



Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte

Guillermo Centeno Bordonés¹, Ygmar Jiménez²
gcenteno1@uc.edu.ve
guillermocenteno15@hotmail.com

¹Profesor de la Universidad de Carabobo, cursante del Doctorado en Química Tecnológica de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela.

²Dra. En Química de la Universidad Central de Venezuela, Profesora de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Centro de Investigaciones Ambiente, Biología y Química, Valencia-Venezuela.
Historia del Artículo

Recibido: 21 de Mayo de 2018

Aceptado: 12 de Noviembre de 2018

Disponible online: 30 de Noviembre de 2018

Resumen: Esta investigación aborda el uso de los lodos rojos (desecho de la industria del aluminio) como catalizador en los procesos de oxidación avanzada en el escenario retrospectivo del tratamiento de efluentes. En una primera parte se describe a los lodos rojos desde sus propiedades físicas y químicas como condición para aplicación en tecnologías de oxidación avanzada, contribuyendo así a las nuevas corrientes de química verde. En una segunda parte se ahondó en las principales características de estos procesos como el Fenton, fotoFenton, fotocatalisis y otros, para en un apartado final esbozar las tendencias en investigación desarrolladas utilizando a los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada. Desde el punto de vista metodológico, se trata de una investigación documental, con un diseño bibliográfico. La recolección de la información se realizó en las bases de datos (Open Access), en un periodo de estudio desde 2007 al 2017, el tratamiento de la información se realizó mediante el análisis crítico y relacional. Como hallazgos tenemos que el uso de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada, ha sido una tecnología catalítica novedosa para la aplicación de este pasivo ambiental en este tipo de procesos, teniendo excelentes resultados oxidativos exitosos en los procesos químicos (Fenton, Fenton-like) y Fotoquímicos (fotoFenton y fotocatalisis).

Palabras Claves: Lodo Rojo, Fenton, FotoFenton, Fotocatalisis, Procesos de Oxidación Avanzada.

Use of Red Sludge as a catalyst in advanced oxidation processes: an approach to the state of art

Abstract: This research addresses the use of red sludge (waste from the aluminum industry) as a catalyst in advanced oxidation processes in the retrospective and prospective scenario of effluent treatment. In the first part red sludge is described from its physical and chemical properties as a condition for application in advanced oxidation technologies, thus contributing to the new green chemistry streams. In a second section we delved into the main characteristics of these processes such as Fenton, fotoFenton, photocatalysis and others, in a final section outline the trends in research developed using red sludge in advanced oxidation processes. From the methodological point of view, it is a documentary research, with a bibliographic design. The information was collected in open access databases or directories (Open Access), in a study period from 2007 to 2017, the information was processed through critical and relational analysis to determine the frequencies in the themes. As findings we have that the use of red sludge in advanced oxidation processes, has been a novel catalytic technology for the application of this

environmental liability in this type of processes, having excellent oxidative success in chemical processes (Fenton, Fenton-like) and Photochemicals (fotoFenton and photocatalysis).

Keywords: Red Mud, Fenton, FotoFenton, Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes.

I. INTORDUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada representan el tratamiento más atractivo para el tratamiento terciario de las aguas contaminadas de origen industrial y doméstico, conforme a las exigencias medioambientales de países desarrollados y en vía de desarrollo. En específico las reacciones Fenton y fotoFenton (FF) comprenden un conjunto de reacciones donde se remueven los contaminantes en el agua, mediante la acción catalítica del hierro, de un agente oxidante y la radiación ultravioleta (UV) para el proceso FF. Estas reacciones involucran la generación de radicales OH^\bullet [1], que tienen la capacidad de mineralizar una serie de compuestos contaminantes de manera no selectiva [2, 3, 4, 5].

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímica como el fotoFenton son las sales y óxidos de hierro, promoviendo una reacción de óxido-reducción que genera una alta actividad catalítica ya que posee una buena superficie específica [2, 5].

Los lodos rojos tienen alta concentración de óxidos de Hierro, Aluminio, Silicio, Titanio y Calcio según Artega [6] en un estudio realizado en el 2015, donde se reportaron especies utilizadas en catalizadores de procesos de oxidación avanzada en estos lodos. Al mismo tiempo Bhatnagar et al; [7] reporta que los lodos rojos se pueden utilizar como catalizador en la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes, siendo una alternativa sustentable, económica y favorable para el ambiente. Tratar las aguas residuales con lodo rojo es una tecnología prometedora para la adsorción y la degradación de compuestos contaminantes, tal como lo expresan investigadores como Li [8] y Liu y Wu [9]. Esto daría valor agregado a un pasivo ambiental, que afecta a ecosistemas completos.

De acuerdo a esto y a las propiedades físicas del material, los lodos rojos podrían aplicarse para el tratamiento de aguas contaminadas mediante los procesos de oxidación avanzada.

Según Glaze et al en 1987 citado por Clemente en el 2010 [1], los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH^\bullet , especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial óxido-reductor (2,80 V), superado solo por el flúor [1, 10].

La presencia de radiación ultravioleta (UV) promueve nuevas rutas de reacción que aumentan de la velocidad de generación de radicales HO^\bullet [10, 11], gracias a lo cual se puede alcanzar un mayor grado de mineralización, entendiéndose esto como el mayor grado de oxidación de las especies orgánicas hasta alcanzar su conversión total en dióxido de carbono, logrando al mismo tiempo reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica (Fenton) [12].

El proceso foto-Fenton ha sido efectivo en la degradación de compuestos alifáticos [13], aromáticos clorados [14, 15, 16], nitroaromáticos [17, 18, 19, 20], colorantes azo [21]. El FF es un buen oxidante de herbicidas, solventes, colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su demanda química de oxígeno (DQO) [22, 23] y también se ha aplicado exitosamente en la reducción de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de aguas municipales y subterráneas, así como también en el tratamiento de lixiviados [24, 25]. Lo que permite suponer su efectividad en la mineralización de efluentes complejos provenientes de de la industria.

Algunos autores [26, 18, 27], han empleado el catalizador inmovilizado sobre sólidos en los procesos foto-Fenton, lo que facilita la recuperación y reutilización del catalizador, minimizando la disposición final de éste como pasivo ambiental. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneo en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos (arcillas, sílicas y zeolitas, entre otros) como soporte de compuestos de hierro [17, 18].

