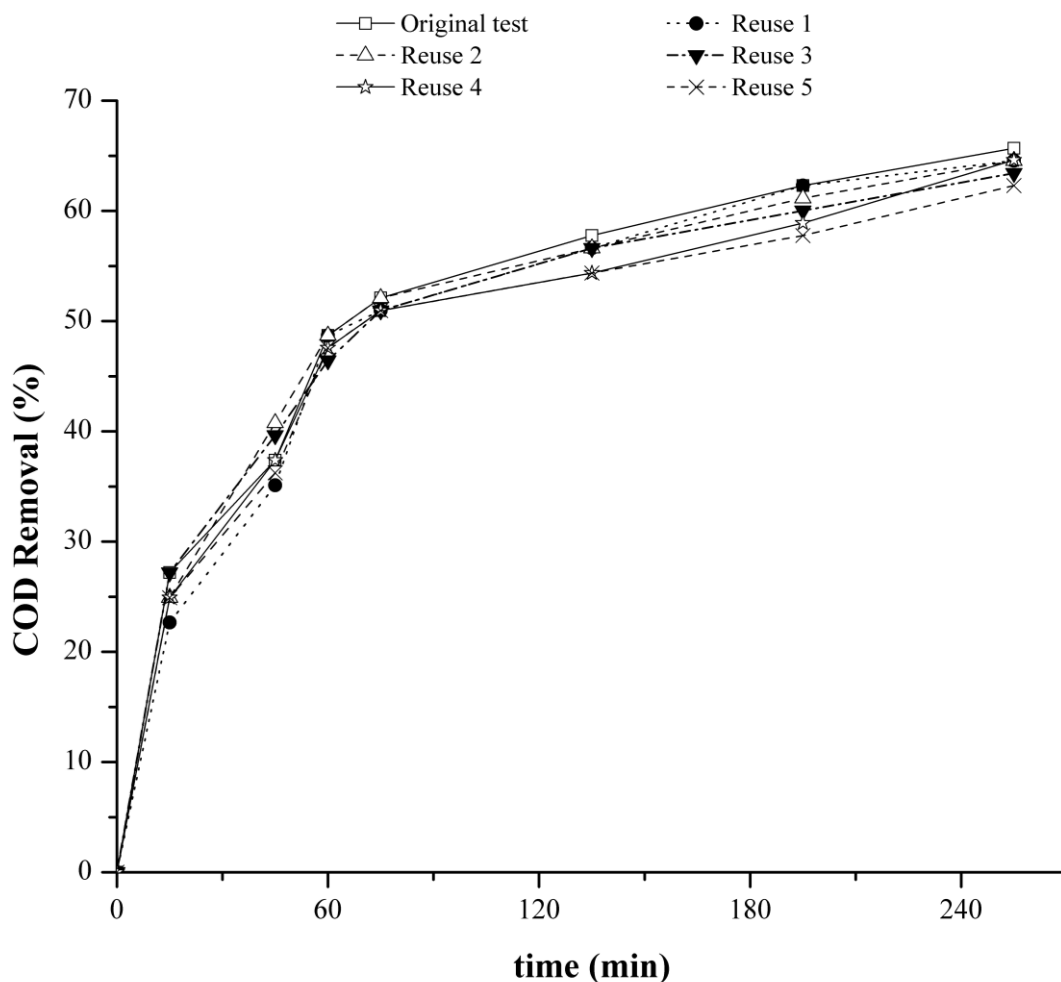


Figure IV.4. (a) COD removals displayed by reuse of BVAFe₂C-EtOH₂₅ catalyst.
Set up: $[COD]_0 = 40.14 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; Catalyst loading = $0.5 \text{ g}/\text{dm}^3$; $[H_2O_2]_{added} = 0.047 \text{ mol}/\text{dm}^3$; H_2O_2 addition flow rate = $6.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[COD]_0 = 1.0$; pH of reaction = 3.7; Temperature = $291 \pm 2.0 \text{ K}$; Pressure = 72 kPa.

Moreover, such a decrease in the catalytic performance results seemingly low compared with the same solid under a catalyst loading of $0.5 \text{ g}/\text{dm}^3$ (ten times lower) performing on the raw surface water, where maximal COD removal at total peroxide dosage was around 65 %. Then, the catalyst still carried out a better use of the oxidizing agent even under the extremely high concentration of humic substances employed as substrates. This can be due to the slower rate of peroxide addition, giving increased

chances for the catalyst to accomplish the activation to radicals, reducing the incidence of side reactions.

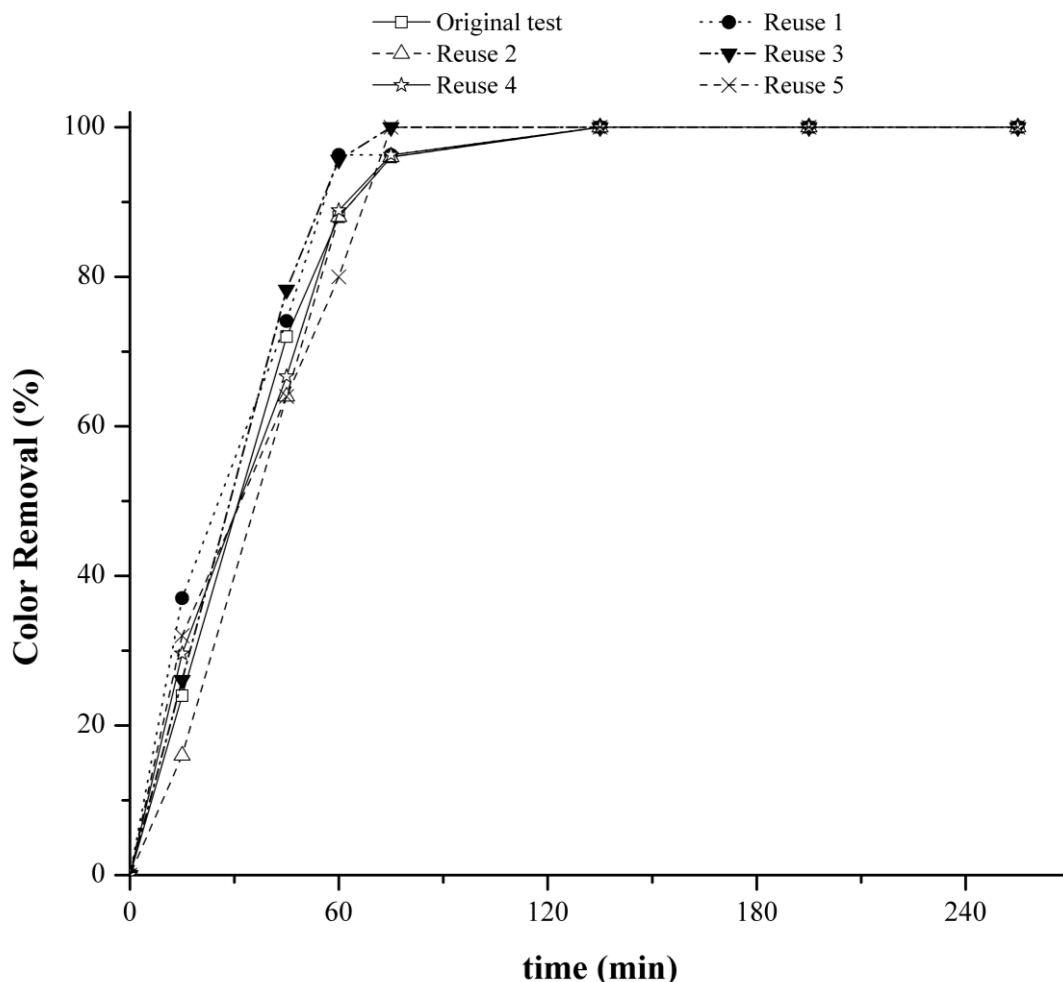


Figure IV.4. (b) $Color_{455}$ removals displayed by reuse of BVAIFe2C-EtOH25 catalyst.

Set up: $[Color_{455}]_0 = 42$ PCU; Catalyst loading = 0.5 g/dm^3 ; $[H_2O_2]_{added} = 0.047 \text{ mol/dm}^3$; H_2O_2 addition flow rate = $6.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[COD]_0 = 1.0$; pH of reaction = 3.7; Temperature = $291 \pm 2.0 \text{ K}$; Pressure = 72 kPa.

However, in terms of color removal, the productivity resulted more affected under high substrate-to catalyst ratio. As can be seen in run BVAIFe2C-EtOH25- 0.5g/dm^3 at Figure IV.3, total color depletion is achieved at 75 min under normal conditions, that is, 1 h of oxidizing reaction, whereas the same catalyst only removed close to 98 % of the initial color at total peroxide dosage (24 h) in the prolonged test. It

may arise to decreased adsorption of humic substances by the clay catalyst at the close to neutral pH or reaction employed in the maximal productivity test.

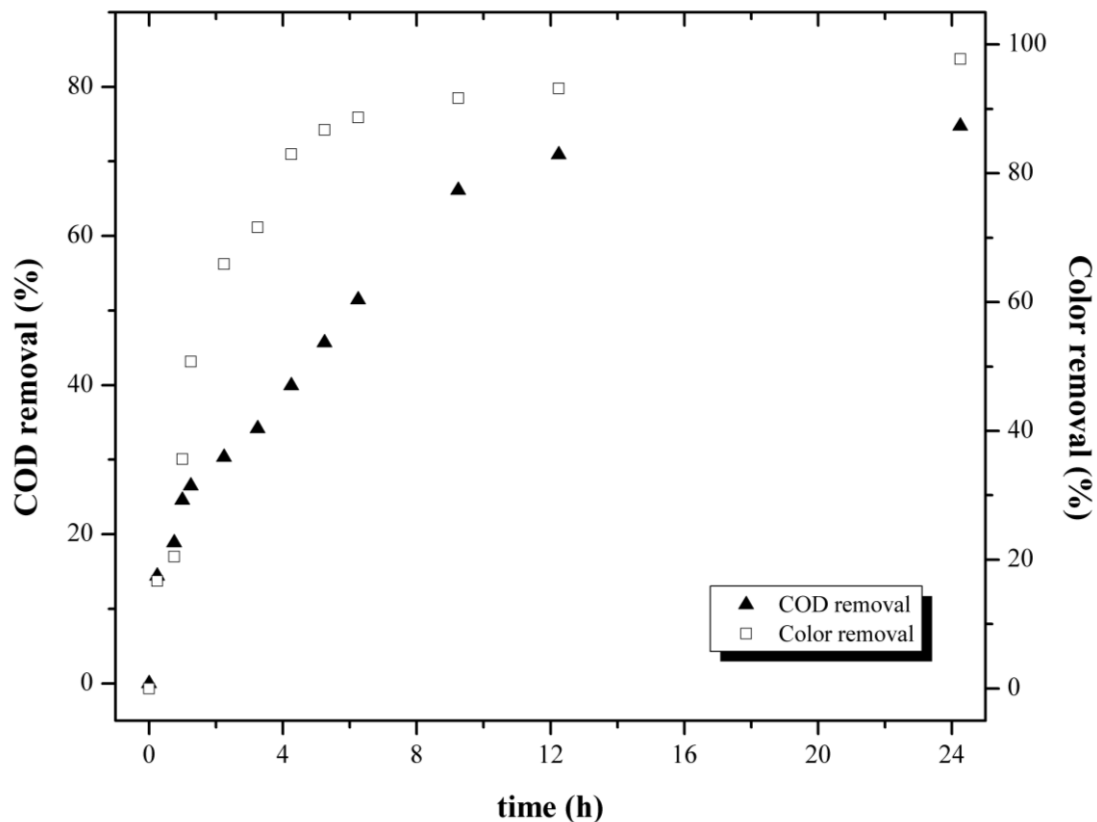


Figure IV.5. COD and $Color_{455}$ removals from humic-doped water by catalyst BVAIFe2C-EtOH25 along prolonged productivity assay. Set up: $[COD]_0 = 1185 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $[Color_{455}]_0 = 1100 \text{ PCU}$; Catalyst loading = $5.0 \text{ g}/\text{dm}^3$; $[H_2O_2]_{added} = 0.67 \text{ mol}/\text{dm}^3$; H_2O_2 addition flow rate = $2.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; final stoichiometric ratio $[H_2O_2]/[COD]_0 = 1.0$; pH of reaction = 7.5; Temperature = $291 \pm 2.0 \text{ K}$; Pressure = 72 kPa.

Since most of the carboxylate groups pending from aromatic structures featuring this kind of substances must be present in anionic form under neutral pH [40], the adsorption on the still negatively charged platelets of the clay may become strongly inhibited. Thus, the color removal under such conditions of pH must be addressed mainly by oxidation, without significant contribution of adsorption on the catalyst surface. This may also partially explain the higher relative efficiency displayed by the same catalyst in the COD removal with respect to the case of diluted substrate, because decreased organic adsorption may allow increased interaction of the peroxide molecules with the catalyst surface through the earlier stages of reaction. Finally, it is

remarkable the low sensibility of the clay catalyst to perform in the reaction as a function of the pH of reaction. As said, an optimal pH of operation for both homogeneous and heterogeneous Fenton processes based in iron species has been established, never exceeding 4.0 [27]. Moreover, and in spite of the increased incidence of peroxide self-decomposition reaction expectable at increased pH of work [41], the catalyst BVAIFe2C-EtOH25 displayed a pretty high catalytic performance under close to neutral pH and very high substrate strength.

IV.4. CONCLUSIONS

A series of Al/Fe-pillared clays prepared from concentrated precursors have been tested as active solids in the catalytic wet peroxide oxidation of NOM present in raw surface water. The metal speciation by Ferron analyses as a function of total concentration and hydrolysis ratio, allowed the determination of an improved hydrolysis ratio of 1.6 for the preparation of the concentrated mixed pillaring precursor having a final [Al+Fe] close to 0.63 mol/dm^3 . The preparation of the clay catalysts from such a concentrated mixed Al/Fe oligomeric precursor and a concentrated ethanol-based suspension resulted advantageous not only in terms of lower volume of suspension to be handled (more than one hundred times lower), but also by the improved catalytic performance displayed by the final materials, against the diluted and water-based precursors. High concentration in the metal precursor led to slightly decreased and broadly distributed basal spacings measured by XRD, but also higher compensation of the cationic exchange capacity of the starting clay. Partial transformation of Al_{13} Keggin-like polycations to highly charged Al_{30} units under high metal concentration and prolonged thermal treatment is hypothesized to explain it. The use of ethanol as suspension medium, exhibiting significantly lower dielectric constant than water, led to a pattern of expansion of the clay mineral fairly less susceptible to the concentration of the clay suspension.

The clay catalysts exhibited high NOM removal for raw surface water, being depleted over 95 % of the COD in 4 h and 100 % of the true color₄₅₅ in less than 45 min

of reaction for a conventional substrate-to-catalyst ratio. The catalysts also showed remarkable high stability against chemical leaching of the active metal from hosting aluminosilicate along several catalytic tests. Furthermore, a high demanding productivity test was carried out under a very high substrate-to-catalyst ratio, pH = 7.5 and prolonged time of operation (24 h), by employing humic substances extracted from a lignite-type mineral to simulate NOM charge. The material prepared from the concentrated metal precursor and the 25 wt/v. % clay suspension in ethanol successfully overpassed the test, showing decreased COD removal at total time of reaction but still more efficient use of the peroxide solution, even considering the less optimal for Fenton, close to neutral pH of reaction used. CWPO developed with Al/Fe-pillared clays prepared from concentrated precursors is claimed as an excellent heterogeneously catalyzed Fenton-like technology useful for NOM removal in drinking water production processes.

IV.5. REFERENCES

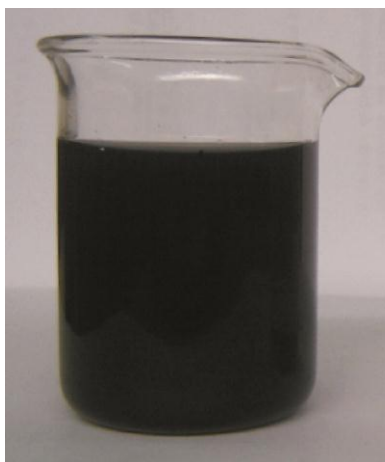
- [1] Y.J. Chan, M.F. Chong, C.L. Law, D.G. Hassell, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 1–18.
- [2] E.L. Sharp, S.A. Parsons, B. Jefferson, *Sci. Total Environ.* 363 (2006) 183–194.
- [3] A. Korth, C. Fiebiger, K. Bornmann, W. Schmidt, *Water Sci. Technol: Water Supply* 4 (2004) 55–60.
- [4] A. Matilainen, M. Sillanpää, *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.
- [5] Y.-P. Chen, S.-Y. Liu, H.-Q. Yu, H. Yin, Q.-R. Li, *Chemosphere* 72 (2008) 532–536.
- [6] T. Bond, E.H. Goslan, B. Jefferson, F. Roddick, L. Fan, S.A. Parsons, *Water Res.* 43 (2009) 2615–2622.
- [7] M. Lanao, M.P. Ormad, C. Ibarz, N. Miguel, J.L. Ovelleiro, *Ozone Sci. Eng.* 30 (2008) 431–438.
- [8] R. Mosteo, N. Miguel, S. Martin-Muniesa, M.P. Ormad, J.L. Ovelleiro, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 661–666.
- [9] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [10] E.H. Goslan, F. Gurses, J. Banks, S.A. Parsons, *Chemosphere* 65 (2006) 1113–1119.

- [11] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, Y.A. Chesalov, S.V. Tsybulya, V.N. Panchenko, E.Ts. Dashinamzhilova, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 127–134.
- [12] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 271–281.
- [13] T.J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 195–212.
- [14] D.R. Parker, P.M. Bertsch, *Env. Sci. Technol.* 26 (1992) 908–914.
- [15] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.-M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) L225–L230.
- [16] A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2009) 56–65.
- [17] S. Yapar, R. Torres-Sánchez, M. Emreol, P. Weidler, K. Emmerich, *Clay Miner.* 44 (2009) 267–278.
- [18] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi, *Microp. Mater.* 6 (1996) 55–63.
- [19] A.C.D. Newman, G. Brown, in: Newman, A.C.D. (Ed.), *Chemistry of clays and clay minerals*, Mineralogical Society Monograph No 6., Mineralogical Society, 1987, pp. 2-128.
- [20] Z. Chen, Z. Luan, J. Fan, Z. Zhang, X. Peng, B. Fan, *Colloid Surface A* 292 (2007) 110-118.
- [21] Y. Guo, G. Li, C-W. Zhao, Q. Zhao, J. Wang, Z. Luan, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 221-223.
- [22] B. Shi, G. Li, D. Wang, H. Tang, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 88-95.
- [23] G. Furrer, C. Ludwig, P.W. Schindler, *J. Colloid Interf. Sci.* 149 (1992) 56-67.
- [24] C. Feng, H. Tang, D. Wang, *Colloid Surface A* 305 (2007) 76-82.
- [25] C. Feng, B. Shi, D. Wang, G. Li, H. Tang, *Colloid Surface A* 287 (2006) 203-211.
- [26] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th. ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005. 5220D and 2120C.
- [27] J.-M. Tatibouët, E. Guélou, J. Fournier, *Top. Catal.* 33 (2005) 225–232.
- [28] Y. Deng, J.D. Englehardt, *Water Res.* 40 (2006) 3683–3694.
- [29] Z.C. Zeledón-Toruño, C. Lao-Luque, X.C. de las Heras, M. Sole-Sardans M., *Chemosphere* 67 (2007) 505-512.
- [30] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J.-M. Tatibouët, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 1–8.
- [31] L. Allouche, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 511-514.
- [32] J. Rowsell, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3777-3778.
- [33] B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974.

- [34] B.R. Pujari, B. Barik, B. Behera, *Phys. Chem. Liq.* 36 (1998) 105-112.
- [35] H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1977.
- [36] M.S. Jiménez, M. Gómez, L. Rodríguez, R. Velarte, J. Castillo, *Anal. Chim. Acta* 676 (2010) 9–14.
- [37] A. Farhataziz, B. Ross, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (USA Natl. Bur. Stand)* (1977) 59.
- [38] S. Navalon, M. Alvaro, H. García, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 1-26.
- [39] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 252-260.
- [40] F. Adani, G. Ricca, F. Tambone, P. Genevini, *Chemosphere* 65 (2006) 1300-1307.
- [41] J. Barrault, J.-M. Tatibouët, N. Papayannakos, *C. R. Acad. Sci. II C3* (2000) 777–783.

Capítulo V

Treatment of Municipal Leachate of Landfill by Fenton-like Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Using an Al/Fe-pillared Montmorillonite as Active Catalyst



Al,Fe-PILC/H₂O₂



18 °C/0.7 atm/4 h



Research Highlights

- Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of leachate of landfill is studied.
 - Inexpensive Al,Fe-pillared clay is used as solid catalyst in the treatment.
- Effects of catalyst loading, peroxide concentration and addition rate are reported.
 - Meaningful COD elimination and biodegradability enhancing are achieved.

ABSTRACT

Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) with an Al/Fe-pillared clay catalyst was assessed in the treatment of stabilized leachate of landfill (COD = 5,000 – 7,000 mg O₂/dm³; BOD₅ ~ 800 mg O₂/dm³; pH = 8.0; = BOD₅/COD = 0.11 - 0.16). The effects of catalyst loading (0.5 – 2.0 g_{catalyst}/100 cm³_{leachate}), added peroxide concentration (2.34 mol/dm³ – 4.68 mol/dm³) and its rate of stepwise addition (7.5 – 30 cm³/h) in a semi-batch reactor, were studied with COD removal and Biodegradability Index (BI)¹ as response parameters. COD removals up to 50 % and BI output values exceeding 0.3 were achieved in 4 h of reaction at very mild conditions of room temperature and atmospheric pressure (18 °C; 72 kPa). High catalyst loadings together with low peroxide concentrations and dosages (below stoichiometric for total mineralization) and low peroxide addition rates were found to provide better use of the oxidizing agent in terms of both, BI enhancement and COD removal. The clay catalyst resulted quite stable against the chemical leaching of the active iron along the catalytic reactions.

Keywords: Al/Fe-pillared clay; Leachate of landfill; Catalytic wet peroxide oxidation; Heterogeneous Fenton oxidation.

¹ BI here denotes the Biodegradability Index as a commonly used name for the leachate's BOD₅/COD ratio.

V.1. INTRODUCTION

Landfilling is nowadays the main way of disposal for the enormous charge of municipal solid wastes generated all around the world [1]. However, rain and liquid percolation through them provokes the side production of significant volumes of a strongly contaminant liquid, the so-called leachate of landfill. In general terms, it is a dark liquid of offending odor, high loading of organic compounds and complex chemical composition, which usually includes not negligible charge of bio-reluctant compounds [2]. Therefore, the development of affordable technologies for the treatment of such a kind of contaminant streams has become mandatory in the last few years.

Many recent studies have been devoted to solve such environmental problem that threatens both underground and natural surface water resources. From the economic feasibility, the biological processes use to be the first choice, wherein several methodologies can be mentioned: anaerobic digester-activated sludge system [3], anaerobic–anoxic–aerobic (A²/O) bioreactor system [4] and sequencing batch reactor [5], among others. However, most of the strategies of biological treatment become significantly inhibited when the Biodegradability Index (BI), the ratio of the 5-day Biochemical Oxygen Demand (BOD₅) to the Chemical Oxygen Demand (COD) of the influent, drops below 0.3 which in turn are typical values of leachates produced in mature landfills. Unfortunately this is the case for almost all landfills with more than 10 years in operation which, logically, are going to be the vast majority in the foreseeable future. In the other hand, physical treatments like adsorption, membrane filtration or air stripping constitute another family of useful strategies [5-8], but in general rather expensive for scaling-up and maintenance. Thus, due to the progressive strengthening of the environmental standards about wastewater discharges, in the case of the leachates of landfill several studies have stated that improvement of conventional chemical treatments is required for achieving an acceptable environmental safety before their final disposal.

The role of the Fenton-like catalytic oxidations must be highlighted among the chemical strategies lately more studied for the treatment of leachates [9]. The overwhelming majority of studies dealt about the improvement of conventional peroxide activation by Fe or Cu in homogeneous phase [5,10-11]. It has been also pointed out the role played by simultaneous coagulation taking place during the Fenton oxidation on the COD removal by the presence of metal salts [9]. However, several investigations have recently claimed the most affordable methods for the treatment of leachates should involve a proper combination of biological, physical and chemical stages [5,12-13]. Likewise, alternative activation of the Fenton-like oxidizing system by other Advanced Oxidation Processes (AOPs) is also being progressively more investigated. Photo-electrochemical [14], oxone/ Co^{2+} [15] and photo-Fenton [16] activation are some AOPs very recently applied to the treatment of leachates of landfill with promising results. Moreover, in spite of its well-known high performance in the successful elimination of biorefractory organic compounds like phenol or azo dyes present in aqueous phase, as long as we know the Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) has not still been tested in the treatment of landfill leachates [17-19]. The CWPO is a green technology that meets the characteristics required to perform efficiently in the treatment of such highly contaminant streams. The hydrogen peroxide being the oxidizing reagent can be activated to form even more powerful hydroxyl radicals by using inexpensive solid catalysts like Al/Fe-pillared clays, under very mild conditions of temperature and pressure. The use of a solid catalyst in the Fenton-like CWPO reaction enables efficient immobilization of the active metal and then the catalyst reuse along several catalytic cycles, while a final extra step of recovery is avoided [19-21]. Besides, in the case of the leachates of landfill, the immobilization of the metal also avoids its significant loss by coagulation-flocculation and the resulting sludge to be managed.

Typical landfill leachates exhibit high COD loading, in general higher to 1,000 mg O_2/dm^3 even after treated by conventional biological processes, and then its complete chemical mineralization may result quite expensive. In the other hand, biological

treatments are well-known to operate more efficiently on streams previously refined by chemical treatment. Nevertheless, Fenton reactions have been reported to not significantly increase the biodegradability of fresh leachates [22], whereas the cost of the consumed hydrogen peroxide may become meaningful. Then, in order to develop an affordable treatment of mature leachates of landfill, it is interesting for the chemical technologies to find out the optimal conditions that might enable an easy link up to the cheaper biological processes.

In this context, the present study analyzes the performance of the CWPO reaction being activated by an Al/Fe-pillared montmorillonite in the treatment of a leachate of landfill previously submitted to conventional biological and physicochemical treatments, aiming to establish the effect of the following key reaction factors: *(i.)* the catalyst loading (CL), *(ii.)* the hydrogen peroxide concentration and dosage (PC), and *(iii.)* its addition rate into the reacting mixture (PAR), on the COD removal and the enhancement of biodegradability.

V.2. MATERIALS AND METHODS

V.2.1. Preparation of the catalyst

The preparation of the catalyst has been recently reported elsewhere [19]. Briefly, the catalyst was prepared as follows: A mixed Al/Fe hydrolyzed solution with $[Al+Fe] = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, Atomic Metal Ratio, AMR = 3.0 % and hydrolysis ratio $OH/(Al+Fe) = 2.0$, was slowly dropped under stirring to a 5.0 wt. % aqueous suspension of a natural, commercial bentonite. The resulting suspension was aged 24 h at room temperature, thoroughly washed by filtration, dried at 60 °C and calcined in air at 400 °C for 2 h to obtain the Al/Fe-clay catalyst NaBVAlFe3.

V.2.2. Leachate characteristics

The leachate used in the catalytic runs was taken from the output stream of the treatment's plant in the municipal landfill of Pasto, a five hundred thousand populated city in the Colombia's south-west region. The landfill is 2,750 m over the sea level and currently allows the disposal of close to 240 tons per day of municipal solid wastes, under an average ambient temperature around 12 °C and mean rainfall of 1,200 mm/year. The landfill was opened in April 2001 and the leachate arrives to the treatment's plant in a mixed form: a fresh fraction coming from the recently disposed solid wastes and an older one from those landfilled longer time ago. The treatment performed on the contaminated influent, which enters the system containing 20,000–25,000 mg O₂/dm³ of COD under a flow-rate close to 2.0 dm³/s, comprises combined biological and physicochemical processes including the following sequential steps with their corresponding mean COD removal efficiencies in parentheses: (i.) aerobic pond with surface aerator (59 %), (ii.) anaerobic pond (9 %), (iii.) coagulation-flocculation with aluminum sulfate (4 %), (iv.) settle basin with stirring (2 %) and (v.) filtration with up-flow anaerobic filter (6 %). It releases a dark liquid still featuring strong unpleasant odor, COD in the order of 5,000–7,000 mg O₂/dm³, BOD₅ around 800 mg O₂/dm³, pH = 8.0, Total Solids (TS) in the range 8,300–11,600 mg/dm³, Total Suspended Solids (TSS) of 1,860–2,600 mg/dm³, Total-P (35–48 mg/dm³) Total-N (1,090–1,520 mg/dm³) and NH₄-N (830–1,157 mg/dm³). It must be stressed that most of the N y P contents came from the nutrients provided along the biological steps of treatment in the form of di-ammonium phosphate. The biodegradability index of the final leachate (BOD₅/COD ratio) is in the range 0.11 – 0.16, indicating significant contamination with biorefractory organic matter, whose final disposal constitutes a serious environmental problem. A unique sample of such a previously stabilized leachate was taken and stored at 4.0 °C to perform all the catalytic experiments.

V.2.3. Catalytic experiments

The catalytic tests were conducted at room temperature (18 ± 2 °C) in a 500 cm³ glass semi-batch reactor provided with continuous magnetic stirring, opened to the atmosphere (pressure of 72 kPa). First of all, the pH of 450 cm³ of the leachate was adjusted to 3.7 with significant gas release involved throughout, presumably H₂S, thereafter maintained at this value by adding drops of 1 mol/dm³ H₂SO_{4(aq.)} or NaOH_(aq.) as required. Such a pH value has been claimed several times as the most efficient for the CWPO reaction catalyzed by Al/Fe-pillared clays [17,23]. After adding the solid catalyst in the desired amount (either, 0.5, 1.0 or 2.0 g/100 cm³), air bubbling was activated and kept constant along the reaction for both, saturation of the reacting mixture to improve the propagation of the Fenton-like oxidation by the presence of dissolved O₂ and evacuation of the CO_{2 (g)} formed as one of the final products of reaction. It is well known that dissolved molecular oxygen in the reacting system provides an alternative pathway for the propagation of the active radicals and regeneration of highly active, Fe²⁺ active sites [24]. The zero time of reaction was set as the start in the feeding of 30 cm³ of freshly-prepared hydrogen peroxide solution on the leachate under a given flow rate either, 7.5, 15 or 30 cm³/h. It must be noted that the choice of such three rates for the addition of the peroxide solution also implied different times of reaction taken to feed its total amount to the system, that is, 4.0, 2.0 and 1.0 h, respectively. The oxidizing agent was added each time in one of two concentrations (2.34 mol/dm³ or 4.68 mol/dm³), as being the theoretic values required to remove respectively up to 50 % or 100 % of the COD present in a leachate of landfill with nominal input of 5,000 mg O₂/dm³. According to the stoichiometric decomposition of hydrogen peroxide, 1,000 mg/dm³ of H₂O₂ may remove up to 470.6 mg O₂/dm³ of COD by chemical oxidation [9]. Sampling of 5.0 cm³ of the reacting mixture was performed at 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 and 4.0 h of reaction for every experiment. The samples were then immediately micro-filtered (Millipore, cellulose acetate, 0.45 μm) in order to remove remaining particles of the catalyst and then treated by addition of a

small amount of MnO_2 (s) for 15 min to decompose any residual H_2O_2 that could affect the analyses. A set of 7 replicated catalytic tests were carried out, whose experimental conditions and responses are summarized in Table V.1. The corresponding uncertainties for every response are also therein provided.

Table V.1. Parameters of reaction employed in the catalytic experiments and responses.

Run	CL ^a (g/100 cm ³)	PAR ^b (cm ³ /h)	[H ₂ O ₂] _a ^c (mol/dm ³)	H ₂ O ₂ /Fe _(s) ^d (mol/mol)	COD Removal ^e (%)	BI ^f
CL0.5 – PAR7.5 – PC2.34	0.5	7.5	2.34	109	16 (3)	0.119 (0.004)
CL2.0 – PAR7.5 – PC2.34	2.0	7.5	2.34	27	27 (5)	0.203 (0.011)
CL0.5 – PAR7.5 – PC4.68	0.5	7.5	4.68	217	25 (3)	0.292 (0.004)
CL0.5 – PAR15 – PC4.68	0.5	15	4.68	427	21 (3)	0.321 (0.004)
CL0.5 – PAR30 – PC4.68	0.5	30	4.68	827	17 (3)	0.269 (0.004)
CL1.0 – PAR7.5 – PC4.68	1.0	7.5	4.68	108	41 (6)	0.275 (0.013)
CL2.0 – PAR7.5 – PC4.68	2.0	7.5	4.68	54	50 (6)	0.282 (0.010)

^a CL: Catalyst loading; ^b PAR: Peroxide Addition Rate; ^c Concentration of the added peroxide solution; ^d Calculated at 1.0 h of reaction. For meaning of Fe_(s), see the text. ^e Time of reaction 4.0 h. ^f BI = BOD₅/COD (dimensionless); Time of reaction 4.0 h. Uncertainties expressed as standard deviations are indicated in parentheses for every response.

V.2.4. Analytical methods

The samples from the catalytic experiments were analyzed for the COD and BOD₅ contents employing Standard Methods [25]. The COD closed reflux colorimetric measurements were performed in a HACH 2010 spectrophotometer. Potassium hydrogen phthalate from Sigma-Aldrich was used to check precision. For BOD₅ measurements the samples were incubated at 20 ± 1 °C in 300 cm³ Winkler bottles by 5 days. The final value was calculated from the difference between initial and final dissolved oxygen contents. Glucose-glutamic acid control, manganese (II) sulfate, alkali iodide-azide, concentrated sulfuric acid, starch and sodium thiosulfate were all used analytical grade from Merck. A good population of microorganisms capable to oxidize the biodegradable organic matter was previously verified in the leachate. However, considering aggressive redox conditions undergone by Fenton-treated samples, seeding

was used with a 10 % suspension obtained from a local domestic wastewater. The coefficients of variation derived from the standard deviations (listed in parentheses for every response at Table V.1) ranged between 12.0 % and 18.5 % for the COD removals and from 1.25 % to 5.42 % for the BI values. In the former one such a set of values was slightly over those anticipated by the corresponding Standard Method 5220D (up to around 10 %) [25], probably due to the particular conditions imposed by the leachate samples, including the presence of chlorides. The BI values deviated in fairly lower extent probably thanks to error offset between the COD and BOD₅ determinations.

V.3. RESULTS AND DISCUSSION

V.3.1. Physicochemical characterization of the catalyst

The physicochemical characterization of the catalyst has been already reported [19]. It was established that Al/Fe-pillared clays displayed better properties and performances than Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)- modified ones to catalyze the Fenton-like oxidation of methyl orange at room temperature and atmospheric pressure. It was also realized that such improved properties were favored by using intercalating solutions with iron AMR values below 5.0 % along the modification of the starting montmorillonite. Hence, the catalyst to develop our study was prepared from a commercial, non-refined sodium exchanged bentonite, treated with an Al/Fe-pillaring solution prepared with an intermediate AMR value (3.0 %) from such a narrow optimal range. The pillared solid NaBVAlFe₃ showed a broad basal reflection at 1.80 nm by powder X-ray diffraction, suggesting that it mainly consists of mixed Al/Fe pillared clay with a low fraction of unexpanded layers. The Al₂O₃ and Fe₂O₃ percentages normalized to the SiO₂ content were 30.3 and 10.5 wt. % respectively (20.2 and 8.60 in the starting clay), while the Cationic Exchange Capacity (CEC) of the starting clay decreased from 87 to 40 meq/100 g (cationic compensation of 54 %), demonstrating an important uptake of the metals into the hosting aluminosilicate in the form of oligocations. The final material was grinded under 60 Mesh in order to minimize mass transfer resistance

effects on the overall response throughout the catalytic reactions. The Al/Fe-pillared clays are layered functional materials featured by their low cost [26,27], extended accessibility to the interlayer space and excellent performance catalyzing Fenton-like reactions under short periods of operation [20,27,28], minimum metal leaching [27,28] and wider operative ranges of pH than the homogeneous process [26, 29]. The general advantages of the Fe-based pillared clays and other related nanocatalysts useful in Fenton-like reactions have been recently covered by Garrido-Ramírez *et al.* [30].

V.3.2. Effect of operating conditions on the catalytic performance

The CWPO treatment of the leachate achieved up to 50 % of COD removal and biodegradability enhancing up to BI values around 0.3 employing high CL, low PAR and high peroxide concentration in 4 h of reaction (Table V.1). Although higher COD removals (up to around 85 %) have been reported for Fenton-like homogeneous systems, a strong variability can be identified in the parameters of reaction like pH and oxidant/iron dosages as well as in the leachate characteristics and COD strengths [9]. Together, the data on the employed peroxide dosages against the theoretical stoichiometric amounts required to complete mineralization of the input COD are missed very often. Hence, it is worth noting that in the present work stoichiometric (100 %) or less than stoichiometric (50 %) peroxide dosages have been set, in order to estimate the true potential of the process applied under reasonable cost-benefit conditions in the treatment of mature leachates of landfill. Moreover, in spite of the fairly lower amount of iron included in the pillared clays against the dosages used in Fenton homogeneous systems, the performance displayed by the heterogeneous-catalyzed CWPO system for COD removal and BI improvement resulted pretty competitive or even superior than several homogeneous processes just comprehensively covered by Renou *et al.* [1], including O₃, O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ and H₂O₂/Fe²⁺/UV. As it is described in the following paragraphs, a proper tuning of the reaction parameters of the heterogeneous Fenton oxidation towards

increased effluent biodegradability would apparently enable an affordable combination with either, an already available or a new biological step of treatment.