En los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímicos, dentro de los que se encuentran las reacciones fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2+\text{UV}$), la radiación UV se puede realizar mediante exposición a la luz solar, aprovechando así la radiación UV y UV Visible que proporciona, disminuyendo de esta manera costos de equipamiento y costos energéticos. Este factor energético es muy importante debido a las potencialidades en energía solar que poseen los países tropicales. En un estudio realizado por Posso et al [28] se afirma que en términos generales y según la información analizada, en los países del norte de Suramérica existe un potencial de energía solar que puede hacer factible el aprovechamiento de la radiación solar como fuente de energía alternativa en el 80 % de los países, y en especial en Venezuela, siendo este potencial en promedio 5.1 kWh/m²día, que según la clasificación De La Cruz [29] se considera excelente, y en la región norte costera, con más de 6 kWh/m²día, lo

Tabla I: Composición química mayoritaria de los Lodos Rojos CVG Bauxilum, [6, 32, 36, 41]

Compuesto	Composición (% en peso)
Al	43,944
Fe	36,432
Si	13,111
Ti	3,315
Ca	2,489
Zr	0,281

Por otra parte, es de destacar que el elevado contenido de Fe, le proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa según estudios de Moronta [30]. Proporcionando gran actividad para aplicaciones de los lodos rojos en catálisis. De modo general se ha estimado en estudios de Rubinos [40, 42] que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3 a 4% de óxido de sodio, este porcentaje aporta aproximadamente el 70% de la alcalinidad en disolución del material, proporcionando así un pH alrededor de 10-13 [30, 36, 40]. En relación a la superficie específica de los lodos rojos es muy importante porque es una propiedad física de los sólidos que ha sido utilizada como indicador de su reactividad potencial. Para Rubinos [37] la actividad catalítica se relaciona en gran medida con la superficie específica de los óxidos, particularmente para los óxidos de Al, Fe, Si y Ti la caracterización de la porosidad interna afecta sustancialmente al valor final de la superficie específica y en consecuencia afecta a la capacidad para entender y evaluar correctamente la reactividad de esos productos [43]. Es necesario acotar que los lodos rojos CVG-Bauxilum [6] tienen una superficie específica de 16,0 m²/g, propiedad que le proporciona gran potencial para incrementar su área superficial con tratamientos con neutralización y calcinación. En la Tabla II se muestran la superficie específica de los lodos rojos españoles tratados, donde es de gran interés para este estudio la activación del lodo rojo con calor y ácido, para el incremento de la superficie específica [6, 43].

Tabla II: Superficie específica de lodos rojos de la Coruña, España con diferentes pretratamientos [40]

Material	SE (m ² /g)
Lodo rojo (lavado con agua)	14,2
Lodo rojo (activado con ácido)	20,7
Lodo rojo (activado con calor y ácido)	28,0
Lodo rojo activado (tratado con H ₂ O ₂)	108
Lodo rojo neutralizado (Bauxsol)	30

La composición mineralógica del lodo rojo es compleja, esto debido a los diversos óxidos que lo componen. Por lo que la caracterización de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios, destaca la hematita (Fe₂O₃) (Tabla III), tal y como lo expresan los trabajos realizados por Arteaga [6], Rubinos [40] y Liu [43]. En general los óxidos de hierro, responsables del color rojo del material, se presentan como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, óptima para aplicaciones catalíticas, sin embargo, a pesar de su pequeño tamaño de partícula presenta una solubilidad muy baja en medio ácido [42].

Tabla III: Composición Mineralógica de lodos rojos CVG Bauxilum [6, 36].

Fase Cristalina	Composición (%)
Cuarzo (SiO ₂)	37,3
Coquimbita (Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O)	26,4
Hematita (Fe ₂ O ₃)	19,8
Óxido de calcio (CaO)	5,6
Manganosita (MnO)	5,6
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	5,3
Sodalita (Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl)	Trazas

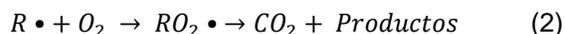
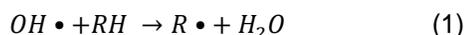
En estudios desarrollados por Rubinos [40] y Arteaga [6] se demostró que el contenido de zeolitas tipo cancrinita sodalita fue calculado para el lodo rojo de España en 10,7%, coincidiendo con el valor de 10,6% obtenido por Sutar et al [42]. Una análisis importante que se extrae de los resultados obtenidos por las investigaciones citadas, es que esta cantidad de zeolita va a presentar sitios de intercambio catiónico del lodo rojo, y por tanto no son sitios accesibles a los iones de gran radio de los metales pesados ni a las moléculas orgánicas de gran tamaño, como las de tintes orgánicos [44].

También se han realizado estudios en lodos rojos logrando determinar la distribución de tamaños de poro mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [31, 38, 40] los parámetros de porosidad calculados mediante este método resultaron de 15,9 nm (159 Å). Rubinos afirma que aunque los mesoporos se definen como poros con diámetro entre 2 y 50 nm, es posible que existan poros inter-partícula (20-100 nm) para partículas con un diámetro de aproximadamente 100 nm y mayores, sobre todo si el material presenta tendencia a la agregación. Para realizar una estimación del porcentaje de porosidad estructural, el autor define los poros intra-partícula como aquellos poros con diámetro comprendido entre 2 y 20 nm, tal como afirman Liu [43] y Goynes et al [45]. De acuerdo con Rubinos [40] la gran mayoría de la superficie específica (~76%) en el lodo rojo se localiza en poros estructurales. Lo que se traduce en un aumento de los

sitios activos del material, resultando así muy ventajosa la utilización de este material para aplicaciones catalíticas, [31, 32].

V. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes e involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH^\bullet [1, 46]. Los radicales OH^\bullet generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos [RH en (1)] por captura de Hidrógeno y formación de un radical orgánico (1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la degradación completa de la materia orgánica [10, 42]. Apoyado en este principio Clemente [1], afirma que los radicales OH^\bullet generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, mediante el siguiente mecanismo:



En función del mecanismo de generación de los radicales HO^\bullet y de la utilización de agentes reactivos adicionales los procesos de oxidación avanzada por sus siglas en inglés AOPs, se clasifican en dos grupos principales:

- [1] No Fotoquímicos: El radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este grupo pertenecen los procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) [47, 48].
- [2] Fotoquímicos: La luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales HO^\bullet y otras especies reactivas como el proceso tipo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [47, 48].

VI. MÉTODO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO NO FOTOQUÍMICO

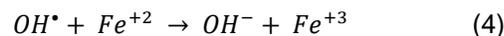
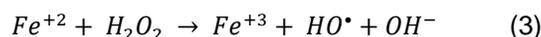
A. Fenton homogéneo

Entre los POAs, el proceso Fenton es muy atractivo debido a su simplicidad, sus condiciones de operación suaves o moderadas y el bajo costo, disponibilidad y poca toxicidad de sus reactivos [49]. Los radicales hidroxilos en las reacciones Fenton son generados a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido, catalizada por iones ferrosos en medio acuoso. Cuando la reacción de activación del H_2O_2 se lleva a cabo por otros cationes, tales como Fe^{+} , Co^{+2} ,

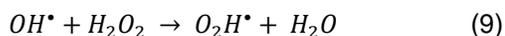
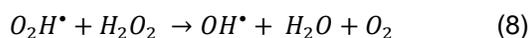
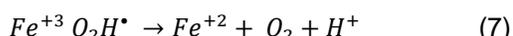
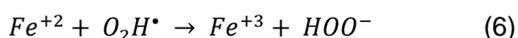
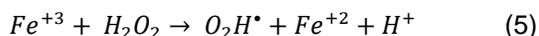
Mn^{+2} y Cu^{+2} en lugar de Fe^{+2} , el proceso es llamado "tipo-Fenton" [49, 50]. En comparación con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es relativamente barato, seguro, fácil de manejar, y no es persistente en el medio ambiente, ya que se descompone en agua y oxígeno [49]. Del mismo modo, el hierro es comparativamente barato, seguro, abundante e inocuo. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y las limitaciones de transferencia de masa entre fases no constituyen un problema por tratarse de un sistema homogéneo [51].