V.3.2.a. Effect of the Catalyst Loading (CL)

In order to carry out a more reliable analysis on the effect of this factor, the other two factors of reaction have been chosen at the higher peroxide concentration (4.68 mol/dm³) and the lower addition rate (7.5 cm³/h), because it can be reasonably expected that under these conditions the catalytic performance mainly depends on the catalyst loading, thus avoiding that low concentration or very fast addition of the oxidizing agent may limit the response. First of all, Figure V.1(a) shows that adsorption of the contaminant onto the surface of the catalyst exerts in all the cases a not negligible effect on measured COD removal at early stages of reaction. It is evidenced because after a certain period of reaction the growing COD removal drops back, then stabilizes for slowly rise once again at longer times. As expectable, when the catalyst loading increased a longer time was spent for the equilibrium of the organic matter between the catalyst surface and the homogeneous fluid phase to be reached. However, larger CL values conduce at the same time to faster beginning in the rise of the COD removal in the second zone of the curves, clearly attributable to oxidation. However, the catalyst blank experiment (CL2.0 – PAR0 – PC0) (Figure V.1(a)), that is, in the presence of the catalyst but absence of any peroxide addition, showed that pure adsorption is not able alone to explain the high rate of COD removal observed in all catalytic experiments below 1 h of reaction. It probably indicates that the reaction efficacy rapidly drops as increasing amounts of the organic substrates are adsorbed on the catalyst surface, because of gradual blockage of the active sites and the catalyst's porous channels. Since the very high concentration of organic matter featuring leachates promotes the formation of iron organo-complexes at the catalyst surface, it may decrease the performance of the CWPO treatment [31-32]. Hence, apparently by this reason there were not sufficient metal active sites available for peroxide activation at the beginning of the oxidant feeding. Then, to overcome such undesirable effect in

the CWPO treatment of leachates, it could be recommended: (i) the use of high levels of catalyst loading (e.g. up to around $10 \text{ g}_{\text{catalyst}}/100 \text{ cm}^3_{\text{leachate}}$), (ii) the start of the peroxide feeding simultaneously with the catalyst addition, in order to provide to the oxidant molecules and the organic substrates comparable chances to adsorb onto the catalyst surface along the early stages of reaction, and (iii) strong shaking of the reacting suspension to minimize as much as possible mass transfer resistance problems.

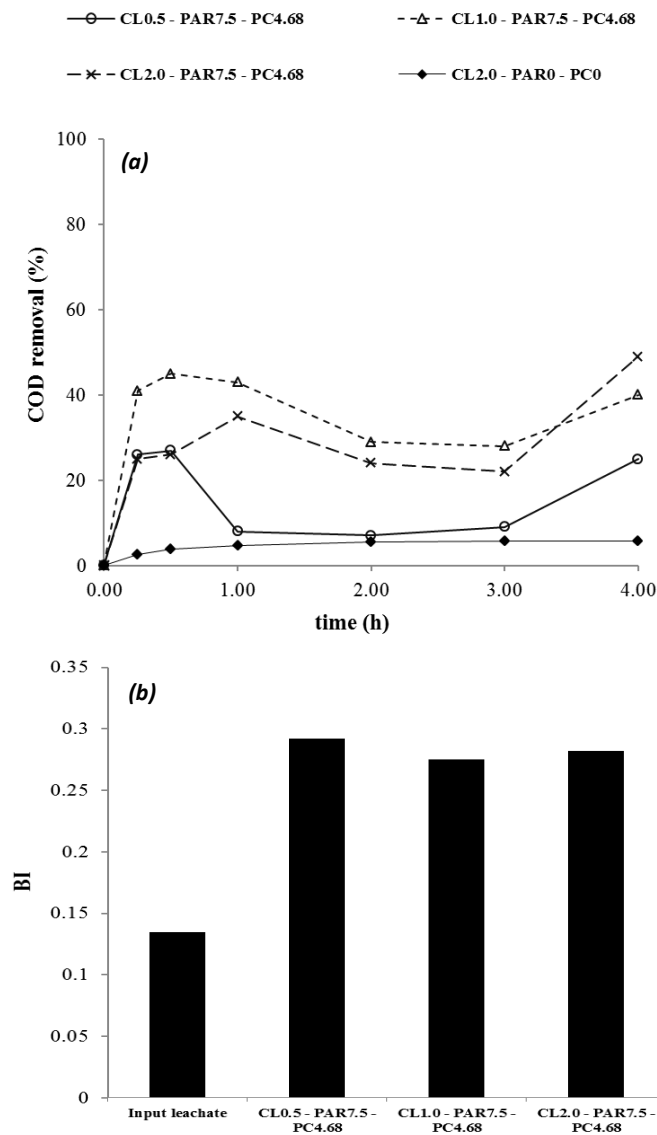


Figure V.1. (a) COD removal with reaction time, and (b) BI (BOD_5/COD) in the leachate as a function of the catalyst loading (CL) at 4 h: $PAR = 7.5 \text{ cm}^3/h$; $[H_2O_2] = 4.68 \text{ mol/dm}^3$.

The changes in the BI values of the output streams after 4 h of reaction against the input leachate are also compared in Figure V.1(b), showing that all the treatments enhanced the biodegradability of the leachate in comparable extent, apparently regardless the catalyst loading. However, the lowest CL led to slightly higher final BI value. This effect could be explained because under such a set of conditions, the peroxide molecules may find less catalytic sites available to activate on, but fairly high concentration of organic substrates to react with. Based on the oxidation potentials, the non-activated peroxide still being a powerful oxidizing agent (1.776 V) is weaker than hydroxyl radicals (around 2.8 V) [33], and then although it can degrade the organic molecules in lesser extent, it may give rise by-products featuring increased biodegradability. Likewise, the radical species can completely mineralize organic substrates to CO₂ in higher extent. Such assertion has been confirmed by means of the plot CL0 – PAR15 – PC4.68 at Figure V.2(a). As can be seen, this stoichiometric peroxide dosage practically matched the COD removal attained by a catalyst loading of 0.5 g/100 cm³ under the faster proven peroxide addition rate of 30 cm³/h. Thus, it is realized that under very high concentration of organic matter together with very low catalyst loading the peroxide consumption is mainly driven by direct action on the organic substrate. Although recent literature reports dealing with Fenton-like homogeneous systems operating on leachates, given the high homogeneous dosages of Fe applied of course do not consider the direct peroxide oxidation to play an important role on the degradation of the organic charge [34-37], this effect apparently results meaningful in heterogeneous activated systems because of the mass transfer restrictions.

On the other hand, the effect of the catalyst loading in terms of combined COD removal and BI enhancing could be also explained by the fact that for high H₂O₂/Fe_(s) mole ratios (Fe_(s) being the amount of “solid” iron present in each reaction and assumed active), small changes in either peroxide concentration or catalyst loading would produce negligible changes in COD removal. In this sense, Zhang *et al.* [34] have reported an optimal ratio H₂O₂/Fe(II) of 1.5 for Fenton homogeneous activated systems, while H₂O₂/Fe_(s) ratios in the experiments carried out in the present work were

fairly higher to 1.5, in fact varying between 27 and 827 at 1 h of reaction (see Table V.1). Nevertheless, it must be analyzed with special care since there are several significant differences between such catalytic systems, including: homogeneous versus heterogeneous activation, Fenton versus Fenton-like activation considering the oxidation state of iron in each case, distinct peroxide feeding modes and, especially, big discrepancies between the optimal mole ratios reported by different authors [9]. Finally, to our best knowledge a relationship between the H_2O_2/M ratio and the catalytic performance in leachate's treatment, with M being a Fenton active metal like Fe or Cu efficiently immobilized into a solid matrix, has not yet been reported.

V.3.2.b. Effect of the Peroxide Addition Rate (PAR)

The conditions chosen to get the highest contrast on the response parameters as a function of the peroxide addition rate were the higher peroxide concentration (4.68 mol/dm^3) and the lower catalyst loading (0.5 g/100 cm^3). Although it has been claimed that stepwise addition of peroxide in the CWPO treatment of several diluted organic molecules allows a more efficient use of this reagent [17], the rate of the peroxide addition seems to have a minor effect on the COD removal from leachates under the range of the parameters here tested (Figure V.2(a)). To rationalize it, there must be stressed once again the very high COD charges featuring leachates of landfill. Since the peroxide decomposition to oxygen by ionic mechanisms without radical production demands high concentration and alkaline conditions [20,34], it could be in principle neglected in a fairly broad range of addition rates at pH 3.7 and stepwise addition regime used in this work. Besides, the peroxide self-decomposition under the high input leachate's COD charge and gentle aeration applied in this work is strongly disfavored [36]. In other words, the high COD charge at low catalyst loadings led the performance of the CWPO system to depend preferentially on direct non-activated peroxide oxidation of the organic substrates, without being significantly affected by side reactions of peroxide decomposition, as underlined in the precedent section based on the peroxide blank experiment CLO – PAR15 – PC4.68 (see Figure V.2(a)).

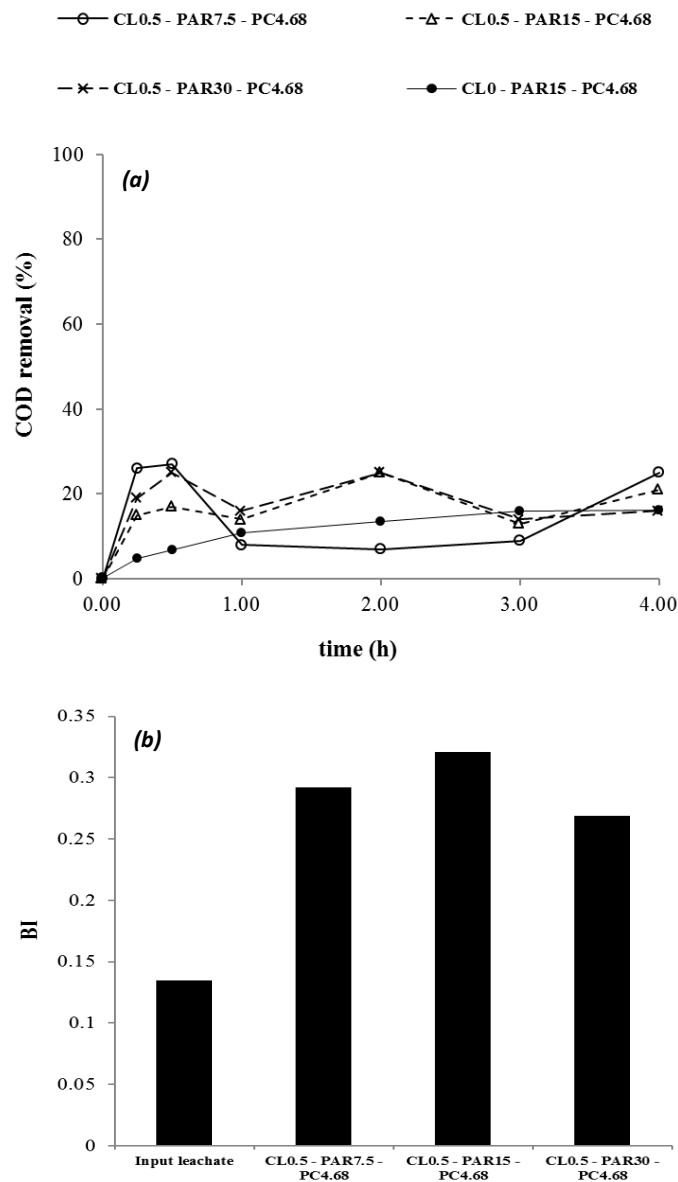


Figure V.2. (a) COD removal with reaction time, and (b) BI (BOD_5/COD) in the leachate as a function of the peroxide addition rate (PAR) at 4 h: $CL = 0.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$; $[H_2O_2] = 4.68 \text{ mol}/dm^3$.

Moreover, the lower PAR value there plotted attains slightly higher COD removal at the final time of reaction, suggesting that smaller addition rates should still be preferred as long as possible. It probably arises from the radical scavenging that may start taking place under high flow rates of the peroxide solution, as it has been widely

reported in advance for conventional Fenton homogeneous systems with single addition of the oxidizing reagent [9,34].

Concerning the output biodegradability as a function of the PAR value, the increase in the addition rate from 7.5 to 15 cm³/h initially led to further BI enhancing (Figure V.2(b)), but when the higher rate was employed (30 cm³/h) the biodegradability decreased once again. Since complete peroxide dosage for such a larger PAR value was reached in only 1 h of reaction, while in the lower PAR (7.5 cm³/h) total addition spent 4 h, it permits anticipate that biodegradability of the output stream for lower PAR would be further improved at times of reaction over 4 h (not measured in this study). Hence, the effect of the PAR on the BI value also allows us to infer that low addition rates must still be favored to enable the CWPO system to exhibit enhanced catalytic performance.

V.3.2.c. Effect of the peroxide concentration and dosage (PC)

As said a low rate of H₂O₂ addition in the CWPO reaction improves the use of the oxidizing agent minimizing its consumption both by parasite reactions and less efficient oxidation pathways. For analyzing the effect of the peroxide concentration and dosage, a comparison of the catalytic tests keeping constant the lower rate of addition (7.5 cm³/h) and the higher catalyst loading (2.0 g/100 cm³) is presented at Figure V.3. It can be seen that an increase in peroxide concentration and dosage does not necessarily imply a straightforward improvement in COD removal at early times of reaction (Figure V.3(a)). In fact, at the high catalyst loading a two-fold increased concentration of peroxide led to similar COD removal, at least for the first 3 h of reaction. This is an important result considering that as the total volume added was kept constant along the catalytic assays to preserve system dilution, when the concentration of the oxidizing reagent was doubled, the peroxide dosage was also intrinsically doubled from 50 % to 100 % of the stoichiometric amount theoretically required for complete mineralization of the organic charge. Thus, the observed effect is probably due to the higher chance of activation toward reactive radicals by the clay catalyst when lower

amount and concentration of peroxide was added. Both peroxide concentrations clearly displayed higher COD removal than peroxide blank (CL0 – PAR15 – PC4.68), probably because of the combined effect of the high catalyst loading and low addition rate of the oxidizing reagent which have been there used.

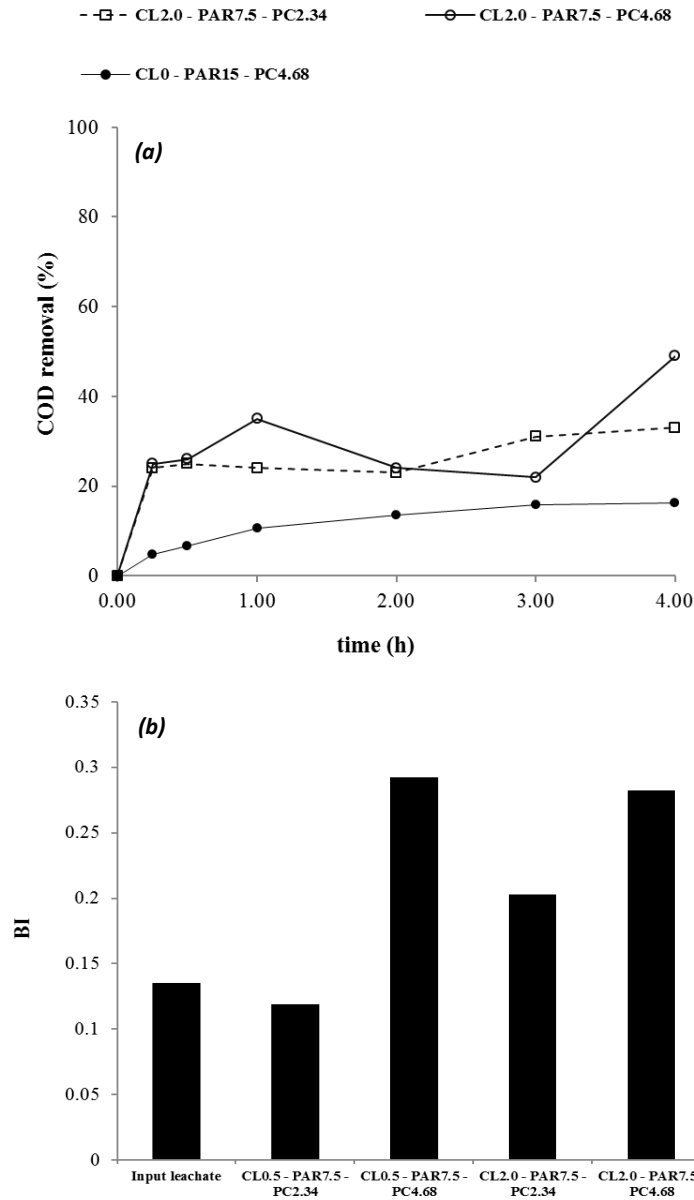


Figure V.3. (a) COD removal with reaction time, and (b) BI (BOD_5/COD) in the leachate as a function of the peroxide concentration (PC) and dosage at 4 h: CL = 0.5 or 2.0 g/100 cm³; PAR = 7.5 cm³/h.

The catalytic behavior shown by experiments CL2.0 – PAR7.5 – PC2.34 and CL2.0 – PAR7.5 – PC4.68 in the COD removal could be also related to the change in kinetics

undergone by the homogeneous catalytic Fenton reaction depending on the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ mole ratio, according to Zhang *et al.* [34]. As commented, these authors claimed that COD removal from leachates grows linearly with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ mole ratio in the range 0 - 1.5, with a second order reaction kinetics taking place (stoichiometry $2\text{Fe(II)} = \text{H}_2\text{O}_2$), whereas for higher mole ratios the COD removal takes place almost irrespective the peroxide concentration with a zero order reaction rate. It suggests that since the range of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{(s)}$ chosen in our study significantly exceeds the region where the change in that reaction kinetics apparently occurs (see Table V.1), it may explain that the peroxide concentration and dosage exerted small effect on the COD removal. However, it must be also noted that COD removal by coagulation plays an important role in homogeneous systems, whereas adsorption phenomena may strongly influence the observed COD removal for the heterogeneous ones. Besides, stepwise peroxide addition here adopted differs from the addition in a single step commonly reported [34]. Thus, it can be rationalized that analogously to the Fenton homogeneous conditions, there must be an optimum $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{(s)}$ ratio in the heterogeneous CWPO system, over which no further COD removal can be attained upon increasing peroxide dosage. However, the present state of our experimental work does not still allow us to establish if such a value was or not included into the range of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{(s)}$ here tested.