Los tratamientos Fenton y tipo-Fenton, llevados a cabo en las condiciones apropiadas de operación (temperatura, pH, concentración, estrategia de agregado del catalizador y oxidante, etc.) representan una técnica útil capaz de degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales en forma significativa [52]. Según el caso, su aplicación puede oxidar la materia orgánica hasta un cierto nivel de toxicidad que permita la aplicación posterior de métodos convencionales [47, 48] o incluso lograr la oxidación total a sustancias inocuas posibilitando su descarga segura sin requerir de un tratamiento posterior. Entre las aplicaciones del proceso Fenton se incluyen el tratamiento de efluentes textiles, de la industria cosmética, de la industria farmacéutica, de la industria alimentaria, de plantas de celulosa, de la degradación del fenol, refinerías, etc [26, 27, 46].

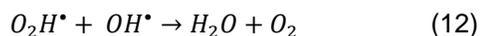
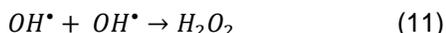
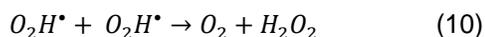
El complejo mecanismo del proceso Fenton ha sido presentado por varios autores. Se expone a continuación una representación del mismo basada en Malato et al [10], Pignatello et al. [24] y Neyens & Baeyens [53]. En primer lugar, se muestran las reacciones que ocurren en ausencia de sustancias orgánicas. Luego se analizan las reacciones con compuestos orgánicos y por último, algunos posibles caminos de reacción que pueden tener lugar en presencia de oxígeno. El ion ferroso (Fe^{2+}) inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 , dando como resultado la producción de radicales hidroxilo, HO^\bullet , reacciones (3) y (4). La generación de estos radicales implica una compleja secuencia de reacciones en solución acuosa [54].



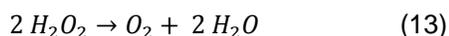
A su vez, los iones férricos formados pueden ser reducidos por peróxido de hidrógeno en exceso para formar nuevamente el ión ferroso, y más radicales, de acuerdo con la reacción (4). Esta reacción es llamada "Tipo-Fenton" y es la etapa limitante de la velocidad global [55]. La reacción Tipo-Fenton permite la regeneración del Fe^{+2} , y además produce radicales hidroperoxil (HO_2^\bullet), capaces de degradar moléculas orgánicas con un menor poder oxidante que los HO^\bullet .



Este mecanismo de reacción en cadena se termina por la recombinación de radicales



El estado de oxidación del hierro varía cíclicamente entre +2 y +3 y, en ausencia de cualquier otra sustancia oxidable la reacción neta es la conversión catalítica de H_2O_2 a oxígeno molecular y agua, según:



La reacción (13) ocurre en cierto grado incluso en presencia de contaminantes orgánicos, representando una utilización ineficiente del oxidante [55]. Las reacciones (3) a (12) presentadas demuestran que el proceso Fenton sigue un complejo mecanismo de reacción. La producción de radicales hidroxilo ocurre a partir de la reacción de iniciación (3). Sin embargo, las especies necesarias para la formación de HO^* , actúan como secuestrantes de los Fe^{+2} mediante la reacción (4) y el H_2O_2 según la reacción (9). Además, los radicales HO_2^* generados también pueden ser inhibidores de los radicales hidroxilo [reacción (12)], y hasta puede tener lugar el efecto auto-secuestrante del propio HO^* (11).

El radical hidroxilo es un oxidante fuerte con baja selectividad que puede oxidar rápidamente muchos compuestos orgánicos (RH) para producir radicales orgánicos (R^*) [56, 57]. Se puede observar en la Figura 2, que el ataque inicial de los HO^* es por adición electrófila a enlaces $C=C$ o a anillos aromáticos, por transferencia electrónica.

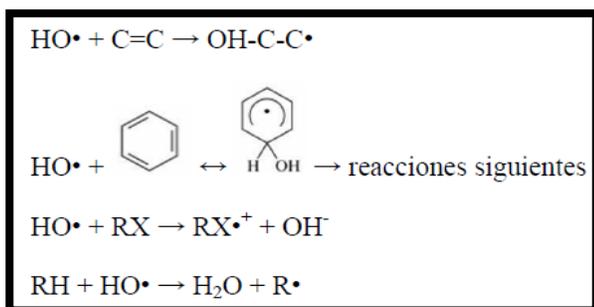
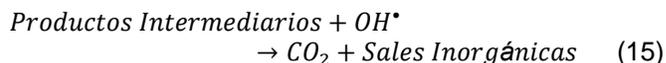


Figura 2: Esquema de las reacción Fenton, mostrando la formación del radical orgánico [10, 24, 53, 55]

Los radicales orgánicos formados son altamente reactivos y pueden seguir oxidándose hasta alcanzar, bajo condiciones de operación adecuadas, altas conversiones a CO_2 , agua y sales inorgánicas [reacciones (14 y 15)].



En fase homogénea, el proceso Fenton sólo depende de la naturaleza de las interacciones entre las especies reactivas, de la concentración de las mismas, y de los compuestos orgánicos que son degradados [55].

B. Fenton heterogéneo

Si bien los procesos homogéneos descritos presentan importantes ventajas para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución acuosa, su aplicación puede traer aparejados ciertos inconvenientes [58]. Algunos de ellos son: i) un limitado rango de pH dentro del cual son eficientes; ii) la formación de complejos entre iones de hierro y materia orgánica, productos de reacción e/o iones inorgánicos, que conlleva a una disminución de la velocidad de reacción y de la eficiencia en el consumo de H_2O_2 ; iii) la generación de lodos que deben ser correctamente eliminados o tratados; iv) un elevado consumo de H_2O_2 ; v) la necesidad de remoción del catalizador del sistema antes de ser descargado, agregando etapas adicionales al tratamiento [59]. Estas desventajas generan limitaciones en la aplicación de los procesos Fenton homogéneos e incrementan notablemente sus costos [51, 60, 61]. El desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos "tipo-Fenton" heterogéneos surge como una interesante alternativa. Los sistemas catalíticos sólidos suelen ser eficientes en un rango de pH más amplio; los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar de los productos líquidos, son reutilizables, no son corrosivos, suelen ser materiales "amigables" para el medio ambiente; y la liberación de fase activa a solución es limitada, al encontrarse inmovilizada sobre un soporte [51, 61].

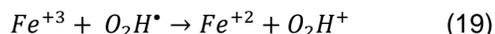
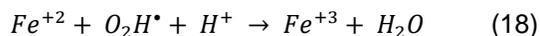
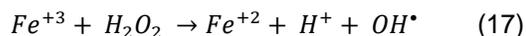
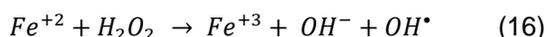
En fase heterogénea, debe considerarse que, para que la reacción ocurra sobre los sitios activos del catalizador, es necesario que los reactivos alcancen dichos sitios. Por esto, la velocidad de degradación puede estar limitada por resistencias a la transferencia de masa relacionadas con el transporte hacia la superficie del catalizador, difusión dentro de la matriz que contiene los sitios activos, adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie del sólido, y la posterior desorción de los productos formados, liberando los sitios activos que ocupaban [61].