As expected, the BI value was more enhanced as higher concentration and dosage of the oxidizing reagent was used (Figure V.3(b)). Moreover, there can be also seen that as the catalyst loading was increased from 0.5 to 2.0 $\text{g}/100 \text{ cm}^3$, the BI enhancement for both peroxide concentrations differed in lower extent one to each other. This might be explained considering the three types of degradation undergone by organic substrates upon Fenton treatment, according to Lyman *et al.* [38]: primary degradation including structural change where biodegradability may be improved; acceptable degradation, in an extent enough to reduce toxicity, and ultimate degradation to carbon dioxide, water and other inorganic compounds. Hence, high peroxide concentration and dosage in the heterogeneous system induces increased BI enhancement, but it seems to occur because the fraction of peroxide which cannot be

activated by the catalyst is mainly spent in direct primary degradation of the organic matter, involving the production of larger fractions of more biodegradable by-products. Likewise, although lower PC values obviously enable lower BI enhancement, its overall performance is improved because deeper degradation, lower toxicity and higher mineralization could be achieved, which is evidenced by larger simultaneous relative COD removal. That is, in the later way a better use of the oxidizing reagent, being the only one consumed along the process, is accomplished. Furthermore, it indicates that in the CWPO treatment of strongly refractory contaminating systems like mature leachates, high catalyst loadings together with low stoichiometric peroxide dosages should be promoted. This way the BI enhancement results privileged, whereas still significant COD removals can be attained and the costs minimized.

Recent studies have pointed out that sequential combination of chemical oxidation processes with either, biological and/or physicochemical stages may result more cost-effective in the treatment of leachates than single, isolated efforts [5,12,39]. Therein, the CWPO being a representative heterogeneous AOP could be more successfully adapted to such a kind of combined solutions when the biodegradability enhancing of the leachate is favored, as it has been recently aimed by Garg and Mishra [11], by means of catalyzed wet oxidation. Although the BI values obtained by the CWPO reaction for the output leachate just exceeded 0.3, while the cut-off point in general considered between biodegradable and difficult to biodegrade organic wastes is in the range 0.3 - 0.5 [9,36], the trends here identified respect to every evaluated reaction factor let us to infer that further BI improvement could be attained by using still greater CL and low PAR, while keeping a low consumption of the peroxide reagent. Higher times of reaction up to around 12 h could also help in the same sense, being still reasonable for the practical treatment of such contaminating streams.

V.3.3. Catalyst stability

It must be stressed that Fe concentration measured on the input leachate was 0.34 mg/dm³ while 0.40 mg/dm³ was the average measured in the output streams. It

indicates that there was not significant contribution of homogeneous Fenton activation to the observed catalytic results. Concerning, concentrations mostly below 10 mg/dm^3 have been documented for the Fe content in several samples of leachates [1], which are by far below the values typically used in homogeneous Fenton-like treatments, that is, over several hundred mg/dm^3 [5,10-11]. In addition, values beneath 1.0 mg/cm^3 have been reported negligible for the homogeneous catalytic oxidation of model organic compounds like phenol [40], even under pretty lower concentrations than those typical of leachates ($< 50 \text{ mg/cm}^3$ against $\text{COD} > 5000 \text{ mg/cm}^3$ displayed by the leachate here studied). The mean Fe concentration in the output streams also reveals that negligible leaching of the active metal from the catalyst took place. The high metal stability in the hosting aluminosilicate has been widely documented for Al/Fe- and Al/Cu-pillared clays as catalysts in Fenton reactions of diluted aqueous polluting systems [20,41-43], especially when atomic metal ratios of Fe or Cu below 5.0 % are used [19].

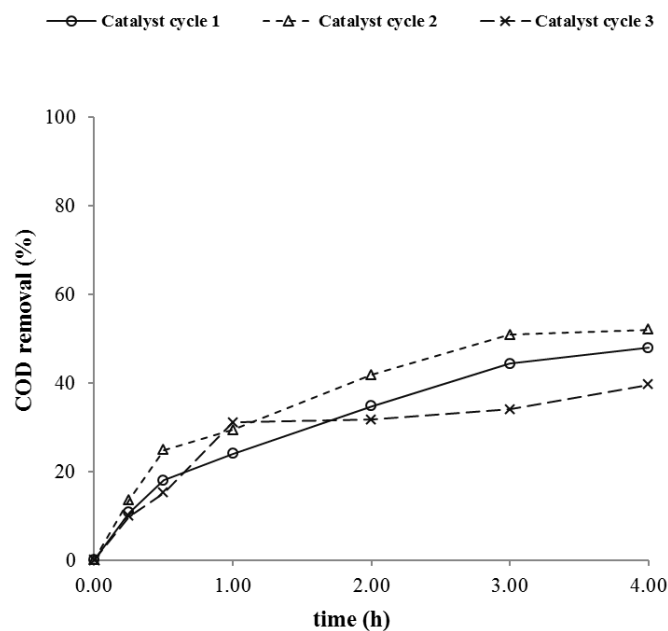


Figure V.4. COD removal with reaction time as a function of the catalyst reuse: $CL = 2.0 \text{ g/100 cm}^3$; $PAR = 7.5 \text{ cm}^3/\text{h}$; $[H_2O_2] = 4.68 \text{ mol/dm}^3$.

The catalyst stability within the very complex leachate matrix in the Fenton reactions has been also estimated by consecutive experiments carried out with the same recycled solid along three catalytic cycles (see Figure V.4). Considering the trends identified until now for the effect of every one of the reaction parameters on the overall catalytic performance, high level of catalyst loading, low PAR and the stoichiometric peroxide dosage were considered proper conditions to assess the catalyst reusability in terms of COD. It can be observed that second use of the catalyst in fact led to enhanced COD removal efficiency, probably because throughout the first catalytic cycle some extra-structural Fe oxides not directly attached to true mixed pillars were readily washed from the clay catalyst, releasing additional active surface and porosity then available to activate the Fenton reaction in next cycles. Such a behavior was already realized by reuse of this kind of functional materials in Fenton degradation of phenol [42] or agro-food polluted wastewaters [43]. The third successive experiment (second reuse) showed decreased catalytic performance at 4 h of reaction. It shows the catalyst surface becoming seriously affected by prolonged use probably because of either, metal complexing by light carboxylic acids and other electron-donor type by-products or pore obstruction by suspended particles still present in significant amounts even in the stabilized leachate. Probable strategies to decrease this drawback could be additional leachate refinement performed before feeding in a Fenton heterogeneous unit, but also further exploration about the nature of the organic species responsible for the gradual catalyst inactivation is strongly advised.

V.4. CONCLUSIONS

The treatment of a municipal leachate of landfill by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation in semi-batch regime has been examined employing an Al/Fe-pillared clay catalyst. This advanced oxidation process has removed up to 50 % of the starting COD and enhanced the biodegradability index of the leachate from 0.135 to

0.321 in 4 h of reaction at 18 °C and 72 kPa. Iron as active metal was very stable against chemical leaching from the clay catalyst under the aggressive redox conditions of the CWPO reaction.

It has been found that extremely high concentrations of organic matter featuring leachates of landfill may prevent the oxidizing molecules to reach the active sites on the solid catalyst during the early stages of reaction. Therefore, the use of a high catalyst loading and earlier start of the peroxide feeding are recommended as feasible strategies to minimize the above mentioned adverse effect. Furthermore, it has been realized that combined high catalyst loadings, low addition rates and moderate peroxide dosages (no exceeding the stoichiometric amount required for total mineralization), promote a better use of the H₂O₂ in this catalytic system, providing simultaneous enhancement in biodegradability and still significant COD removal. Under such a set up favoring the BI improvement, the CWPO technology could be successfully combined with other conventional stages of treatment like biological processes, in order to provide a cost-effective, environmental-friendly disposal for the leachates of landfill.

V.5. REFERENCES

- [1] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan and P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468–493.
- [2] G. Tchobanoglous and F. Kreith, *Handbook of solid waste management*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
- [3] S. Kheradmand, A. Karimi-Jashni and M. Sartaj, Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system, *Waste Manage.* 30 (2010) 1025–1031.
- [4] J. Yu, S. Zhou and W. Wang, Combined treatment of domestic wastewater with landfill leachate by using A²/O process, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 81–88.
- [5] J-S. Guo, A.A. Abbas, Y-P. Chen, Z-P. Liu, F. Fang and P. Chen, Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 699–705.

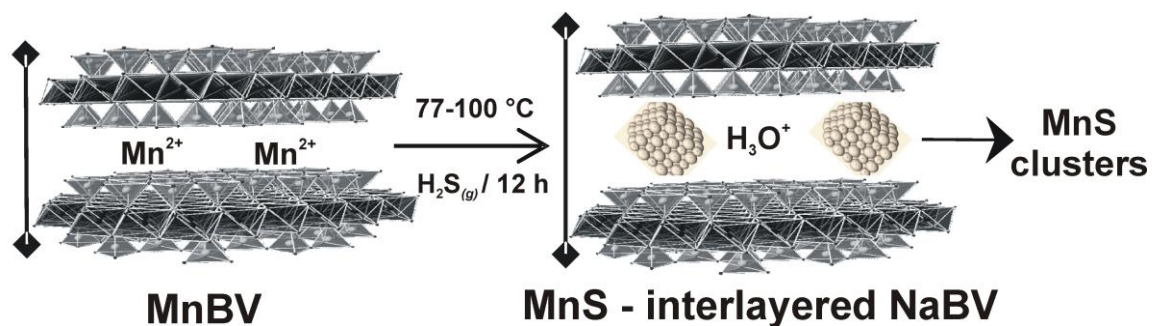
- [6] D. Trebouet, J.P. Schlumpf, P. Jaounen and F. Quemeneuer, Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes, *Water Res.* 35 (2001) 2935–2942.
- [7] S. Renou, S. Poulain, J.G. Givaudan and P. Moulin, Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis, *J. Membrane Sci.* 313 (2008) 9–22.
- [8] K.Y. Foo and B.H. Hameed, An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 54–60.
- [9] Y. Deng and J.D. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Res.* 40 (2006) 3683–3694.
- [10] A. López, M. Pagano, A. Volpe and A.C. Di Pinto, Fenton’s pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere* 54 (2004) 1005–1010.
- [11] A. Garg and A. Mishra, Wet oxidations – an option for enhancing biodegradability of leachate derived from Municipal Solid Waste (MSW) landfill, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5575–5582.
- [12] P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin and T.H. Christensen, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 32 (2002) 297–336.
- [13] C. Di Iaconi, R. Ramadori and A. Lopez, Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate, *Biochem. Eng. J.* 31 (2006) 118–124.
- [14] X. Zhao, J. Qu, H. Liu, C. Wang, S. Xiao, R. Liu, P. Liu, H. Lan and C. Hu, Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 865–869.
- [15] J. Sun, X. Li, J. Feng and X. Tian, Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Res.* 43 (2009) 4363–4369.
- [16] D. Hermosilla, M. Cortijo and C.P. Huang, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3473–3481.
- [17] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier and J-M. Tatibouët, Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron, *Appl. Catal. B-Environ.* 44 (2003) 1–8.
- [18] J.H. Ramirez, M. Lampinen, M.A. Vicente, C.A. Costa and L.M. Madeira, Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284–294.
- [19] L.A. Galeano, A. Gil and M.A. Vicente, 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, *Appl. Catal. B-Environ.* 100 (2010) 271–281.

- [20] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J-M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos and N.H. Gangas, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, *Appl. Catal. B-Environ.* 27 (2000) L225–L230.
- [21] A. Rodríguez, G. Ovejero, J.L. Sotelo, M. Mestanza and J. García, Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 498–505.
- [22] J. Derco, A.Ž. Gotvajn, J. Zagorc-Končan, B. Almasiova and A. Kassai, Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes, *Chem. Pap.* 64 (2010) 237–245.
- [23] J-M. Tatibouët, E. Guélou and J. Fournier, Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect, *Top. Catal.* 33 (2005) 225–232.
- [24] L. Santos-Juanes, J.L. García, J.L. Casas, I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez, Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Appl. Catal. B-Environ.* 104 (2011) 316–323.
- [25] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005. 5210 B and 5220 D.
- [26] M.A. De Leon, J. Castiglioni, J. Bussi, M. Sergio, Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catal. Today* 133–135 (2008) 600–605.
- [27] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 44–56.
- [28] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Appl. Catal. B-Environ.* 70 (2007) 437–446.
- [29] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, Y.A. Chesalov, S.V. Tsybulya, V.N. Panchenko, E.Ts. Dashinamzhilova, Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 127–134.
- [30] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 182–192.
- [31] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano and J.J. Rodriguez, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.* 65 (2006) 261–268.
- [32] R. Molina, F. Martinez, J.A. Melero, D.H. Bremner and A.G. Chakinala, Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments, *Appl. Catal. B-Environ.* 66 (2006) 197–206.
- [33] H-S. Li, S-Q. Zhou, Y-B. Sun, P. Feng and J-D. Li, Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 408–415.

- [34] H. Zhang, H.J. Choi and C-P. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* B125 (2005) 166–174.
- [35] H. Zhang, H.J. Choi, P. Canazo and C-P. Huang, Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1306–1312.
- [36] Y. Deng, Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 334–340.
- [37] Y. Deng and J.D. Englehardt, Kinetics and oxidative mechanism for H₂O₂-enhanced iron-mediated aeration (IMA) treatment of recalcitrant organic compounds in mature landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 370–375.
- [38] W.J. Lyman, W.F. Reehl and D.H. Rosenblatt, *Environmental Behavior of Organic Compounds*, in: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- [39] X. Wang S. Chen X. Gu and K. Wang, Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process, *Waste Manage.* 29 (2009) 1354–1358.
- [40] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J-M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Res.* 39 (2005) 3891–3899.
- [41] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre and M.G. Verduna, Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catal. Today* 55 (2000) 61–69.
- [42] L.A. Galeano and S. Moreno, Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida, *Rev. Colomb. Quím.* 31 (2002) 57–69.
- [43] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner and G. Centi, Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂, *Micropor. Mesopor. Mat.* 107 (2008) 46–57.

Capítulo VI

Strategies for Immobilization of Manganese on Expanded Natural Clays: Catalytic Activity in the CWPO of Methyl Orange



Research Highlights

- A novel procedure for the preparation of Mn-pillared like clays is presented.
- Mn incorporation competitive to wet impregnation is achieved on expanded clay.
- Mn-expanded clay show interesting catalytic behaviour in CWPO reaction at pH 7.5.

ABSTRACT

The efficiency for the immobilization of manganese on natural bentonite has been studied by comparison of three methods: *i*) pillaring with Al_{13} followed by wet impregnation with aqueous manganese nitrate, *ii*) pillaring with a mixed Al/Mn oligomeric solution and thermal treatment, and *iii*) Mn^{2+} -homoionization of the starting clay and subsequent generation in-situ of MnS clusters by H_2S gas treatment. The resulting solids were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), cationic exchange capacity (CEC), powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), nitrogen adsorption at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ and thermal analysis (DSC/TGA). Catalytic assessment of the materials was made in the Wet Peroxide Oxidation (CWPO) of the azo-dye methyl orange in aqueous solution at room temperature and atmospheric pressure. The generation *in-situ* of the intercalated MnS clusters showed to be the most efficient method for the metal incorporation in the interlayer of the hosting aluminosilicate. The solids obtained by this method resulted stable against the chemical leaching of the metal as well as the most active to catalyze the CWPO reaction under very mild conditions of temperature, pressure and pH ($18\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 atm and 7.5).

Keywords: Al/Mn-pillared clay, MnS cluster, azo-dye methyl orange, CWPO.

VI.1. INTRODUCTION

Manganese is one of the most versatile metals playing a central catalytic role in environment. For instance, there are several literature reports devoted to realize the mechanism of water oxidation by the oxygen-releasing complex of the photosystem II (PSII), where a tetra-nuclear manganese complex of the type oxo-Mn₄Ca cluster seems to play an important catalytic role [1,2]. PSII is a complex system that involves the binding of two water molecules, the removal of four electrons and four protons from the Mn-complex/substrate-water entity, O–O bond formation, and final dioxygen release [2]. Preparation of synthetic metal complexes able to mimic the catalytic redox reactions driven by such a photosystem, of huge interest in order to develop a kind of artificial photosynthetic system, has been also studied [3,4]. Meanwhile, a rapid redox cycle Mn(II) ↔ Mn(III,IV) into certain environments has been also reported, with direct impact on biogeochemistry studies [5]. For some Mn cluster species water results essential in order to stabilize the higher oxidation states of the metal [4]. It has been also found that Mn(III,IV) oxides and hydroxides can be reductively dissolved by a variety of aromatic and nonaromatic compounds, whose reaction can be further accelerated by light [6,7]. A number of studies have also pointed out the high catalytic activity of Mn - Schiff base complexes with various oxidation states of the metal for reactions of olefin epoxidation by several oxidizing agents [8], as well as in oxidation reactions of other organic compounds [8,9]. These diverse topics here briefly summarized show the high potential that manganese may take as active metal to efficiently carry out a lot of catalytic reactions involving redox transformations.

The cumulative contamination suffered by aquatic resources with bio-refractory organic compounds like azo-dyes, mainly from the textile industry [10], constitutes a critical environmental problem that under low to middle toxic loadings (Chemical Oxygen Demand, COD ≤ 5,000 mg/dm³) may be efficiently destroyed through catalytic oxidation [11]. Some technologies like Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) can

achieve the complete abatement of such refractory compounds and most of their oxidation by-products [12,13]. Many references report iron and copper as very active catalytic agents in the oxidation of refractory organic compounds with peroxide, based on the Fenton mechanism [14-16]. However, as long as we know very few references [17,18] report manganese and its compounds as active catalysts in the elimination of toxic organic compounds present in water by peroxide-derived radical species. Several years ago, a couple of studies pointed out a high activity of manganese sulfides that catalytically decompose H_2O_2 in absence of organic substrates [19,20]. Later, the catalytic activity of some metal sulfides confined in zeolite-like structures, including manganese, was also reported in the high-temperature oxidation of chlorobenzene [21].