Los requerimientos generalmente deseados para los catalizadores heterogéneos en el proceso Fenton son: alta actividad y eficiencia en la remoción de contaminantes y descomposición de H_2O_2 , lixiviado

mínimo de la fase activa, estabilidad durante largos periodos de aplicación y efectividad en amplios rangos de pH y temperatura [62]. Por lo tanto debe tenerse en cuenta, no sólo la masa de catalizador, las concentraciones de oxidante, de compuestos orgánicos e inorgánicos y las condiciones de operación (pH, temperatura, etc.), sino también las características de la fase sólida heterogénea [63]. La porosidad, densidad, volumen de poros, distribución de tamaño de poros y el área superficial constituyen factores fundamentales que deben ser tomados en consideración ya que pueden afectar significativamente la cinética de degradación, la eficiencia y la estabilidad en las reacciones tipo-Fenton [62].

C. Reducción de Fe³ o Fenton-like.

La combinación de sales ferrosas solubles y peróxido de hidrógeno en proporciones adecuadas se denomina reactivo de Fenton (16); si el ion ferroso se sustituye por el hierro (III) se denomina reactivo Fenton-like (17) [64]. La regeneración de hierro ferroso ocurre en reacciones del hierro (III) con los radicales intermedios del proceso de degradación de los radicales hidroxilo, las cuales están representadas por las ecuaciones 18 y 19, todas estas ecuaciones ya fueron estudiados y publicados en la literatura [50, 65, 66].



VII. MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA DE TIPO FOTOQUÍMICO

Las tecnologías no fotoquímicas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. Este apartado se muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas [67, 68], que no se limitan al aprovechamiento del HO• como potente oxidante. Entre los más utilizados tenemos:

A. Foto-Fenton y sus variaciones

El tratamiento Foto-Fenton (FF) consiste básicamente en la adición de radiación UV/visible al proceso Fenton. La presencia de radiación promueve nuevos caminos de reacción que, principalmente tienen que ver con el aumento de la velocidad de producción de radicales HO• [10, 11, 69]. Este proceso permite aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos, alcanzar un mayor grado de mineralización y reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica ("en oscuridad").

La principal ventaja del proceso foto-Fenton es la absorción de luz con una longitud de onda de hasta 580 nm que comprende el 35% del espectro solar [21]. A continuación se explican en detalle la reacción FF (20) y un esquema (Figura 3) involucradas:

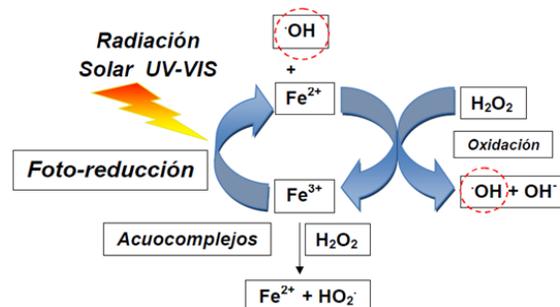
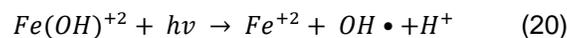


Figura 3: Esquema del ciclo catalítico del proceso Foto-Fenton [21]

B. Foto-Fenton Heterogéneo

En los procesos foto-Fenton se ha planteado la alternativa de utilizar el catalizador inmovilizado sobre sólidos, lo que facilita su recuperación y reutilización. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneos en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos como soporte de compuestos de hierro: arcillas, silicas y zeolitas, resinas, entre otros [17, 18].

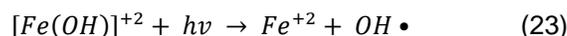
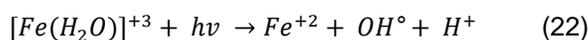
El proceso foto-Fenton Heterogéneo emplea, además, radiación UV/vis. Este tipo de reacciones ofrece la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante y significativo valor medioambiental [70, 71].

C. Fotoreducción del Fe³⁺, FotoFenton-Like o tipo FotoFenton.

El Fe³⁺ disuelto sufre foto-reducción a través de una transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y los complejos intermediarios generados se disocian, según la reacción (21), produciendo Fe²⁺ y otros productos [72, 73]. El ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el ión férrico (OH⁻, H₂O, HO₂⁻, Cl⁻, R-COO⁻, R-OH, R-NH₂, etc). Según cuál sea el ligando, el complejo férrico tiene diferentes propiedades de absorción de luz, y la reacción (21) ocurre con diferentes rendimientos cuánticos, y a diferentes longitudes de onda.



Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en las ecuaciones (22) y (23) [10].



Para los procesos oxidativos tipo foto-Fenton el pH es un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos y en la especie del hierro [70, 50].

En general, el proceso foto-Fenton opera de manera eficiente a un pH de 2.8 - 5, debido a que la especie de hierro predominante en solución acuosa es el complejo más fotoactivo (FeOH^{2+}), y la precipitación de Hierro aún no tiene lugar [70, 73]. En estas condiciones, la reacción (22) contribuye directamente a la producción de radicales HO^\bullet y favorece la velocidad de regeneración del Fe^{2+} (etapa limitante del proceso Fenton), el cual en presencia de H_2O_2 , también genera HO^\bullet .

La Figura 3 resume esquemáticamente el mecanismo del proceso, comenzando con la foto-reducción de los complejos disueltos de Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguida por la reacción Fenton y la subsecuente oxidación de los compuestos orgánicos [55]. Los HO^\bullet adicionales generados en la fotólisis de los complejos férricos también participan en la reacción de oxidación. Al igual que en otros procesos de oxidación avanzada, tienen lugar las reacciones de terminación por recombinación de radicales, y el efecto scavenger del H_2O_2 en exceso [74].

D. Ventajas y Desventajas.

Una desventaja es el control del pH siendo un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción Foto-Fenton, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos del hierro.

Los requerimientos energéticos hacen que su costo al usar luz artificial sea demasiado elevado para aplicaciones prácticas. Sin embargo, el proceso foto-Fenton puede ser promovido por fotones de baja energía en la región UV-Visible del espectro. Es decir, es posible llevarlo a cabo aprovechando la radiación solar, convirtiéndolo en un proceso potencialmente de bajo costo

La reacción foto-Fenton es intrínsecamente más eficiente, en algunos casos permite utilizar un intervalo más amplio de pHs, es inducida por un rango amplio de longitudes de onda, que resulta en la mineralización de compuestos orgánicos [24, 75, 76, 77]. Necesitan un mayor control de las condiciones de reacción, cantidad de catalizador, relación de peróxido e hidrogeno, condiciones de radiación, y tiempo de exposición a la fuente de energía.

VIII. FOTOCATALIZADORES

Un fotocatalizador puede ser definido como una sustancia que acelera una reacción mediante la acción directa de una fuente de emisión de radiación UV visible. Garcés et al [78] afirma que la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una

fotoreacción mediante un catalizador fotosensibilizado. En el caso de los fotocatalizadores heterogéneos, se emplean comúnmente semiconductores (sólidos tipo óxido en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , MnO y TiO_2 entre otros [50, 58]. Estando la mayoría de estas especies fotocatalíticas en el análisis mineralógico y elemental realizado al lodo rojo.

Este tipo de catalizadores tipo óxido permiten la fotocatalisis heterogénea, que según Teichner y Formenti [79] es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante de tipo UV, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, un material con valor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin verse involucrado, se debe mencionar la presencia fundamental de O_2 , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica [80].

La Figura 4 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia ya la banda de conducción para distintos semiconductores, puede ser expresado en eV (escala izquierda de la Figura 3) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la Figura 7). Se muestran los potenciales redox de las cuplas ($\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$) y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) [81]. Nótese que dichas líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pueden oxidarla [82].

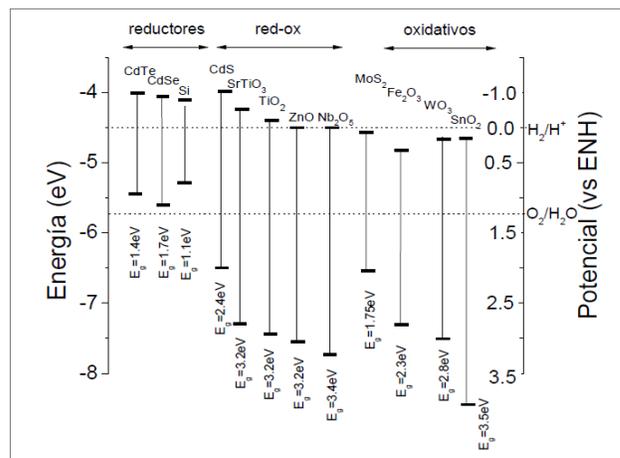


Figura 4: Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [83, 84, 85].

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos según [83]:

- [3] Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.
- [4] Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.
- [5] Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo.

Sin embargo, en algunos casos el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

Luego de la separación electrón hueco, la transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico por el hueco, puede producirse por cualquiera de los siguientes caminos: i) transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador, ii) a través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, como el $\cdot OH$ o superóxido ($O_2^{\cdot -}$) formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbidos sobre el catalizador [78, 79, 83] iii) ambos caminos en simultáneo. El electrón fotogenerado debe ser secuestrado por algún oxidante presente en el medio de reacción, típicamente oxígeno, agua oxigenada o persulfato de amonio entre otros. Aquellos semiconductores de la figura 3 que tengan un potencial de oxidación mayor a 2 V respecto del ENH son potenciales oxidantes de contaminantes orgánicos tales como fenoles, aminas aromáticas, etc [50, 58].

Estas propiedades de los fotocatalizadores heterogéneos permiten que las reacciones (óxido-reducción) transcurran en la superficie del catalizador (interface líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos. En este tipo de reacciones las condiciones de reacción son muy importantes porque van a determinar la especiación en la que se encuentra el catalizador y la sustancia a oxidar, por lo que controlar las condiciones de temperatura, pH, tamaño de partícula, concentración del oxidante, son muy importante [86].

IX. LODO ROJO COMO CATALIZADOR EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Una de las aplicaciones más novedosas de los lodos rojos es en los procesos catalíticos, porque permite el aprovechamiento de su composición química y su alta reactividad [87]. Esta aplicación se considera como una

alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho; en países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios relacionado con este tema, utilizando estos lodos con fines catalíticos [7, 40, 42], y en Latinoamérica tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria petrolera [6].

Entre las aplicaciones en los proceso de oxidación se tiene a la técnica conocida como oxidación húmeda catalítica, la cual consiste en introducir aire burbujeado en las aguas residuales que contienen contaminantes y realizar la oxidación, descomposición y purificación a menor temperatura y presión, en presencia de un catalizador [88, 89]. En estos estudios los lodos rojos con pretratamiento como el lavado, secado y calcinación, ponen de manifiesto características catalíticas óptimas para la aplicación en procesos de oxidación húmeda catalítica. Según un estudio realizado por Sushil y Batra [87] el lodo rojo como catalizador fue preparado con diferentes composiciones de 0,4% en peso de Ag₂O, 21,2% de NiO y 4,4% en peso de CeO₂ y probado para el tratamiento de ciertos compuestos orgánicos residuales que contienen corrientes líquidas.

Para el tratamiento del efluente de la planta de celulosa y pudo alcanzar el 84% reducción de color; para los residuos de blanqueador de la fábrica de pasta y papel, 84% de reducción en el color y 50% de reducción en clorados contenido de hidrocarburo pudo ser obtenido; para el tratamiento efluentes generales de la industria textil y de curtumbre se comprobó la reducción en la DQO entre 72% y 85% [90, 91]. El constituyente principal del lodo rojo tratado (75%) del catalizador fue α -Fe₂O₃ (hematita) mientras que otros componentes incluyen porcentajes más pequeños de K₂O, Al₂O₃, Na₂O, y V₂O₅ etc. La destrucción y eliminación eficiente de tres compuestos clorados, a saber, clorobenceno, 2,4-diclorofenol y triclorofluoroetano [87]. Los mecanismos de oxidación se describen por la presencia y descarga del oxígeno del reticulado en Fe₂O₃. El óxido férrico es un material semiconductor de tipo n [92], que significa que tiene una carga neta negativa debido al exceso de electrones [93]. Los ejemplos de algunos otros óxidos de tipo n incluyen TiO₂, V₂O₅, CoO y Cr₂O₃ especies catalíticas de gran valor oxidante y que se encuentran presente en los lodos rojos [87, 92, 93].

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos de lodo rojo, para producir sistemas activos con aplicaciones medioambientales Liu [43] y Costas, Moura, Oliveira, Magalhaes, Ardison y Lago [94] estos investigadores lograron producir sistemas activos para dos aplicaciones ambientales diferentes, como son, la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador

mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, el H₂ reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe₃O₄, FeO / Fe₃O₄ y FeO, siendo estas fases activas catalíticamente [95]. La reducción con H₂ a 400 °C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H₂O₂ a pH neutro debido a la presencia del compuesto FeO / Fe³⁺ o ⁴⁺. Logrando por último regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental.

Como se describió en el párrafo anterior, los lodos rojos van a presentar condiciones catalíticas favorables en intervalos de temperaturas de calcinación alrededor de 400 °C, tal como también lo demuestra Kang, Li, Xu, Qi, Zhao [96] y Qi, Li, Xu, Sun [97], quienes a partir del lodo rojo desarrollaron un catalizador efectivo para mejorar la oxidación de nitrobenzono (NB) de una solución acuosa por ozonización. El resultado mostró que el desarrollo de la activación catalítica de lodo se obtuvo mediante la activación por calentamiento a 400 °C durante 4 h. Según el patrón difracción de rayos X realizado al catalizador calcinado, el cambio de contenido mineral fue la razón clave para el desarrollo de la actividad catalítica, especialmente para la hematita, la magnetita y las otras especies de compuestos metálico que componen el lodo rojo [98].

En estas condiciones de calcinación se ha realizado la activación del lodo para su aplicación en otros procesos catalíticos como la hidrodesalquilación con etilbenzono. En un estudio realizado por Juzsakova, Rédey, Frater, Csavdari, Ráduly y Ráduly [99], demostraron que el tratamiento ácido del lodo rojo seguido de calcinación a 400 °C aumentó la conversión de etil-benceno hasta el 58%, con respecto al lodo rojo no tratado, comprobando alta reactividad que le proporciona este tratamiento al lodo.

Algunos investigadores han mejorado la actividad catalítica del lodo rojo dopándolo con especies químicas [87]. En relación a esto, el dopaje de lodo rojo con Cerio desarrollada por Xu, Qi, Sun, Chen y Robert [100] lograron mediante esta técnica de tratamiento la degradación de bezafibrato (BZF) en aguas residuales, obteniendo la mineralización total del compuesto recalcitrante en el medio acuoso.