On the other hand, in the past few years the clay minerals have been one of the most studied nanostructured solids employed as catalytic supports, mainly in their expanded pillared form stabilized by treatment with several metal oligocations [22-24]. Despite the very interesting catalytic properties of manganese oxides and hydroxides to activate redox reactions, the studies devoted to the development of methods other than impregnation for the preparation of natural clays modified with Mn have been rather scarcely documented. Mishra *et al.* reported the intercalation/pillaring of natural and acid activated montmorillonites with a tri-nuclear Mn-acetato complex [25,26]. The resulting solids were expanded and stable up to 500 °C, mainly when submitted to multi-step exchange, but offered rather low performance when evaluated in the catalytic nitration of chlorobenzene [26]. Gandía *et al.* [27] reported the modification of a montmorillonite with mixed pillaring Al_{13} and Mn citrate solutions aged together. The authors found a negative effect of the Mn addition on conventional intercalation of the clay with Al-based Keggin polycations, leading to significantly lower specific surface and volume of micropores in the final materials. Accordingly, it is very interesting to explore alternative strategies to achieve the specific incorporation of manganese in the interlayer of the aluminosilicate, with simultaneous high stability under the aggressive redox environment, typical of many catalytic reactions. Thus, although targeting

various applications like the development of semiconductor and optoelectronic materials, a couple of works have recently investigated the stabilization of Mn into the pore structure of zeolite-like materials by growing MnS clusters generated *in-situ*, applying a procedure that involved extensive cationic exchange with the metal followed by streaming with hydrogen sulfide under thermal treatment [28,29]. Another approach aimed the growing of the same kind of clusters in the interlayer of a natural montmorillonite by solid-solid reactions, although demanding very long times of reaction [30,31]. The novel synthetic route applied on zeolites would be properly adapted in order to incorporate manganese in the interlayer region of natural clays; indeed, it is one of the strategies studied in the present investigation. More recently, other metal sulfides, CdS and ZnS, have been prepared at nanoparticle size level onto a bentonite by a soft wet method and the final solids were applied in the UV/photocatalytic degradation of eosin B, with promising results [32].

Therefore, the efficiency for the incorporation and stabilization of manganese into the structure of a bentonite by three methods is compared in the present work. The strategies have been evaluated in terms of their ability to provide expanded materials being at the same time highly active and stable in the CWPO elimination of the azo-dye methyl orange, dissolved in water. Azo-dyes are widely used in textile industry and their concentration in waste streams typically varies from 10 to 50 mg/dm³ [33]. Besides, such a kind of compounds displays high toxicity and low biodegradability even at low concentrations.

VI.2. EXPERIMENTAL

VI.2.1. Materials and Methods

A Colombian bentonite from Valle del Cauca region, with chemical composition (mass %): 60.5 SiO₂; 24.7 Al₂O₃; 10.2 Fe₂O₃; 0.05 MnO; 3.07 MgO; 0.64 CaO; 0.20 Na₂O; 0.58 K₂O; and cationic exchange capacity (CEC) of 89 meq/100g, has been employed as starting material. Physicochemical and mineralogical characterization of this

aluminosilicate has been reported in a previous work [34], which classifies the smectite fraction as a montmorillonite. The raw mineral was homoionized with sodium as preferential compensating cation (NaBV) in a process carried out by the mining company Bentocol S.A, then employed without further refining as starting material for the chemical treatments. The modification experiments were carried out with $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma-Aldrich), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.5 %, Sigma-Aldrich), and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98.5 %, Merck), used as received. For the catalytic runs, methyl orange (MO) ACS reagent (> 85 %, Sigma-Aldrich, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) and hydrogen peroxide (30 % w/w, A.R. from Panreac) were also used as received.

VI.2.2. Preparation of modified materials

In the method A, the starting material NaBV previously intercalated with aluminum polycations, was doped by wet impregnation with Mn. The clay was intercalated with $18 \text{ meq}_{\text{Al}^{3+}}/\text{g}_{\text{clay}}$ of an Al_{13} pillaring precursor prepared by controlled base-hydrolysis of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution (hydrolysis ratio $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2.0$), according with a procedure adapted from Barrault *et al.* [35]. The material was then separated and thoroughly washed with distilled water by centrifugation to remove the excess of adsorbed ions, dried at 60 °C and heated at 400 °C for 2 h under air atmosphere, obtaining the solid AIP-NaBV. Thereafter, this alumina-pillared material was impregnated with 1.0 % $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution in amount enough to get a final ratio of 2.0 g of Mn/100g of AIP-NaBV, dried at 60 °C and heated at 400 °C for 2 h as before (solid Mn,AIP-NaBV(A)).

The method B consisted in the intercalation of the clay with a mixed co-hydrolyzed Al-Mn oligomeric pillaring solution; Mn was incorporated into the intercalating solution before the hydrolysis step. The loading of aluminum was the same as in method A ($18 \text{ meq}_{\text{Al}^{3+}}/\text{g}_{\text{clay}}$), besides adding $2.0 \text{ meq}_{\text{Mn}^{2+}}/\text{g}_{\text{clay}}$ from $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Thus, the total added metals to clay ratio were $20 \text{ meq}/\text{g}_{\text{NaBV}}$, and Mn atomic percentage was 14.29 % of the total added metals. Such a dissolution was then hydrolyzed as before with 0.2 M NaOH for final hydrolysis ratio OH^-/Met of 2.0

(Met=Al+Mn), value commonly employed in the efficient intercalation of clays with mixed pillaring systems based in aluminum [35,36]. The dissolution was heated at 70 °C for 2 h, then left to get room temperature and slowly dropped on the clay aqueous suspension (2.0 g_{NaBV}/100 cm³ suspension) under continuous stirring. The material obtained was washed, dried and heated as in method A, generating the solid Mn,Al-P-NaBV(B).

The method C laid on the *in-situ* growing of MnS clusters from previously interlayered Mn²⁺ ions; the procedure applied was adapted from that proposed by Iacomini *et al.* [28] to develop such clusters into zeolite structures. In the first step, the starting clay was Mn-homoionized by repetitive treatment with 1.0 mol/dm³ Mn(NO₃)₂·4H₂O aqueous solution at room temperature, thoroughly washed with distilled water and dried at 60 °C. Portions of this Mn-form of the clay (MnBV) were exposed to H₂S at 77 °C or 100 °C for 12 h. The continuous flow of hydrogen sulfide was evolved from a fastened flask by constant and slow dropping of concentrated HCl (37 %) over Na₂S saturated solution, passing through a CaCl₂ column trap in order to retire any moisture before the gas stream reached the solid. A fraction of each sample was then treated under air atmosphere at 200 °C for 2 h and another fraction at 400 °C for 2 h to assess for the effect of the temperature of the thermal treatment. The resulting materials are here referred to as MnS77-NaBV/200, MnS77-NaBV/400, MnS100-NaBV/200 and MnS100-NaBV/400, the numbers accounting for the temperatures of chemical and subsequent thermal treatments, respectively.

VI.2.3. Physicochemical characterization

The CEC of the materials was determined by extensive exchange with 2 mol/dm³ ammonium acetate solution, followed by careful washing, drying and micro-Kjeldahl analysis by acid-base back-titration of the NH₃ desorbed from the NH₄⁺-homoionized materials. The elemental analysis was carried out by atomic absorption spectroscopy (AAS) in a Perkin Elmer 2380 spectrometer.

X-ray diffraction (XRD) patterns of the solids were recorded over powder solids by using a Rigaku D-MAX-III/B diffractometer, working at 40 kV and 20 mA with a scanning speed of 2 °/min, employing CuK α filtered radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

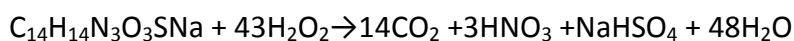
Textural analyses were carried out from the nitrogen (Air Liquide, 99.9992 %) adsorption at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, obtained from a Micromeritics Gemini 2375 adsorption analyzer. Specific surface areas were calculated using the multipoint BET method and the micropore volumes by means of the t -method.

Simultaneous gravimetric and DSC thermal analyses were performed on a SDT Q600 – TA instrument. The measurements were made at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under a flow of $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ of oxygen (Air Liquide, 99.999 %) up to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) was performed in a Digital Scanning Microscope DSM940 Zeiss operated at 15 kV (at *Servicio General de Microscopía Electrónica*, University of Salamanca), on samples coated with a thin gold layer by evaporation using a Bio-Rad ES 100 SEN coating system.

VI.2.4. Catalytic tests

The general set up adopted for the catalytic experiments of MO oxidation has been already reported elsewhere [34]. Every chemical oxidation of the azo-dye methyl orange was carried out on 100 cm^3 of a $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ solution, in a glass semi-batch reactor operating at room temperature and atmospheric pressure ($18 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 atm) provided with magnetic stirring (200 rpm). The pH of the reaction mixture was monitored with a pH-meter from Denver Instruments in order to keep it constant at 7.5 and air bubbling was provided through all the run. 0.5 g of the solid catalyst was added into the reaction mixture and left to equilibrate for 15 min. Then, 8.0 cm^3 of a fresh-prepared $0.15 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ started being fed at a flow rate of $2.0 \text{ cm}^3/\text{h}$ with a Fisher peristaltic pump. The hydrogen peroxide provided is 0.9 times the stoichiometric amount needed for complete oxidation of MO, according to the equation:



The beginning of the H₂O₂ addition was set as zero time of reaction and sampling was performed along 4 h of reaction in all the experiments. Samples of 2.0 cm³ were micro-filtered (Millipore, cellulose acetate, 0.45 μm) immediately after taken from the reactor at various times and then analyzed to determine the MO concentration. The measurements of absorbance were recorded at 486 nm (HACH 2010 spectrophotometer). The reaction mixtures were left to settle after the last sampling and then filtered by suction and the resulting solutions submitted to chemical analyses to find leached manganese concentration, as a check of catalyst stability.

VI.3. RESULTS

VI.3.1. Physicochemical characterization of materials

Aiming to carry out a better comparison for the efficiency of incorporation of the metal into the clay mineral (Mn_{IE}), the manganese and alumina contents for the starting and the modified materials have been normalized to the corresponding percentage of SiO₂ (Table VI.1).

Table VI.1. SiO₂-normalized content of Al₂O₃ and Mn, efficiency for the incorporation of Mn, CEC, compensation of cationic exchange capacity, and textural properties of the materials.

Sample	Content (wt. %) ^a		Mn _{IE} ^b (%)	CEC ^c (meq/100 g)	CC (%) ^d	S _{BET} (m ² /g)	V _{HP} (cm ³ /g)
	Al ₂ O ₃	Mn					
NaBV	21.5	0.02	-	87	-	-	-
AIP-NaBV	26.5	0.02	-	33	62	155	0.038
Mn,AIP-NaBV(A)	25.7	1.94	99.2	56	36	46	0.015
Mn,Al-P-NaBV(B)	26.9	0.04	0.56	24	72	71	0.025
MnS77-NaBV/200	17.0	1.64	82.4	29	66	-	-
MnS77-NaBV/400	13.9	1.35	67.5	48	44	-	-
MnS100-NaBV/200	10.9	1.29	64.5	24	72	-	-
MnS100-NaBV/400	11.4	1.23	61.8	54	38	9.1	0.001

^a Contents referred to the SiO₂ content in the starting clay (64.6 %) (dry-basis). ^b Mn_{IE}: Manganese incorporation efficiency. ^c CEC: Cationic Exchange Capacity. ^d CC: Compensation of cationic exchange capacity.

Mn_{IE} is defined as the percentage fraction of the added Mn that is effectively incorporated on the final material by the methods proposed. In the calculation of the

Mn_{IE} values and in order to account for the mass dilution due to the retention of the metals into the clay layers, each normalized Mn content was related to its corresponding theoretical loading, supposing that the total amount of the added metals were retained in the form of their most stable oxides, Al₂O₃ and MnO₂. It can be seen that Mn was incorporated in various proportions in every set of modified materials. The content of the metal in the solid treated by wet impregnation (Method A) was as expected very close to the planned one, just as corresponds with the efficiency of incorporation approaching to 100 %. Likewise, for the material obtained by the method B (Mn,Al-P-NaBV(B)), a very low amount of Mn has been incorporated by means of the conventional intercalating/pillaring process with mixed oligomeric solutions of this active metal with Al (Mn_{IE} < 1.0 %), though Al retention in the solid remains very close to that of AIP-NaBV. This observation is in accord with the results published elsewhere, pointing out that the uptake of a second metal in a mixed Al/metal pillaring system strongly depends on both, how its ionic radius approaches to that of Al³⁺ tetra- or hexa-coordinated to enable the isomorphous substitution and whether the pH of the intercalating solution is or not seriously changed from about 4.2 as optimum value for generation of an Al₁₃ Keggin-like polycation [34]. Considering that ionic radii values for Mn²⁺ (VI) (low spin 0.81 Å; high spin 0.97 Å) are clearly higher than that one of Al³⁺ (VI) (0.68 Å) [37,38], and although isomorphous substitution in the Keggin lattice could still be possible, it must be fairly more restricted than, for instance, for Fe³⁺ or Cu²⁺, as other representative *d*-block widely studied metals in mixed Al/metal-PILCs. By contrast, the materials homoionized and treated with H₂S (method C) achieved significantly higher incorporation efficiencies of the metal (Mn_{IE} > 60.0 %). This preparative strategy does not involve any step of washing of the materials after the gas streaming, allowing the quantitative metal retention in the final solid. Therefore, the Mn_{IE} values below hundred percent must obey to incomplete homoionization of the starting clay with Mn²⁺ in the step to obtain the solid MnBV. Although MnS may undergo non-stoichiometry mainly by defects at the cation sublattice, it is reported as one of the transition metal sulfides characterized by

displaying very small stoichiometric deviations [39]. It allows us to infer that MnS clusters stabilized in the clay by method C should present a final atomic ratio Mn:S very close to 1:1.

The efficiency for the compensation of the CEC in the materials (% CC) is also shown in Table VI.1. CC is defined as the fraction of CEC displayed by the starting clay that results successfully compensated after the treatments, expressed in percentage. For the solid pillared with alumina and then impregnated (Mn,AIP-NaBV(A)), a clearly lower compensation of CEC is observed against either, the prepared by co-hydrolysis of the mixed solution Mn-Al and the alumina-pillared clay (AIP-NaBV). Although thank to the residual CEC of AIP-NaBV (33 meq/100g) an important fraction of the added manganese must be incorporated by cationic exchange (up to 45 %) mostly in the interlayer region of the clay, it is also unavoidable by this method for a significant amount of the metal to be also stabilized on the external surface of the mineral as small particles of manganese oxide. This can be due to the intrinsic CEC exhibited by MnO₂ surface due to its acid character [40], as this is the phase more likely to be formed under the thermal treatment applied to the impregnated sample. In the case of the solid Mn,Al-P-NaBV(B), the ability of the Al₁₃-like oligomeric dissolution to compensate the negative interlayer charge of the clay stands out, remaining almost unaffected by the presence of Mn. It can be due to the very low amount of Mn that was finally incorporated in this material, which suggests that it is not very likely to displace Al from the framework of the oligomers, as discussed before, and so neither to significantly affect the distribution of their size/charge ratio that controls the successful cationic exchange [41,42]. This situation apparently leads to an intercalating process almost identical to that taking place with simple Al₁₃ Keggin-like polycations.

The solids prepared by the method C displayed different profile of CEC compensation as a function of both, temperature of chemical treatment with H₂S and temperature of the subsequent thermal treatment. A comparison between the samples MnS77-NaBV/200 and MnS100-NaBV/200 shows that a higher temperature of chemical treatment also leads to slight enhancing of the CC in the clay. It possibly obeys to a

higher capacity of the reacting gas to reach the compensating interlayered Mn^{2+} ions of the MnBV precursor and thus, to form clusters of manganese sulfide more tightly bound to the structural layers of the aluminosilicate. However, irrespective the temperature of the step of chemical treatment, when the temperature of the subsequent thermal treatment increases from 200 to 400 °C, the CC values drop significantly once again. This behavior is probably related with acid back-attack of the clusters by their own released protons that can remain interlayered after the cluster's growing. This inverse reaction may regenerate easily exchangeable Mn^{2+} ions and the corresponding negative charge spread on the clay layers which are later accounted through the CEC measurements. Since the thermal treatment at 400 °C affects in higher extent the CC of the material reacted at 100 °C than that treated at 77 °C, such an explanation seems to be still more plausible. It may also explain the change in the trend observed when the influence of the temperature of chemical treatment on the CC values is compared for the materials calcined at 400 °C instead than 200 °C.

Despite the fact that the powder XRD signals obtained showed low intensity, mainly because all the samples came from one unrefined natural mineral, it can be noted that the basal spacing increased from the starting material (1.37 nm) to 1.72 nm in the co-pillared sample (Mn,Al-P-NaBV(B)), value in the typical range of Al-pillared clays [43], although low when compared to the exhibited by the clay only treated with Al_{13} solution AIP-NaBV (1.96 nm) (see Figure VI.1). Likewise, the solid impregnated showed a signal at 1.92 nm closer to the exhibited by AIP-NaBV, though with weaker intensity. It seems that neither the wet impregnation with Mn nor the thermal treatment carried out thereafter affected significantly the stability of the Al_2O_3 pillars.

The X-ray diffraction patterns for the group of solids prepared by the method C show that these materials submitted to thermal treatment at 200 °C have basal spacing close to 1.52 nm (interlayer distance: 0.56 nm). It demonstrates that an expansion of the basal space took place by the growing of MnS clusters interlayered into the clay sheets; despite the fact that such a basal expansion is lower than the featured by typical Al-pillaring of clays, it so far evidences that under the novel preparative route

reported in the present work, the enhancing of the interlayer distance in the montmorillonite is feasible, wherein the manganese remains interlayered in fairly high proportion. Indeed, the above mentioned basal spacing is clearly higher than that recently reported for a montmorillonite interlayered by MnS clusters (1.25 nm, 0.29 nm of interlayer space), obtained by means of up to 4 months of solid state reaction between the Mn-homoionized form of the clay and Na₂S at room temperature, and followed by thermal treatment [30,31]. It indicates that the temperature of the chemical treatment with H₂S applied in the present study on the “*manganesic*” form of the clay is a key factor to enhance the size of the stabilized sulfide clusters able to reach higher separation of the clay layers, but also to achieve it in significantly shorter times of reaction. Furthermore, it must be noted that characteristic signals of typical stable (α -MnS) or metastable (β -MnS; γ -MnS) phases [44] have not been detected in our solids, which suggests that the size of the clusters is too small to be detected by X-ray diffraction.

When the materials treated with H₂S are heated at 400 °C, regardless the temperature of the previous chemical treatment, it can be seen the total disappearance of the d_{001} signal in the XRD pattern (see Figure VI.1). This behaviour may be strongly related to the already-discussed acid back-attack of the MnS clusters by interlayered protons, followed by partial oxidation at the surface of the MnS clusters. It suggests that such attack at high temperature is able to disaggregate at least partially the sulfide clusters, which conduces to increase the CEC, but also to destabilize the aluminosilicate layers probably leading to delamination of the clay giving rise to the so-called *house of cards* structure [45]. Several studies have pointed out that acid treatment is able to leach out metals from the octahedral sheets of smectites, usually accompanied by enhancing of the specific surface area [46,47], leading to progressive loss of the stacking pattern [48]. However, since such studies have also stressed that sequential leaching of octahedral cations occurs in fairly low proportion for dioctahedral smectites like montmorillonite, given the very high difficult to dissolve Al as its major octahedral cation, it seems delamination is what predominates in our case.

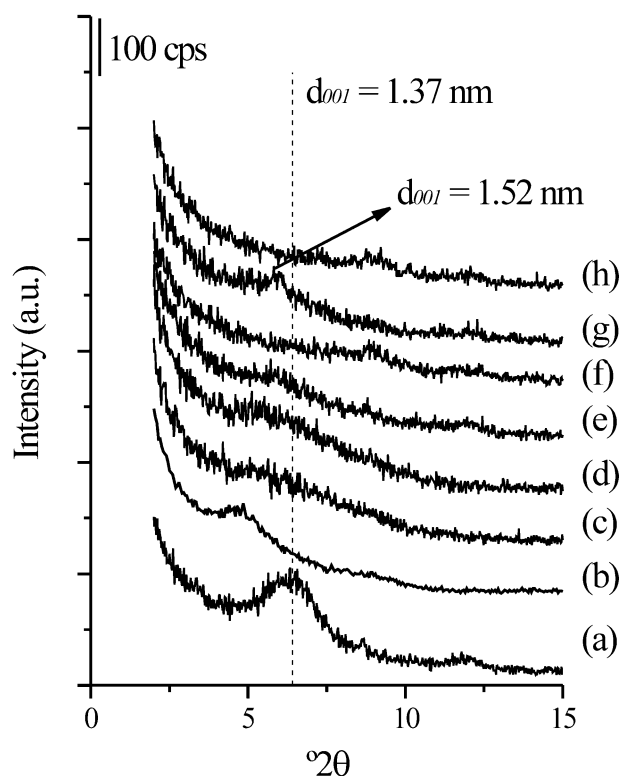


Figure VI.1. Low angle region powder X-ray diffraction patterns of the starting and the modified materials. (a) NaBV; (b) AlP-NaBV; (c) Mn,AlP-NaBV(A); (d) Mn,Al-P-NaBV(B); (e) MnS77-NaBV/200; (f) MnS77-NaBV/400; (g) MnS100-NaBV/200; (h) MnS100-NaBV/400.

The thermal curves for the starting material and some representative solids obtained by the different preparative strategies are presented in Figure VI.2. First of all, the starting mineral (a) displays three thermal events that can be assigned as follows: *i*) desorption of the physisorbed and coordinated water molecules (endothermic peak $T_{\min.} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$), *ii*) the so-called *structural dehydration* (endothermic peak $T_{\min.} = 490\text{ }^{\circ}\text{C}$), related to the condensation and subsequent release of water molecules coming from the structural hydroxyl groups, and *iii*) phase transition corresponding to the thermal decomposition of the layered structure of the clay (exothermic peak $T_{\max.} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$). As can be expected, the first two signals present also clear steps of mass loss in the same ranges of temperature, as water molecules are released from the sample, while the last one occurs without observable mass change. In the case of the material treated with the mixed pillaring solution (Mn,Al-P-NaBV(B), method B), the minimum of the first

endothermic signal is slightly shifted to lower temperature ($T_{\min.} = 93 \text{ }^{\circ}\text{C}$); as it has been discussed elsewhere [34], it mainly arises to changes in the textural properties of the materials that gave rise to higher sorption capacity in the expanded solids, whereas the temperature of the peak minimum decreases because of the greater exposition undergone by the interlayer surface of the materials. Meanwhile, the second characteristic thermal event resulted considerably anticipated beginning at pretty lower temperature. The presence of Mn probably makes easier the condensation of the structural hydroxyl groups bearing from the structural layers, in spite of the very low amount of the metal that has been stabilized by this method.

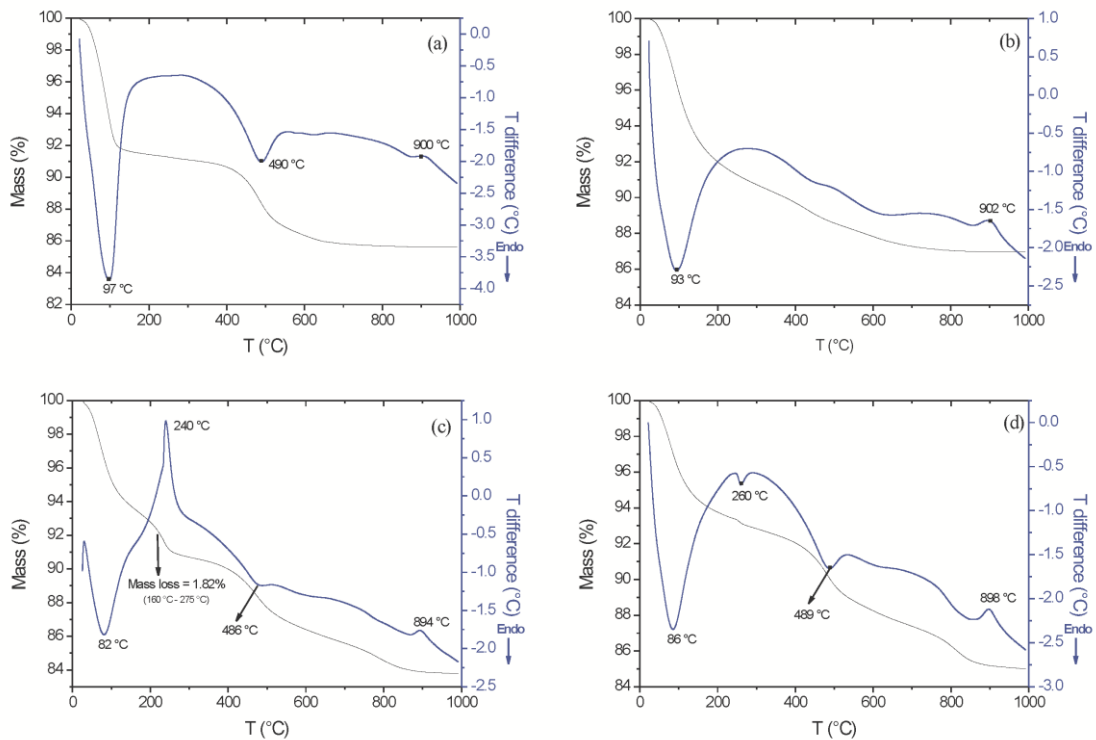


Figure VI.2. Thermal diagrams (TGA/DSC) for the starting and representative modified materials. (a) NaBV; (b) Mn,Al-P-NaBV(B); (c) MnS77-NaBV/200; (d) MnS100-NaBV/400.

Figures VI.2(c) and VI.2(d) show the thermal behaviour of the samples MnS77-NaBV/200 and MnS100-NaBV/400, respectively. Besides the thermal events above listed for the starting mineral, the solid treated at 77 °C and then heated at 200 °C

exhibits a strong exothermic peak ($T_{max.} = 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Since this thermal event is accompanied by a clear step of mass loss in the same range of temperatures, it could be attributed to oxidation of the interlayered MnS clusters with subsequent evolution of sulfur oxide (SO_2 and SO_3). Concerning that point, the TG-MS analysis of one Mn-montmorillonite treated with Na_2S have shown the evolution of SO_2 at $480 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $910 \text{ }^{\circ}\text{C}$ under a flow of He as gas carrier [31]. However, it can be rationally supposed that under oxidizing atmosphere (O_2) such an evolution may take place at lower temperature. The experimental mass loss in the range $160\text{-}275 \text{ }^{\circ}\text{C}$ interval for MnS77-NaBV/200 sample (1.82 %) is around eight or six times higher the theoretical value expected for the transformation from MnS to Mn_2O_3 or Mn_3O_4 , respectively, calculated from the Mn content in this solid. This suggests that a higher amount of sulfur was stabilized, probably related with sulfidation of iron as another extra-framework metal present in the clay mineral.

Furthermore, the curves of the sample MnS100-NaBV/400 shows the aforementioned exothermic signal completely absent, which suggests that the thermal treatment carried out at $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ on the materials previously reacted with H_2S involved the almost complete oxidation of the MnS clusters including direct evolution of sulfur oxide. Therefore, it indicates that in the solids treated at $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ most of the active metal formed oxide phases, while in the solids treated at $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ the clusters were probably partially oxidized at the surface.

The textural properties of some representative materials were also determined (see Table VI.1). The specific surface as well as the volume of micropores decreased significantly in the impregnated material Mn,AIP-NaBV(A) compared to the starting alumina-pillared clay AIP-NaBV. This effect can be related to partial blockage of the access to the interlayer region of the clay by the impregnated metal oxides, affecting the micropore network featured by PILCs as discussed in previous works [49-51]. It is remarkable that notwithstanding the very low amounts of manganese stabilized on the solid modified by mixed Mn-Al pillaring, its textural properties were also strongly affected as compared with AIP-NaBV. It probably arises to different final pH of the

intercalating solution induced by the presence of Mn, which changes the Al₁₃ concentration in the intercalating solution and then affecting specific surface and porosity. Gandía *et al.* [27] found that the presence of manganese in Al₁₃ pillaring solutions affects negatively the textural properties yielding materials with significantly lower specific surface area and micropore volume. These authors employed 1 % or 3 % as nominal loading of the metal, values slightly lower to our nominal charge of 3.94 %, but the efficiency of the metal uptake was not mentioned. In view of their results, it is concluded that changes on the textural properties of Al-PILCs by the presence of Mn could be attributed to either, partial blockage of micropores, change in pillar distribution or modification of the surface nature. The significant decrease in the textural properties of the solid MnS100-NaBV/400 coincides with the loss of the signal d_{001} in the XRD patterns of the materials prepared by the method C when calcined at 400 °C. It shows that thermal treatment under oxidizing atmosphere is able to destabilize the MnS clusters initially grown at the interlayer of the clay, then provoking a loss of the stacking pattern in the aluminosilicate layers. The contribution of α -MnS (the only MnS phase stable over 200 °C) or of Mn oxides (which usually exhibit low surface area values [19,20,52]), to the final specific surface of the solids can be disregarded, also because of the low Mn contents. Although several works have determined that delamination of smectites previously pillared usually increase the specific surface area of the materials [45,48], it has been also established that clay delamination may decrease the specific surface by partial blocking of the pores, when significant amounts of extra-structural metal oxides are present with the clay layers [53]. Thus, if cluster destabilization took place by acid-attack followed by oxidation, the formation of particles of manganese oxide, together with other of iron oxide, may explain the low values of specific surface area and micropore volume found for sample MnS100-NaBV/400.

SEM micrograph of the sulfided (MnS100-NaBV/400) solids shows changes in morphology due to the partial loss of flake-shaped particles, characteristic of layered

clays, observed in sample Mn,Al-P-NaBV(B), and to the development of more aggregated particles (see Figure VI.3).

Small dark-colored particles displaying clearly different morphology, which may correspond to external aggregates of manganese oxides, can be also seen, which are more evident for the impregnated (Mn,AlP-NaBV(A)) solid. However, it is remarkable that the ratio Mn/Si calculated for every sample from the semi-quantitative EDX analyses is fairly higher in the material impregnated (0.255) than in sample MnS100-NaBV/400 (0.057), while no manganese is detected at all in co-pillared clay. It is worth noting that contents of manganese recorded by the AAS chemical analysis were pretty close for this couple of samples. Thus, it shows that growing of MnS clusters provides a strategy to get the active metal more specifically fixed in the interlayer of the clay mineral than conventional impregnation. The mean ratio S/Mn of 4.2 ± 1.2 obtained from several semi-quantitative EDX analyses performed at different magnification degrees (1000 to 5000), showed significant deviation from stoichiometric MnS clusters, which can be attributed to extra sulfur retention by external Fe aggregates present in the starting natural clay.

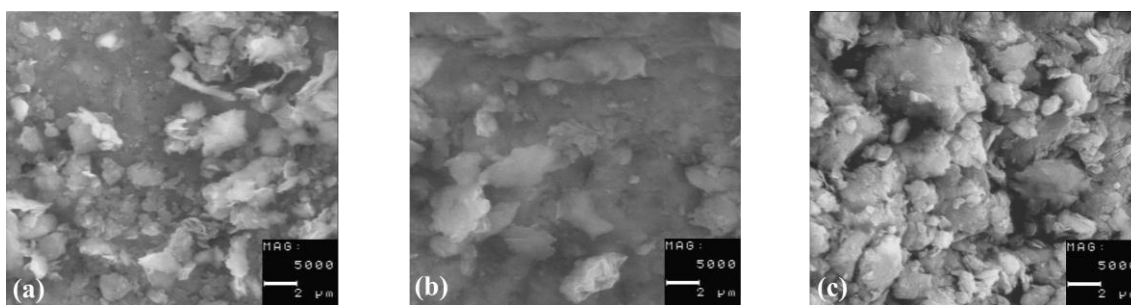


Figure VI.3. SEM micrographs of the materials prepared by the three strategies: (a) Mn,AlP-NaBV(A); (b) Mn,Al-P-NaBV(B); (c) MnS100-NaBV/400.

An overall analysis on the physicochemical features exhibited by the materials prepared by the *in-situ* growing of MnS clusters let propose that the metal undergone different chemical stages throughout the adopted preparative strategy (see scheme at Figure VI.4).

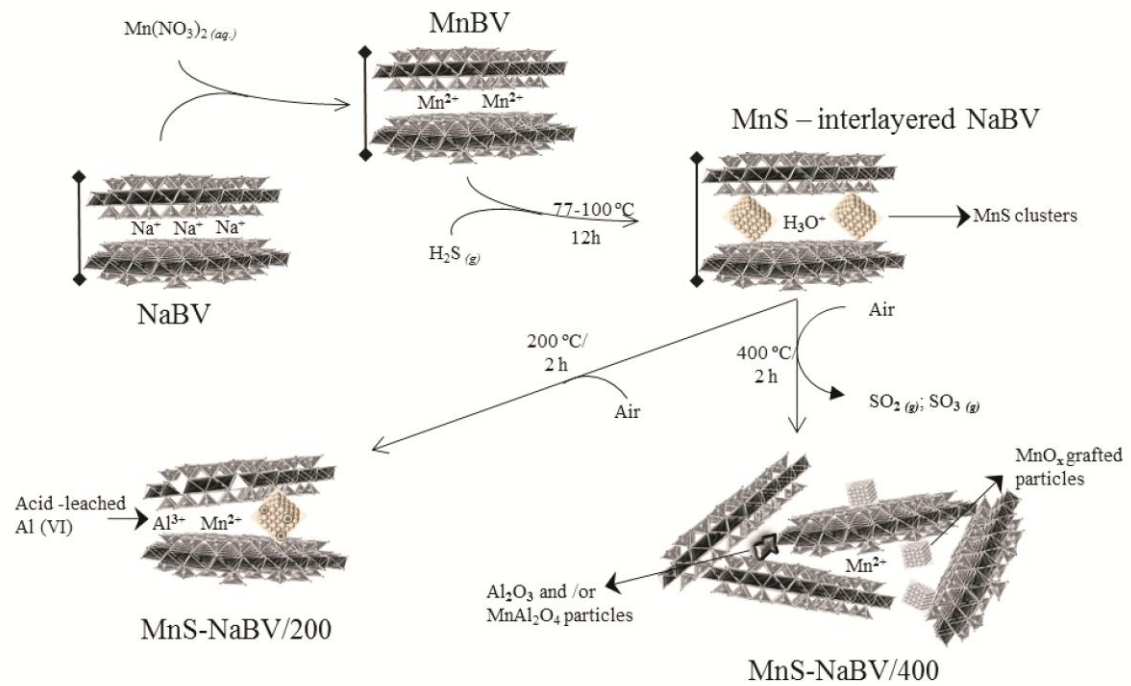


Figure VI.4. Preparation of materials by in-situ growing of MnS clusters.

First of all, the homoionization of the starting clay permitted to locate the metal ions with high efficiency in the interlayer region. Afterwards, the streaming with H_2S led to growing of interlayered clusters of the metal sulfide, in different extent as a function of the temperature of treatment, which meanwhile enabled a partial compensation of the negative charge spread along the aluminosilicate layers possibly by direct anchoring on them, as well as a moderate expansion of the basal spacing. Therefore, the stabilized MnS clusters were first partially oxidized upon treatment under air at 200°C , and decomposed at higher temperature, releasing SO_2/SO_3 and leaving interlayered manganese oxides (probably Mn_3O_4). It is worth noting that the growing of the clusters by the reacting gas was necessarily accompanied by the releasing of protons, which were mostly retained at the interlayer of the aluminosilicate, compensating the residual CEC. These protons seem to provoke, upon the heating step, the partial back-leaching of manganese from the sulfide clusters, explaining the rise in the CEC values. However, considering the prolonged stage of streaming, they probably also induced a slight leaching of structural metals from the octahedral layer of the aluminosilicate

(mostly Al) leading to both, delamination of the clay layers and significant decrease of the textural properties by blockage of the access to the interlayer space of the clay. Moreover, this preparative strategy constitutes an alternative procedure in order to specifically stabilize manganese in the interlayer space of smectites that would also enable a moderate expansion of the clay layers by careful tuning of the preparative conditions. Despite the fact that metal loadings on the resulting materials are restricted by the CEC of the parental smectites, this methodology results enough to get active metal loadings close to 2.0 % w/w, quite useful for catalytic purposes.

VI.3.2. Catalytic assessment of materials in the CWPO elimination of methyl orange

The pH value for the catalytic runs was set in 7.5 on the basis of literature [20] and preliminary experiments (not shown), which were performed under identical conditions of reaction. In such experiments, it was determined that manganese in the lattice of LaMnO_3 perovskite was: *i)* significantly more stable to chemical leaching as the pH of reaction increased from 3.0 to 7.5 in the same catalytic tests, whereas *ii)* reasonably active at the higher pH tested in such a range (elimination of methyl orange close to 70 % in 4 h of reaction), which confirmed the trend previously observed by Ahuja *et al.* for the peroxide activation as a function of pH [20]. It is well known that most oxidation technologies based on the Fenton mechanism operate at optimum pH values below 5.0 [13]. Thus, it is worth to consider that for treatment of contaminated water streams at big scale, heterogeneous CWPO reaction should be able to perform toxic depletion with acceptable high efficiency under a pH range as nearest as possible to neutral, typical of most natural contaminated aquatic resources, as recently underlined by Navalon *et al.* [54]. Thus, irrespective the cleaning technology to be adopted, elimination of the pH correction step is mandatory to make possible an affordable treatment of real streams. However, it is also well known that Fenton-like reactions based on peroxide activation, which are radical-mediated, should not be carried out at pH values significantly higher than neutral, because under such

conditions the rate constant of the parasite decomposition of hydrogen peroxide to water and oxygen is inconveniently increased [55]. Scavenging of the active radicals under presence of carbonate and bicarbonate anions also becomes fairly important at high pH values [56]. Indeed, the self-decomposition of H₂O₂ becomes too fast to be measured at pH values beyond 9.0 [20].