El resultado, fue también comprobado por Kim, Nahm y Park [101] empleando platino como dopante del lodo rojo, en este trabajo se evaluaron las condiciones de neutralización y calcinación del lodo rojo dopado al emplearlo para la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV) [24]. Los investigadores demostraron que el aumento de la carga de platino (Pt) en el lodo rojo con tratamiento ácido (HRM) a 400 °C condujo a un aumento en la conversión de tolueno, lo que se atribuyó a las mejoramiento de las propiedades redox del material. Las actividades catalíticas de los catalizadores Pt / HRM (400 °C) fueron superiores a las de los catalizadores Pt / Al. El benceno, el tolueno, el o-

xileno y el hexano se oxidaron completamente sobre el catalizador de 1% en peso de Pt / HRM (400 °C). El dopaje metálico y la adición de otros compuestos a los lodos, pudiesen influir en su comportamiento catalítico [102, 103]. La mezcla de lodo rojo y la ceniza soportada con Cobalto para usarlo como catalizador, resultó en una promoción catalítica realmente potencial, pudiendo degradar el fenol en su totalidad [104], resultando esto de gran interés, puesto que demuestra la versatilidad y el poder oxidante que posee este desecho de la industria.

Estos resultados ponen de manifiesto que la temperatura de calcinación que mejor aporta rendimiento catalítico es 400 °C, independientemente del proceso al que haya sido sometido el desecho. Y es que los rangos de temperatura de calcinación de los lodos rojos, van a tener una vital importancia para la especiación de sus componentes y estos van a influir de forma directamente proporcional en su actividad catalítica, tal como lo demuestra Liu, Xin, Li, Xu y Yang [105], donde mediante un barrido de calcinación del lodo entre 100 y 1000 °C, comprobaron que las temperaturas de calcinación que obtuvieron mejor desempeño catalítico fueron las condiciones de 200 [106] y 400 °C para la producción de biodiesel, en el trabajo el lodo rojo se utilizó como catalizador básico en la trans-esterificación de triglicéridos, evidenciando su poder catalítico.

En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoFenton utilizando lámpara UV de mercurio de 400w como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova; Soldan; Belcik y Balog [107] convirtiéndose éste en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficientes. De igual manera se utilizó el lodo rojo activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100% utilizando una lámpara UV de 16W [108], [109]. Los estudios demuestran como mediante la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, éste puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalítica con el fin de potenciar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes tal como lo demuestra Ma; Wang; Yang; Huang; Guoh y Shen [110], quienes evidencian en su estudio un incremento del área específica en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110 °C [111, 112]. Logrando una descomposición del Naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4%. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada, pudiendo esto deberse a procesos sinérgicos presentes entre las especies de hierro y titanio presentes en el catalizador.

Otros investigadores desarrollaron una investigación utilizando lodo rojo tratado con ácido oxálico mediante asistencia de irradiación UV, con el fin de obtener un catalizador que permita llevar a cabo reacciones de tipo fotoquímicas como el proceso fotoFenton homogéneo y para ellos se siguieron una serie de paos descritos por Yu, Shi, Chen, Niu, Wang [113], los minerales de hierro presentes en los lodo rojo fueron extraídos con una solución de ácido oxálico, donde el contenido de óxido férrico (Fe_2O_3) en lodo rojo se redujo de 17.6% a menos de 1% después de ser tratado con 1 mol de solución de ácido oxálico a 75 ° C durante 2 h. La solución de oxalato de Fe (III) obtenida se irradió a continuación con luz UV, dando como resultado la precipitación de oxalato de Fe (II). Bajo la luz UV fue activado un proceso fotocatalítico, donde más del 90% de oxalato de Fe (III) en la solución extraída se transformó en la precipitación de oxalato de Fe (II) cristalita ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El filtrado del precipitado de oxalato de Fe (II) podría reutilizarse en el siguiente ciclo. El mecanismo de precipitación de fotocatalisis UV también se discutió. El catalizador obtenido permite realizar reacciones de tipo fotoquímica homogénea, como el fotoFenton.

En un estudio realizado por Atharizadeh y Miranzadeh [114] se evidencia la ventaja de los procesos de oxidación fotoquímica (fotoFenton) con respecto a los químicos (Fenton). Esta ventaja sustancial reflejada en su eficiencia para la eliminación de fenol a una concentración de 100 ppm con una exposición de 60 min [115]. Donde estos investigadores obtuvieron que el proceso de fotoFenton homogéneo con lámpara UV, obteniendo una eficiencia de remoción de 97.5%, siendo más eficiente que los procesos de Fenton y Fenton-like con eficiencia de remoción (78,7% y 82,5% respectivamente) [98, 116, 117].

Una aplicación metodológica en los procesos de oxidación avanzada es la introducción de los diseños de experimentos [118]. Esta propuesta metodológica se aplicó en el tratamiento de aguas residuales industriales simuladas mediante proceso de oxidación fotoquímica, obteniendo la optimización de los parámetros del proceso mediante el diseño de experimentos. Dopar, Kusic, y Koprivanac, [119] investigaron la eficiencia del proceso que depende de varios parámetros importantes del proceso tales como el pH inicial, el catalizador de hierro (lodo rojo) y la concentración de oxidante, y el tipo de irradiación UV [93]. Para ello se aplicó el diseño experimental Box-Behnken de tres niveles combinado con el modelado de superficie de respuesta. En este mismo orden de ideas, Rozas, Contreras, Mondaca, Perez-Moya y Manzilla [120] aplicaron los diseños de experimentos en la mineralización de contaminantes emergentes mediante la técnicas de procesos de oxidación avanzada ampliando de esta manera su rango de aplicación, logrando reducir tiempo y costos en la investigación.

X. CONCLUSIÓN

El uso de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada, ha sido una tecnología catalítica novedosa para la aplicación de este pasivo ambiental en este tipo de procesos, teniendo excelentes resultados oxidativos en los procesos químicos y fotoquímicos. En la aplicación de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada resaltan los resultados obtenidos en los tratamientos foto-Fenton y fotocatalíticos resultando ser significativamente más efectivos y rápidos que el Fenton en la degradación debido al incremento de la generación de radicales hidroxilo en el sistema. En el proceso foto-asistido se alcanza rápidamente un alto nivel de oxidación evidenciado por la formación de especies complejas ligando-metal en el proceso fotoFenton y en la generación del par electron-hueco en los fotocatalizadores, que al ser fotoactivos, logran un mayor nivel de degradación y consecuente mineralización de sustancias orgánicas.

Debido a la combinación de compuestos que presentan los lodos rojos se pudiesen producir distintas alternativas de tratamiento para un efluente, debido a la presencia en el catalizador de especies activas como el Fe, Mn, Al y Ti para su aplicación en procesos tipo Fenton y fotoFenton, resultando de gran interés en la ampliación de los procesos de oxidación avanzada. Para la aplicación del lodo rojo como catalizador se citó en la investigación que el tratamiento de neutralización y calcinación van a potenciar su actividad catalítica y van a definir la especie activa en el proceso de oxidación. Es importante señalar que las condiciones óptimas de operación están en relación a las condiciones de pH entre 3-5 para ambos procesos relacionados en condiciones heterogéneas. Además de la importancia que toma este catalizador para los sistemas heterogéneo, y las condiciones que este debe cumplir para que el desarrollo de la reacción bajo las mejores condiciones.