In the last few years, azo-dyes like methyl orange have been successfully adopted as toxic model molecules for catalytic assessment in Fenton-like reactions, because they enable very simple spectroscopic monitoring of their concentrations with negligible interference from typical by-products [34,57,58]. The catalytic performance of the materials in the oxidative elimination of MO is shown in Figure VI.5. The raw clay NaBV raised almost 40 % of MO depletion in 4 h of reaction. Considering the significant iron content in the starting material in the form of extra-structural oxides [34], the concentration of dissolved iron in the reaction mixture may be around 20 mg/dm³ [36]. However, considering the pH of our reaction, the Fe³⁺ leached from the catalyst may form hydroxide particles, which can adsorb MO molecules. This is confirmed by the fact that the elimination of the azo-dye results not higher than 10 % for the same time of reaction in the presence of the alumina-pillared clay AIP-NaBV, as the leachable iron present in the raw mineral may be largely removed throughout the intercalating/pillaring process.

In the case of the materials modified with Mn, the solids prepared by *in-situ* growing of interlayered MnS clusters clearly show the higher catalytic efficiency. Since the metal content stabilized in such a group of materials is comparable but still lower than the exhibited by the solid pillared with alumina and then impregnated, this behaviour cannot be only ascribed to a higher content of the active metal. Instead, it suggests that such a preparative method provides metal species more active than simple MnO₂ aggregates. Besides, the lower textural properties displayed by the solid MnS100-NaBV/400 in comparison with those of the materials prepared by the other strategies studied, strongly rule out a simple adsorption as a mechanism for the azo-dye elimination from the reaction mixture. Ahuja *et al.* [19,20] studied the catalytic

decomposition of H_2O_2 by several Mn oxides and sulfides. They found that in spite of its very low specific surface area, manganese sulfide performed the reaction very fast and attributed this effect to high surface acidity. In this sense, if a partial acid leaching of Al took place from the octahedral sheet of MnBV along the H_2S streaming, the resulting Al_2O_3 particles may have also contributed to increase this effect, although small particles of the spinel MnAl_2O_4 probably have been also formed. Thereafter, a higher surface acidity is not only able to induce a faster peroxide adsorption and subsequent activation but also to make easier the adsorption of the azo-dye, in anionic form at the pH employed in the catalytic tests (pKa of methyl orange is 3.46 [59]). Concerning the manganese species responsible for the high catalytic activity of this group of solids, the same authors found a strong correlation between the content of Mn^{3+} in Mn_3O_4 or MnO and their rate constant in the catalytic H_2O_2 decomposition [19]. It is probably because such a state allows a faster exchange between oxidation states of the metal, and it could explain that practically all the solids reached their top MO elimination in only 30 minutes of reaction. On this evidence and the physicochemical characterization, it can be proposed that the enhanced catalytic activity shown by the solids prepared by means of the method C obeyed to incomplete oxidation at the surface of the manganese sulfide clusters, thank to which probably an important fraction of the metal was kept in the final solids as more active Mn^{3+} sites (e.g. Mn_2O_3 , Mn_3O_4 or spinel-like $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{AlO}_4$), while a part of the remaining sulfide and Al_2O_3 particles provided surface acidity that promoted faster adsorption of the azo-dye and the oxidizing agent. A proper combination of these simultaneous factors perhaps overcame the drawback of the very low values of specific surface and micropore volume exhibited by the sample MnS100-NaBV/400, indeed the material that better performed in the catalytic reaction.

It is interesting that the catalytic performance displayed by the solid Mn,Al-P-NaBV(B) at 240 minutes of reaction resulted almost comparable to that of Mn,Al-P-NaBV(A), although the content of Mn in the former was close to 50 times lower.

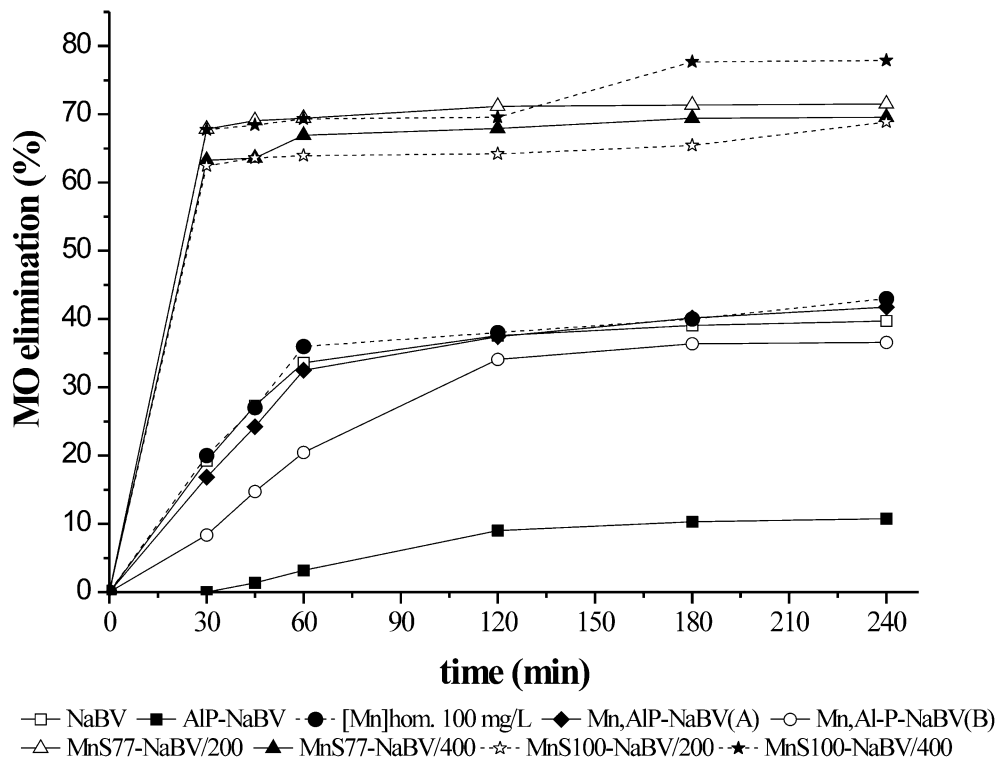


Figure VI.5. Catalytic performances of materials in the CWPO elimination of MO with hydrogen peroxide. Set up: $\text{pH} = 7.5$; $[\text{MO}]_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$; catalyst loading = 5.0 g/dm^3 ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.15 \text{ mol/dm}^3$; H_2O_2 flow rate = $2.0 \text{ cm}^3/\text{h}$; stoichiometric ratio for total oxidation $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]_0 = 0.9$; Temperature = $18.0 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$; Atmospheric pressure = 0.7 atm .

It may indicate that despite the very low content of the active metal that was effectively stabilized in the material modified by conventional mixed pillaring procedure (method B), this strategy allows the metal to be attached on the hosting aluminosilicate in the form of species that results both very active and stable to chemical leaching in the strongly oxidizing mixture of the CWPO reaction. It contributes to support the hypothesis about the active metal being more likely to get stabilized as Mn^{3+} in Mn,Al-P-NaBV(B), as plausible explanation for the enhanced catalytic activity at higher pH than Fenton reactions catalyzed by other *d*-block metals like Fe or Cu. Such more commonly used metal ions operate at optimum pH values close to 3.5 or 5.5 respectively, in the CWPO elimination of toxic organic compounds under either homogeneous or heterogeneous regime [35].

The catalytic behaviour displayed by the impregnated Mn,AIP-NaBV(A) solid is anyway clearly higher compared to its starting Al-PILC. Since its specific surface is low,

textural consideration to explain MO elimination can be disregarded and it must be attributed to the presence of Mn. However, it is expectable that the higher loading of the metal in this sample has been deposited as oxide aggregates on the clay surface mainly composed by MnO_2 , which resulted less active than the solids prepared by the methods B and C. If the Fenton mechanism is assumed to explain the elimination of the azo-dye in our reactions, a rapid exchange of the metal between at least two near oxidation states is mandatory. For instance in the case of the reaction activated by Fe ions although the reaction can be initiated from Fe^{2+} or Fe^{3+} , the last one results in less efficient and slower degradation of organic substrates in the early stages of reaction because the *so-called* Fenton-like mechanism takes place [60], probably explaining the induction period observed for most heterogeneous catalysts based on this metal in such oxidation state [61]. In an analogous interpretation, the activity of the catalysts prepared in the current investigation could be correlated with their initial content of Mn^{3+} , as commented before. However, at the present state of this work it is not possible to make any rational assumption about the true mechanism by which the metal attains the contaminant depletion.

It is remarkable that all the catalysts exhibited high stability of the active metal to chemical leaching, as long as its measured concentrations in the reaction effluent after every catalytic test were below 0.6 mg/dm^3 . Under these conditions, the homogeneous activation of peroxide with such a low concentration can be neglected. For comparison purposes, a blank experiment was performed in the presence of 100 mg/dm^3 homogeneous Mn^{2+} (curve [Mn]hom. 100 mg/dm^3 in Figure VI.5), showing that even such a high concentration could not be able to explain the catalytic results displayed by the modified materials.

The final plateau observed in the plot of MO elimination for all the materials is a characteristic in the oxidative reaction of this kind of contaminants, in general with final generation of light carboxylic acids [62]. Oxidative route of MO must depict nitrogen/sulfur aromatic compounds according to precedent studies carried out on related azo-dye model molecule orange II [58], followed by light carboxylic acids as in

other typical contaminating organic compounds [54]. Devi *et al.* [63] have recently proposed a degradation mechanism for methyl orange treated by Fenton-like $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process, based on intermediates detected by GC-MS. Thus, every Mn catalyst attained its own plateau in Figure VI.5 as a function of its content of Mn active species, but probably it could be further improved by increasing the loading of such active species on the solids. Moreover, it stands out that the time at which every material reached its top value of MO elimination was fairly lower for the materials prepared by the method C. It might be related with a higher net content of the active metal as Mn^{3+} as well as stronger surface acidity present in these materials, significantly decreasing any possible induction period.

VI.4. CONCLUSIONS

Three methodologies to efficiently incorporate Mn into an expanded natural bentonite have been compared: alumina-pillaring followed by wet impregnation (A), Al/Mn- co-intercalation with subsequent thermal treatment (B) and *in-situ* growing of interlayered MnS clusters by H_2S streaming (C). The last one presented the higher performance in terms of combined metal incorporation efficiency (Mn_{IE}) and catalytic elimination of aqueous methyl orange with hydrogen peroxide. Modification of the clay by method C provides materials with Mn_{IE} values almost comparable to that of alumina-pillaring followed by simple impregnation, but located with fairly higher specificity in the interlayer space of the aluminosilicate. XRD patterns of these materials calcined at 200 °C show that metal incorporation is accompanied by a slight increase in the basal spacing of the clay. Meanwhile, conventional pillaring with mixed Al/Mn-hydrolyzed solution shows extremely low metal uptake. A higher temperature of sulfidation streaming leads to more efficient CEC compensation by the MnS clusters. The interlayered MnS particles when treated under oxidizing atmosphere at temperature higher than 200 °C are decomposed to manganese oxides with evolution of sulfur oxides. The presence of interlayered protons apparently destabilizes the

particles of the metal oxides/sulfide upon heating involving partial back leaching of the metal and loss of the clay d_{001} signal, characteristic behaviour of delaminated clays.

The impregnation seriously affected the specific surface and micropore volume of the Al-pillared clay. The same effect though less pronounced was observed in the co-pillared material, even considering the very low Mn_{IE} in this solid. Notwithstanding the very low specific surface displayed by the materials prepared by method C, these solids exhibited the higher catalytic performance in the elimination of the azo-dye methyl orange. Such a catalytic behaviour has been proposed to be explained as a combined effect of the higher relative content of Mn^{3+} sites and strong acid sites provided at the surface of these catalysts.

VI.5. REFERENCES

- [1] C.S. Mullins, V.L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 416-443.
- [2] H. Dau, M. Haumann, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 273-295.
- [3] L. Hammarström, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 7 (2003) 666-673.
- [4] P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 159-172.
- [5] B.M. Tebo, H.A. Johnson, J. K. McCarthy, A.S. Templeton, *Trends Microbiol.* 113 (2005) 421-428.
- [6] A.G. Xyla, B. Sulzberger, G.W. Luther, III, J.G. Hering, P. Van Cappelen, W. Stumm, *Langmuir* 8 (1992) 95-103.
- [7] A.T. Stone, H-J. Ulrich, *J. Colloid. Interf. Sci.* 132 (1989) 509-522.
- [8] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1420-1450.
- [9] F. Hueso-Ureña, N.A. Illán-Cabeza, M.N. Moreno-Carretero, J.M. Martínez-Martos, M.J. Ramírez-Expósito, *J. Inorg Biochem.* 94 (2003) 326-334.
- [10] J.H. Ramírez, M. Lampinen, M.A. Vicente, C.A. Costa, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284-294.
- [11] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51-59.

- [12] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martínez, M.I. Pariente, *Catal. Today* 149 (2010) 334-340.
- [13] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 588-606.
- [14] A. Rodríguez, G. Ovejero, J.L. Sotelo, M. Mestanza, J. García, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 498-505.
- [15] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, E.P. Talsi, V.N. Panchenko, A.V. Golovin, E.Ts. Dashinamzhilova, S.V. Tsybulya, *Appl. Catal. B - Environ.* 90 (2009) 618-627.
- [16] C. Jiang, S. Pang, F. Ouyang, J. Ma, J. Jiang, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 813-817.
- [17] R. Andreati, A. Insola, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano, *Appl. Catal. A - Gen.* 138 (1996) 75-81.
- [18] C. Chang, S-S. Li, C-M. Ko, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 64 (1995) 245-252.
- [19] L.D. Ahuja, D. Rajeshwar, K.C. Nagpal, *J. Colloid Interf. Sci.* 119 (1987) 481-490.
- [20] L.D. Ahuja, D. Rajeshwar, K.C. Nagpal, *J. Colloid. Interf. Sci.* 123 (1988) 380-390.
- [21] J. Halász, M. Hegedüs, E. Kun, D. Méhn, I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 793-800.
- [22] A. Gil, S.A. Korili, M.A. Vicente, *Catal. Rev.* 50 (2008) 153-221.
- [23] G. Centi, S. Perathoner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 3-15.
- [24] *Pillared Clays and Related Catalysts*. A. Gil, M.A. Vicente, S.A. Korili and R. Trujillano (Eds.). Springer, 2010.
- [25] T. Mishra, K. Parida, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 147-152.
- [26] T. Mishra, K.M. Parida, *J. Mol. Catal. A - Chem.* 121 (1997) 91-96.
- [27] L.M. Gandía, M.A. Vicente, P. Oelker, P. Grange, A. Gil, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 145-151.
- [28] F. Iacomi, M. Vasilescu, S. Simon, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4323-4327.
- [29] F. Iacomi, A. Vasile, E.K. Polychroniadis, *Mater. Sci. Eng. B-Solid* 101 (2003) 275-278.
- [30] N. Khaorapapong, A. Ontam, M. Ogawa, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3722-3723.
- [31] N. Khaorapapong, A. Ontam, J. Khemprasit, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 238-242.
- [32] M. Ghiaci, M.E. Sedaghat, H. Aghaei, A. Gil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1908-1915.
- [33] S-A. Ong, E. Toorisaka, M. Hirata, T. Hano, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 297-302.

- [34] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B - Environ.* 100 (2010) 271-281.
- [35] J. Barrault, M. Abdellaoui, C Bouchoule, A. Majesté, J-M. Tatibouet, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Appl. Catal. B - Environ.* 27 (2000) L225-230.
- [36] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* 107-108 (2005) 126-132.
- [37] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751-767.
- [38] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, sixth ed., Wiley, New York, 1999.
- [39] M. Danielewski, S. Mrowec, *Solid State Ionics* 17 (1985) 41-45.
- [40] A. Vaněk, V. Chrastný, M. Komárek, I. Galušková, P. Drahota, T. Grygar, V. Tejnecký, O. Drábek, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 717-723.
- [41] J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirier, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2933-2939.
- [42] F. Figueras, *Catal. Rev.* 30 (1988) 457-499.
- [43] A. Gil, L.M. Gandía, M.A. Vicente, *Catal. Rev.* 42(1) (2000) 145-212.
- [44] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu, Y. Qian, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2169-2172.
- [45] T.J. Pinnavaia, M-S. Tzou, S D. Landau, R.H. Raythatha, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 195-212.
- [46] A. Steudel, L.F. Batenburg, H.R. Fischer, P.G. Weidler, K. Emerich, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 95-104.
- [47] M.A. Vicente, M. Suárez, J. de D. López-González, M.A. Bañares-Muñoz, *Langmuir* 12 (1996) 566-572.
- [48] R. Toranzo, M.A. Vicente, M.A. Bañares-Muñoz, L.M. Gandía, A. Gil, *Micropor. Mesopor. Mater.* 24 (1998) 173-188.
- [49] M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, V. Rives, A.C. Álvarez, J-F. Lambert, S.A. Korili, L.M. Gandía, A. Gil, *Appl. Catal. A - Gen.* 267 (2004) 47-58.
- [50] A. Gil, M.A. Vicente, S.A. Korili, *Catal. Today* 112 (2006) 117-120.
- [51] L.M. Gandía, M.A. Vicente, A. Gil, *Appl. Catal. A - Gen.* 196 (2000) 281-292.
- [52] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri, *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 94-102.
- [53] J.P. Chen, M.C. Hausladen, R.T. Yang, *J. Catal.* 151 (1995) 135-146.
- [54] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B - Environ.* 99 (2010) 1-26.
- [55] J. Barrault, J-M. Tatibouët, N. Papayannakos, *CR. Acad. Sci. II C* 3 (2000) 777-783.

- [56] W. Song, V. Ravindran, M. Pirbarazi, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 3249-3270.
- [57] N. Pugazhenthiran, S. Ramkumar, P. Sathish Kumar, S. Anandan, *Micropor. Mesopor. Mat.* 131 (2010) 170-176.
- [58] J.H. Ramírez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. B - Environ.* 71 (2007) 44-56.
- [59] CRC Handbook of Chemistry and Physics. David R. Lide (Ed.), 85th ed., 8-19, 2004.
- [60] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Top. Catal.* 40 (2006) 207-219.
- [61] J.-M. Tatibouët, E. Guélou, J. Fournier, *Top. Catal.* 33 (2005) 225–232.
- [62] H.R. Devlin, L.J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 23 (1984) 387-392.
- [63] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishnappa, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 459–467.