REFERENCIAS

- [1] Clemente (2010) aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral, universidad politécnica de Valencia, España.
- [2] Zapata A., Oller I., Bizani E., Sanchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. (2009). Evolution of operational parameters involved in solar photo-fenton degradation of a comercial pesticide mixture. *Catalysis Today* 144, 94-99.
- [3] Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2009). Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems For The Treatment of an Industrial Pharmaceutical Wastewater. *Water Research*, DOI: 10.1016/j.watres.2009.04.012
- [4] Navarro Abellán M. (2008). Tesis doctoral. Advanced oxidation processes applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Barcelona.
- [5] Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 40-40.

- [6] Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificados empleando diseño de experimento para el hidrotatamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- [7] Bhatnagar et al., (2011) A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environmental Technology*, 32:3, 231-249, Disponible en línea: 10.1080/09593330.2011.560615 [consultado: 10 diciembre 2015].
- [8] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [9] Liu, D. Y., & Wu, C. S. (2012). Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. *Materials*, 5(7), 1232-1246.
- [10] Malato et al (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147, 1-59.
- [11] Muruganandham et al (2014), Recent developments in homogeneous Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2014, Hindawi Publishing Corporation.
- [12] Guinea et al (2009), Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a borondoped diamond electrode, *Applied Catalysis B: Environmental* 89, 459-468.
- [13] Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental science & technology*, 38(4), 1183-1187.
- [14] Pouloupoulos, S. G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., & Philippopoulos, C. J. (2008). Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 582-587.
- [15] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2008). Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes—a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(7), 1215-1231.
- [16] Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., & Haseneder, R. (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.
- [17] Ramos, K., Sarrin, B., & Jiménez, Y. (2015). Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgF eAl como catalizador. *Revista INGENIERÍA UC*, 22(2).
- [18] Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014). Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hplc con detección uv. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1).
- [19] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.
- [20] Maletzky, P., & Bauer, R. (1998). The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.
- [21] Herrera López, K. L. (2015). Degradación de materia orgánica por medio del progreso foto-fenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad: efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua [recurso electrónico] (Doctoral dissertation).
- [22] Palaniandy, P., Aziz, H. B. A., & Feroz, S. (2016). Evaluation of the solar photo-Fenton process to treat the petroleum wastewater by response surface methodology (RSM). *Environmental Earth Sciences*, 75(4), 1-12.
- [23] Maha.A., Purcell, P. J., & Zhao, Y. (2012). Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and photo-Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(3), 435-440.
- [24] Pignatello J. J., Oliveros E., Mackay A. (2007). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, 35, 1-84.
- [25] Noya et al (2011) Influencia del pH en procesos foto-Fenton utilizando Fe-PILCs como catalizador. *ACI: Vol 2 (4)*, 35-45.
- [26] De Leóna, A., Pérezb, A., Besilc, N., Sergioa, M., Bussia, J., & Heinzenb, H. (2016) Degradación de un herbicida mediante el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo empleando Fe-PILCs.
- [27] García-Herrera, J. C. (2014). Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono (Bachelor's thesis).
- [28] Posso et al (2014) Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica Venezolana*, Vol. 55(1) 2014, 27-43.
- [29] De la Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela. Puerto Ordaz-Venezuela.
- [30] Hernández et al (2010) Metodología de la investigación, quinta edición. Editorial Mc Graw Hill, México.
- [31] Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrógeno de tipo boranos. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela.
- [32] Folgoso (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. España.
- [33] Chacón A., María. (2008). Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento de hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum. Tesis de maestría. Inédito. Universidad Nacional Experimental de Guayana. Ciudad Guayana.
- [34] Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela numero 5245 (1998) disponible en línea : www.sefar.org.ve/legalpdf/pdf22 [consulta: 25 de noviembre 2017]
- [35] Imágenes ©2017 CNES / Airbus, Digital Globe, Datos del mapa ©2017 Google.
- [36] López Uscategui, D. E. (2016). Síntesis de pigmentos de hierro a partir de los lodos rojos generados por la Industria CVG Bauxilum, CA (Master's thesis).
- [37] CAVSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminios de Venezuela Sociedad Anónima.
- [38] Caraballo, M. (2011). Caracterización del desecho en el canal 5 del sistema de deposición de lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum y su influencia en la laguna de Cambalache. Tesis de grado. Inédita. IUTIRLA. Venezuela.
- [39] Rivas, J, Gomes L., Ernandes-Macedo A., Alves A., & Simões A (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [40] Rubinos (2007) utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- [41] European Aluminium Association. (2013) "Bauxite Residue Management: Best Practice". *World Aluminium*, 1, 2-32.

- [42] Sutar, H, Mi shra S, Sahoo¹S, Chakraverty & Maharana, H (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview American Chemical Science Journal 4(3): 255-279.
- [43] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [44] [44] Martínez, S. M. (2016) Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos.
- [45] González (2013) Estudio de equilibrio de absorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
- [46] Ameta, R, Chohadia A, Jain A & Punjabi P (2018) Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Emerging Green Chemical Technology, pages 49–87. disponible en línea: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- [47] Lucas M.S.; Dias A.A.; Sampaio A.; Amaral C.; Peres J.A (2007). Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical/biological process: Fenton's reagent-yeast. Water research 41 1103-1109.
- [48] Bautista P.; Mohedano A.F.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J (2007). Aplicación de Fenton oxidación to cosmetic wastewaters treatment. Journal of Hazardous Materials 143 128-134
- [49] Quiroga, J. L. O. (2014). Estudio preliminar de microfluidos y microrreactores para la degradación catalítica tipo fenton del "Direct blue 71". Números, 2, 1.
- [50] Pereira & Oliveira (2012), E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, Clay Minerals 47, 285-302.
- [51] García C., Castellanos, M, Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A, & Daza, C (2012). Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. Universitas Scientiarum, 17(3).
- [52] García, M. M. (2012). Desarrollo y combinación de procesos catalíticos de oxidación e hidrodecoloración para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [53] Neyens & Baeyens (2003), A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials. 98, 33-50.
- [54] [54] Salas, G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 13(1), 30-38.
- [55] Coutiño-Bach, A. L. (2017). Remoción de la demanda química de oxígeno en aguas residuales con presencia de pesticidas a través del proceso fenton (Doctoral dissertation, Facultad de Ingeniería-Ingeniería Ambiental-UNICACH).
- [56] Du et al (2007), Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system, Water Research, 41, 1121-1133.
- [57] Sun et al (2007), Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process Dyes and Pigments 74, 647-652.
- [58] Gualoto, G., & Jessenia, K. (2017). Estimación experimental en condiciones de laboratorio de las concentraciones óptimas de Fenton (Bachelor's thesis).
- [59] Escalante-Pozos, V., & Bandala, E. R. (2014). Calidad del agua y su relación con alimentos: aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, 8(1), 34-47.
- [60] Mahamuni & Adewuyi (2010), Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, Ultrasonics Sonochemistry 17, 990-1003.
- [61] Soon & Hameed (2011), Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, Desalination 269, 1-16.
- [62] Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, 99(1-2), 1-26.
- [63] Arroyave Rojas, J. A., Garcés Giraldo, L. F., & Mejía Trujillo, J. (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. Revista Lasallista de investigación, 6(1), 27-34.
- [64] Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 75(3-4), 312-323.
- [65] Gamarra et al (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. Revista de la Sociedad Química del Perú, 80(1), 24-34.
- [66] Xu, L., & Wang, J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. Journal of hazardous materials, 186(1), 256-264.
- [67] Rodríguez-Gregorich, A & Ramos-Sánchez, L (2011) Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I) Tecnología Química, vol. XXXI, núm. 2, mayo-agosto, 2011, pp. 70-74.
- [68] Riga A.; Soutsas K.; Ntampeglitis K.; Karayannis V.; Papapolymerou G (2007). Effect of system parameters and of organic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/ UV, Fenton/ UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. Desalination 211.72-86.
- [69] Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. Solar Energy 77 (2004) 445-459.
- [70] Doumic, L. I. (2015). Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires).
- [71] Leal, T., Bandala, E., Sánchez, M., & Chacón, J. M. (2012). Decoloración de un colorante azo ácido por el proceso foto-fenton empleando energía solar.
- [72] Amigó J., Buhigas G., Ortega E. (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya.
- [73] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environment International, 75, 33-51.
- [74] Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Urbe, B. A., & Ibanez, J. G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. Journal of hazardous materials, 205, 208-215.
- [75] García-Montaña J. (2007). Tesis doctoral. Combinación de Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [76] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8(3-4), 501-551.
- [77] Vogelpohl A., Kim S. M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. Journal Industrial Engineering Chemistry, 10, 33-40.