CAPÍTULO VII
Conclusiones y Perspectivas de
Continuación del Trabajo

VII.1. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la aplicación de la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH), tecnología representativa de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), en el tratamiento de un agua con presencia de naranja de metilo, de un lixiviado estabilizado de vertedero municipal y de un agua superficial cruda para la producción de agua potable, todos sistemas contaminantes o contaminados de gran importancia medioambiental. Para este propósito se han estudiado asimismo algunos aspectos claves en la preparación de catalizadores activos y estables en esta reacción, basados en una arcilla tipo bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn.

En primer lugar, se ha puesto en evidencia el importante efecto ejercido por la Relación Atómica Nominal (RAN) de Fe y/o Cu en la preparación de arcillas pilareadas con los sistemas Al/Fe, Al/Cu o Al/(Fe-Cu), materiales que son a la vez activos y estables en la reacción considerada. Sus propiedades fisicoquímicas afectan en el comportamiento catalítico de la degradación de naranja de metilo en medio acuoso (Capítulo III). Dado el enorme potencial de aplicación encontrado para estos materiales, principalmente para los pertenecientes al sistema Al/Fe, en el Capítulo IV se ha demostrado el efecto que tiene su preparación a partir de precursores en medio concentrado sobre sus principales propiedades fisicoquímicas, y se ha analizado el comportamiento catalítico de los materiales obtenidos en la depuración de un agua superficial cruda afectada por la presencia de Materia Orgánica de origen Natural (MON). En el capítulo V se ha establecido el efecto de los parámetros operativos claves para la reacción PCFH catalizada por una arcilla pilareada con Al/Fe, proponiéndose las condiciones para obtener una mejor respuesta global en la depuración de un lixiviado de vertedero municipal previamente estabilizado. Por último, y con miras a ampliar la aplicación de la tecnología PCFH en el tratamiento de sistemas contaminantes reales a valores de pH cercanos a la neutralidad, en el capítulo VI se han estudiado tres metodologías para la incorporación de Mn en la misma arcilla de partida. En este último capítulo se comparan las propiedades fisicoquímicas de los materiales

sintetizados y su capacidad de depuración catalítica en el tratamiento del sistema contaminado con naranja de metilo.

Los resultados obtenidos en esta investigación se han analizado detalladamente a lo largo de la presente memoria. Por lo tanto, a continuación se presentan de manera breve las principales conclusiones que se pueden derivar de los mismos:

- (i) La inserción de pequeñas cantidades de los metales activos en la bentonita de partida mediante el proceso de pilarización convencional aumenta casi linealmente con la RAN ($\leq 10\%$) para los sistemas Al/Fe y Al/Cu.
- (ii) En el caso del sistema Al/(Fe-Cu), la cantidad de Cu retenida es prácticamente aleatoria dentro del mismo intervalo de valores de RAN, mientras la cantidad de Fe parece no verse afectada por la presencia de Cu. En los sistemas bimetálicos, la cantidad estabilizada de Fe para valores equivalentes de RAN resultó casi 15 veces mayor que la de Cu. La competencia del Fe y el Cu por posiciones octaédricas dentro de la estructura de los policaiones Al_{13} podría explicar estas observaciones.
- (iii) Solamente en los casos de los sistemas Al/Fe y Al/Cu, se observó una correlación entre la compensación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) en la arcilla de partida y el valor de RAN.
- (iv) La evolución del espaciado basal de los materiales intercalados con los sistemas mixtos Al/Fe y Al/Cu en función de la RAN se ajustó razonablemente a la diferencia de tamaño entre los iones Fe^{3+} y Cu^{2+} . Este resultado permite proponer que el Cu^{2+} , además del Fe^{3+} , puede sustituir isomórficamente pequeñas cantidades de Al^{3+} dentro de la estructura de los policaiones tipo Keggin.
- (v) Los perfiles H_2 -RTP obtenidos para los materiales del sistema Al/Fe a bajos valores de RAN mostraron varios efectos de reducción. Estos resultados pueden sugerir la presencia de sitios de Fe “decorando” los pilares de alúmina, así como de verdaderos pilares mixtos de los dos metales, además

de los agregados de los óxidos metálicos habitualmente descritos en la literatura.

- (vi) Para valores de RAN mayores al 5 %, las propiedades texturales de las arcillas pilareadas se ven reducidas en los sistemas mixtos. Este comportamiento se puede explicar por el bloqueo parcial de la estructura porosa por formación de agregados de los óxidos metálicos, que puede provocar igualmente una disminución en la actividad catalítica.
- (vii) Se ha encontrado que, principalmente en el sistema Al/Cu, valores de RAN mayores al 2 % no permiten incrementar su comportamiento catalítico. Este hecho parece guardar relación con la capacidad de los policationes para compensar la CIC del aluminosilicato de partida, estabilizando una mayor fracción de los metales activos en forma de especies aisladas de los mismos, pero sin llegar a afectar seriamente a las propiedades texturales.
- (viii) Se ha observado, para valores equivalentes de RAN, una mayor actividad catalítica de las arcillas modificadas con el sistema Al/Fe, debido a la menor proporción de Cu que se logra estabilizar frente a la de Fe. La actividad catalítica referida a la cantidad neta de metal activo estabilizado fue incluso mayor para los materiales modificados con Al/Cu que para los modificados con Al/Fe.
- (ix) La especiación del precursor polimérico Al/Fe por el método Ferrón permitió establecer un valor óptimo de Razón de Hidrólisis (RH) igual a 1,6 en su preparación, mientras se logró incrementar la concentración final [Al+Fe] hasta casi $0,63 \text{ mol/dm}^3$.
- (x) Los catalizadores preparados a partir del precursor polimérico Al/Fe concentrado y de una suspensión concentrada de la arcilla de partida en etanol permitió reducir el volumen de suspensión final, más de cien veces menor al típicamente obtenido por el método convencional, y obtener una

mayor actividad catalítica frente a la de los materiales preparados con los precursores acuosos diluidos.

- (xi) El uso de una alta concentración del precursor polimérico condujo a un espaciado basal ligeramente menor y con un efecto más ancho, pero también a una mayor compensación de la CIC, que el que se obtiene cuando se emplea una disolución diluida. Este comportamiento sugiere la formación, bajo las condiciones de tratamiento térmico prolongado adoptadas en este estudio, de unidades policatiónicas tipo Al_{30} , de mayor carga que las de tipo Keggin.
- (xii) Cuando se emplea etanol como medio de suspensión de la arcilla, con una constante dieléctrica significativamente más baja que la del agua, se obtiene un patrón de expansión del aluminosilicato menos susceptible frente a la concentración de la arcilla en la suspensión.
- (xiii) El catalizador obtenido a partir del precursor polimérico concentrado y la suspensión etanólica concentrada de la arcilla exhibió una alta eliminación de MON del agua superficial cruda (mayor al 95 % de la DQO en 4 h de reacción y 100 % del color verdadero en menos de 45 min) para una relación de sustrato:catalizador baja (carga de catalizador = $5,0 \text{ g/dm}^3$; $[DQO]_0 \approx 40 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), en condiciones de temperatura y presión ambientales ($18,0 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$; 72 kPa). Igualmente, todos los materiales mostraron una alta estabilidad frente a la lixiviación química del metal activo en el medio de reacción.
- (xiv) El catalizador descrito en el apartado anterior logró superar una prueba de alta exigencia bajo una relación sustrato:catalizador extremadamente elevada (carga de catalizador = $5,0 \text{ g/dm}^3$; $[DQO]_0 \approx 1.200 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, pH = 7,5 y tiempo prolongado de operación, 24 h). Aunque disminuyó el porcentaje de DQO eliminado a tiempos altos de reacción, se evidenció un uso más eficiente del agente oxidante, más destacable si se considera que se

empleó un valor de pH de trabajo bastante alejado de los valores óptimos típicamente reconocidos para el sistema Fenton (valores inferiores a 4,0).

- (xv) Todos estos resultados permiten afirmar que la PCFH catalizada por arcillas pilareadas con Al/Fe en medio concentrado es una tecnología Fenton en fase heterogénea que puede resultar enormemente útil en la eliminación de MON durante el proceso de producción de agua potable.
- (xvi) El tratamiento de un lixiviado de vertedero municipal previamente estabilizado mediante PCFH catalizada en fase heterogénea por una arcilla pilareada con Al/Fe permitió reducir hasta el 50 % de la DQO de entrada y un incremento en el índice de biodegradabilidad del efluente desde 0,135 hasta 0,321 en 4 h de reacción, a $18,0 \pm 2,0$ °C y 72 kPa. En estas condiciones se puede utilizar una dosis de agente oxidante igual o inferior a la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralizar cuantitativamente la carga orgánica presente.
- (xvii) Las altas concentraciones de materia orgánica presentes en los Lixiviados de Vertederos Municipales (LVM) pueden impedir que las moléculas del peróxido de hidrógeno alcancen los centros activos del catalizador durante las primeras etapas de la reacción. Para minimizar este efecto adverso se recomienda en esta aplicación el uso de elevadas cargas de catalizador, así como anticipar lo máximo posible el inicio en la dosificación del agente oxidante al medio de reacción.
- (xviii) El uso de altas cargas de catalizador junto con bajas velocidades de adición a bajas dosis del peróxido, sin necesidad de exceder la cantidad teórica estequiométrica para la mineralización cuantitativa de la carga orgánica presente, promueve un mejor aprovechamiento del H_2O_2 por parte de este sistema catalítico. Este comportamiento se refleja en un mayor incremento en la biodegradabilidad y en la reducción de la DQO. Al favorecer el incremento en la biodegradabilidad del efluente, esta configuración de

parámetros de reacción facilita un mejor acoplamiento con otras etapas convencionales de tratamiento más económicas, como los procesos biológicos, con el fin de proveer una alternativa económicamente efectiva y ambientalmente amigable para la disposición de los LVMs.

- (xix) La eficacia de la incorporación de Mn en la bentonita natural expandida fue comparada mediante tres metodologías: pilarización con alúmina seguida de impregnación húmeda (A); co-intercalación con el sistema Al/Mn, seguida de tratamiento térmico (B); y crecimiento in-situ de *clusters* tipo MnS intercalados, mediante una corriente de $H_2S_{(g)}$ aplicada a la arcilla previamente homoionizada con Mn^{2+} .
- (xx) La pilarización convencional con una disolución hidrolizada de Al y Mn (método B), mostró una baja retención del metal activo. Por su parte, el proceso de impregnación en el método A afectó a la superficie específica y al volumen de microporos de la arcilla pilareada con Al. El mismo efecto, aunque menos pronunciado, se observó en el material co-pilareado del método B, aún considerando su baja eficiencia de inserción del metal.
- (xxi) El método C presentó la mayor eficacia global, reflejada en una alta incorporación del Mn en la arcilla, comparable con la del método A, y un mejor comportamiento catalítico en la degradación de naranja de metilo en fase acuosa mediante la reacción PCFH, bajo condiciones suaves de temperatura y presión ($18,0 \pm 2,0$ °C; 72 kPa) y de pH (7,5). Estos resultados permiten explicar la alta especificidad de este método para situar el metal activo en el espaciado interlaminar del aluminosilicato. El crecimiento de los *clusters* tipo MnS produjo un pequeño incremento en el espaciado basal de la arcilla, medido por DRX sobre el material calcinado a 200 °C.
- (xxii) Una mayor temperatura de sulfurización con $H_2S_{(g)}$ en el método C permite una mayor compensación de la CIC del material de partida. Por otra parte, las partículas de MnS intercaladas se descomponen en óxidos del metal al ser

tratadas a una temperatura superior a 200 °C bajo atmósfera oxidante, con liberación simultánea de óxidos de azufre.

(xxiii) La presencia de protones en la región interlaminar de la arcilla desestabiliza las partículas de los óxidos/sulfuros metálicos al someter a calentamiento el material. Este proceso permite la redisolución del metal con la subsecuente pérdida de la señal d_{001} de difracción, comportamiento característico de las arcillas delaminadas.

(xxiv) Pese a la baja superficie específica de los materiales preparados con el método C, éstos exhibieron mayor eficacia catalítica en la eliminación del colorante azoico naranja de metilo. Este comportamiento catalítico parece obedecer a un efecto combinado de un mayor contenido relativo de centros metálicos Mn^{3+} y de la presencia de sitios ácidos fuertes en la superficie de estos materiales.

VII.2. PERSPECTIVAS DE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO

Como se ha puesto de manifiesto en este trabajo, la peroxidación catalítica en fase húmeda activada con catalizadores tipo arcilla pilareada, principalmente con Al/Fe o Mn, presenta un gran potencial en la depuración de efluentes acuosos de diversa procedencia, contaminados con compuestos orgánicos tóxicos de difícil degradación, compuestos denominados refractarios. Sin embargo, para que el desarrollo de esta tecnología se refleje a corto plazo en aplicaciones a escala para el tratamiento de tales efluentes contaminantes, se requiere profundizar en el estudio de algunos aspectos claves, que se pueden sintetizar como sigue:

(i) Dado que la competición entre Fe y Cu por los centros estructurales del polícatión tipo Keggin durante la preparación de las disoluciones trimetálicas no ha permitido establecer si existe o no un efecto sinérgico de los dos metales en la reacción considerada cuando se encuentran simultáneamente

estabilizados en el aluminosilicato, se sugiere la preparación de sólidos modificados mediante la adición, simultánea o secuencial, de disoluciones oligoméricas Al/Fe y Al/Cu hidrolizadas independientemente (RAN = 2,0 %).

- (ii) La naturaleza de los policationes mixtos Al/Fe puede ser estudiada con mayor detalle aislándolos de sus disoluciones oligoméricas (preparadas tanto por el método convencional como también en medio concentrado) por el método de precipitación de los sulfatos y regeneración de los nitratos, haciendo un barrido de valores de RAN entre 0 y el 5,0 % del metal activo. Tras haber aislado estos policationes, pueden ser utilizados para pilarear la bentonita y caracterizar detalladamente los sólidos resultantes.
- (iii) Es importante llevar a cabo una caracterización fisicoquímica más detallada de las arcillas pilareadas preparadas a partir del precursor polimérico concentrado Al/Fe (RAN = 2,0 %; $[Al+Fe] \approx 0,6 \text{ mol/dm}^3$; RH = 1,6), orientada a elucidar la composición, tamaño y distribución de las especies metálicas que resultan estabilizadas en el catalizador final.
- (iv) Sería muy interesante el estudio de la intercalación de la bentonita BV con una disolución oligomérica Al/Fe preparada bajo las condiciones de tratamiento térmico prolongado necesarias para la transformación de los oligocationes mixtos tipo Keggin $Al_{13-x}Fe_x$ en $Al_{30-x}Fe_x$.
- (v) Es necesario llevar a cabo un seguimiento de la naturaleza y la distribución de las especies orgánicas involucradas en la ruta oxidativa experimentada por la MON de aguas superficiales durante el tratamiento PFCH catalizado por la arcilla pilareada con Al/Fe, mediante técnicas cromatográficas avanzadas (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, cromatografía líquida de alta resolución con detector de diodos y de espectrometría de masas, cromatografía de exclusión por tamaño), y parámetros adicionales a los medidos en este trabajo que pueden aportar información valiosa, como el Carbono Orgánico Total (COT) y la absorción a 254 nm.

- (vi) Dado que la depuración de aguas superficiales para la producción de agua potable es quizá una de las aplicaciones más novedosas y prometedoras de la PFCH a corto plazo, es recomendable ampliar el conocimiento de este sistema mediante el seguimiento de parámetros muy relevantes durante la reacción catalítica, como el potencial de formación de SPDs y el potencial para la destrucción de agentes microbiológicos patógenos, lo que podría permitir la sustitución total o parcial de la etapa de desinfección con cloro, usualmente empleada en estas plantas de tratamiento.
- (vii) Evaluar la actividad y estabilidad del catalizador en la degradación de MON presente en aguas superficiales, bajo régimen continuo en un reactor tipo lecho fijo durante un periodo prolongado de operación (más de 300 h).
- (viii) Llevar a cabo ensayos adicionales de modificación sobre suspensiones etanólicas con concentraciones de arcilla aún mayores que la empleada en el presente estudio e, incluso, mediante la adición directa del sólido sobre el precursor polimérico Al/Fe concentrado.
- (ix) Caracterizar por técnicas espectroscópicas la naturaleza de las especies que queden retenidas irreversiblemente en el catalizador arcilloso durante un ensayo de máxima productividad y/o de operación prolongada en el tratamiento de agua superficial contaminada con MON.
- (x) Llevar a cabo un estudio paramétrico multifactorial con miras a optimizar la respuesta del catalizador tipo arcilla pilareada con Al/Fe en el tratamiento PFCH de un lixiviado maduro de vertedero municipal, tomando como factores experimentales la carga de catalizador, la carga orgánica de entrada, el pH de la reacción y la dosificación de peróxido de hidrógeno (referida a la teórica estequiométrica para mineralización completa), y como parámetros de respuesta el porcentaje de eliminación de DQO y/o COT, el índice de biodegradabilidad y el color verdadero del efluente de reacción.

- (xi) En el tratamiento de los LVMs, sería muy interesante estudiar el acoplamiento del efluente de reacción PCFH con un proceso biológico de alta eficiencia en la degradación de ácidos carboxílicos ligeros, sustratos comúnmente encontrados dentro de los subproductos mayoritarios del proceso oxidativo tipo Fenton.
- (xii) Estudiar con mayor detalle el novedoso método de intercalación de esmectitas con agregados polinucleares de sulfuros u óxidos de Mn generados *in-situ* a partir de la forma homoiónica del aluminosilicato. Sería interesante, por ejemplo, preparar y caracterizar los materiales modificados con estos agregados, pero partiendo de la arcilla previamente pilareada con Al y empleando la CIC residual para incorporar el Mn^{2+} dentro de la estructura microporosa.
- (xiii) Caracterizar los materiales resultantes del crecimiento *in-situ* de *clusters* tipo MnS mediante técnicas avanzadas, para establecer de manera precisa la distribución de estados de oxidación del metal en este tipo de materiales.
- (xiv) Con esta información, llevar a cabo un estudio específico orientado a determinar el mecanismo mediante el cual el Mn interviene en la activación de la reacción PFCH, y su dependencia respecto al pH.
- (xv) La metodología empleada para generar *clusters* tipo MnS abre un gran número de posibilidades para la preparación de nuevos materiales funcionales a partir de aluminosilicatos expansibles. Una de ellas es la utilización de diferentes cationes metálicos para la homoionización de la arcilla y la posterior utilización de diversos gases reactivos que puedan generar *clusters* de estos metales. Los materiales resultantes pueden exhibir propiedades catalíticas, electrónicas y magnéticas únicas.