- [78] Garcés et al. (2011) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Disponible en: <http://www.lasallista.edu.co/xcu/media/pdf/Revista/Vol1n1/08392%20La%20fotocat%20C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf>. [Consulta: 05 de mayo de 2016]
- [79] Teichner and M. Formenti. 1985. Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors, M. Schiavello Ed. Reidel, Dordrecht, 457–489.
- [80] Fox M. A. & Dulay M. T. 1993, Heterogeneous Photocatalysis, Chemical Reviews, Vol. 93, 341-357.
- [81] Beltran Beltran, R., Romero, C., & Lidia, L. (2017). Determinación de la densidad de corriente y distancia entre electrodos óptimos para la producción de hidrógeno en un reactor tubular.
- [82] Blesa M.A.; Sánchez B (2004). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial CIEMAT. ISBN:84-7834-489-6.
- [83] Rodrigues,J; Candal, R; Solis,J; Estrada,W; Blesa,M (2006) Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Revista Solar Save Water.pag 135-152.
- [84] Fujishima,A; Hashimoto,K y Watanabe,T TiO2 Photocatalysis: fundamentals and applications, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).
- [85] Sakata y T. Kawai (1983), Photosynthesis with semiconductor powders, chapter 10 in Energy resources trough photochemistry and Catalysis ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA.
- [86] Xu, P., Zeng, G, Huang, D, Feng, C, Hu, Zhao, M & Liu, Z (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. Science of the Total Environment, 424, 1-10.
- [87] Sushil, S., & Batra, V. S. (2008). Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. Applied Catalysis B: Environmental, 81(1-2), 64-77.
- [88] Ovejero, G., Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Vallet, A., & García, J. (2011). Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. Environmental Science and Pollution Research, 18(9), 1518.
- [89] Domínguez, C. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2014). Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. Separation and Purification Technology, 129, 121-128.
- [90] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment international, 35(2), 402-417.
- [91] Sun, J., Li, X., Feng, J., & Tian, X. (2009). Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. Water research, 43(17), 4363-4369.
- [92] Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Red CYTED VIII-G.
- [93] Chan, S, Yeong W, Juan, J & Teh, C (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste- water. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86(9), 1130-1158.
- [94] Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Ardissou, J. D., & Lago, R. M. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI). Chemosphere, 78(9), 1116-1120.
- [95] Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. Science of the Total Environment, 424, 1-10.
- [96] Kang Y, Li H, Xu B, Qi F & Zhao L (2013) Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud. J Huan Jing Ke Xue. 34(5):1790-6.
- [97] Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. Journal of nanoscience and nanotechnology, 14(9), 6984-6990.
- [98] Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, 275, 121-135.
- [99] Juzsakova, T., Csavdari, A., Rédey, Á., Fráter, T., Dióssy, L., Popita, G. E., ... & Lauer, J. (2014). Study on the alkylation mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysts. Environmental Engineering and Management Journal, 13(9), 2343-2347.
- [100] Xu, B., Qi, F., Sun, D., Chen, Z., & Robert, D. (2016). Cerium doped red mud catalytic ozonation for bezafibrate degradation in wastewater: Efficiency, intermediates, and toxicity. Chemosphere, 146, 22-31.
- [101] Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. Journal of hazardous materials, 300, 104-113.
- [102] Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. Catalysis Today, 190(1), 68-72.
- [103] Liu Y, Naidu R y Ming H, (2011) "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases". Geoderma, 163, 1–12.
- [104] Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. Journal of colloid and interface science, 300(2), 498-503.
- [105] Liu, Q., Xin, R., Li, C., Xu, C., & Yang, J. (2013). Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. Journal of Environmental Sciences, 25(4), 823-829.
- [106] Pirkanniemi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere, 48(10), 1047-1060.
- [107] Galbičková, B., Soldán, M., Belčík, M., & Balog, K. (2014). Removal Of Phenol From Wastewater By Using Low-Cost Catalyst From Metal Production. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology, 22(341), 55-59.
- [108] Vieira R, Gonçalves M & Gomes L (2016) Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment, wst 2016309; DOI: 10.2166/wst.2016.309.
- [109] Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. Water, Air, and Soil Pollution, 205(1-4), 187.
- [110] Ma, M., Wang, G., Yang, Z., Huang, S., Guo, W., & Shen, Y. (2015). Preparation, characterization, and photocatalytic properties of modified red mud. Advances in Materials Science and Engineering, 2015.
- [111] Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., & McConchie, D. (2004). Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. Environmental Science & Technology, 38(8), 2428-2434.
- [112] Çengelöglu, Y., Kir, E., & Ersöz, M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology, 28(1), 81-86.

- [113] Yu Z, Shi Z, Chen Y, Niu Y, Wang Y & Wan P (2012) Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22456_460
- [114] Atharizade, M., & Miranzadeh, M. B. (2015). Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions. *J. Chem. Soc. Pak*, 37(02), 266.
- [115] Acosta García, L. (2009). *Proceso fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales* (Master's thesis).
- [116] Wei G, Shao L, Mo J, Li Z, Zhang L (2017) Preparation of a new Fenton-like catalyst from red mud using molasses wastewater as partial acidifying agent. *Environmental Science and Pollution Research*. Volume 24, Issue 17, pp 15067–15077.
- [117] Chen, C., Xie, B., Ren, Y., & Wei, C. (2000). The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent. *Chinese Journal of Environmental Science*, 21(3), 93-96.
- [118] Ramos, K., & Jiménez, Y. (2016). Aplicación de diseño de experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl. *Saber*, 28(3), 574-582.
- [119] Dopar M, Kusic H & Koprivanac H (2011), Treatment of simulated industrial design of experiments (DOE), *Chemical Engineering Journal* 173. 267e279.
- [120] Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M. A., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. D. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*, 177(1), 1025-1030