

ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA  
TECNOLOGÍA PCFH CATALIZADA CON UNA Al/Fe-PILC EN LA ELIMINACIÓN DE  
MON DISUELTA COMO MODELO DE AGUA SUPERFICIAL

LISSETH KAROLINA CERON CASTRO

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

2017

ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA  
TECNOLOGÍA PCFH CATALIZADA CON UNA Al/Fe-PILC EN LA ELIMINACIÓN DE  
MON DISUELTA COMO MODELO DE AGUA SUPERFICIAL

LISSETH KAROLINA CERON CASTRO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de Químico

Director

LUIS ALEJANDRO GALEANO, *PhD.*

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

2017

## CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN.....  | 16 |
| 1. ESTADO DEL ARTE .....   | 18 |
| 1.1. Eliminación de Materia Orgánica Natural (MON) en la producción de agua para consumo.....                  | 18 |
| 1.2. Procesos de oxidación avanzada (POAs) aplicados en la degradación de MON21                                |    |
| 1.3. Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH).....  | 27 |
| 1.4. Pilarización de arcillas con el sistema mixto Al/Fe .....   | 29 |
| 1.5. Diseño de experimentos y análisis estadístico.....  | 32 |
| 1.6. Optimización de los procesos de oxidación avanzada .....  | 35 |
| 1.7. Antecedentes .....  | 36 |
| 1.8. Marco legal.....  | 39 |
| 1.8.1. Normatividad Colombiana para la calidad de agua para consumo humano                                     | 39 |
| 2. OBJETIVOS .....   | 42 |
| 2.1. Objetivo general .....  | 42 |
| 2.2. Objetivos específicos.....  | 43 |
| 3. METODOLOGÍA.....  | 44 |
| 3.1. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC .....  | 44 |
| 3.1.1. Preparación de catalizador a escala laboratorio. ....   | 44 |
| 3.1.2. Preparación de catalizador a escala piloto.....   | 45 |
| 3.2. Caracterización fisicoquímica del catalizador Al/Fe PILC. ....  | 47 |
| 3.2.1. Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).                               | 47 |
| 3.2.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los materiales.....                     | 47 |
| 3.2.3. Análisis elemental completo mediante Fluorescencia de rayos X (FRX).....                                | 47 |
| 3.2.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX). ....  | 48 |
| 3.3. Preparación de las muestras de agua superficial y agua dopada de partida para los tratamientos PCFH. .... | 48 |
| 3.3.1. Preparación de muestra de agua dopada con ácidos húmicos y fúlvicos. ..                                 | 48 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.3.2. | Muestras de agua cruda para los ensayos catalíticos de eliminación de MON.....                        | 49 |
| 3.4.   | Ensayos catalíticos.....  | 50 |
| 3.4.1. | Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala de laboratorio.....                                | 50 |
| 3.4.2. | Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala semi-batch/piloto (100 L).....                     | 51 |
| 3.5.   | Diseño experimental de los ensayos en la eliminación catalítica de MON a escala de laboratorio.....   | 52 |
| 3.6.   | Evaluación de los parámetros de respuesta en los ensayos a escala de laboratorio.....                 | 54 |
| 3.6.1. | Determinación de Color Verdadero (CV) .....   | 54 |
| 3.6.2. | Determinación de la absorbancia a 254 nm (UV <sub>254</sub> ).....                                    | 54 |
| 3.6.3. | Determinación del Carbono Orgánico Total (COT) .....  | 55 |
| 3.6.4. | Determinación de peróxido remanente .....   | 55 |
| 4.     | RESULTADOS Y ANÁLISIS.....  | 57 |
| 4.1.   | Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados .....                                   | 57 |
| 4.2.   | Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala laboratorio: efectos de un factor a la vez.....    | 61 |
| 4.2.1. | Efecto de la carga de catalizador sobre el color verdadero.....                                       | 63 |
| 4.2.2. | Efecto de la carga de catalizador sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....                     | 66 |
| 4.2.3. | Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno sobre la eliminación de color verdadero.....              | 68 |
| 4.2.4. | Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....           | 69 |
| 4.2.5. | Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de color verdadero..                          | 71 |
| 4.2.6. | Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....                    | 72 |
| 4.3.   | Optimización de los principales parámetros de operación de la PCFH con herramientas estadísticas..... | 74 |
| 4.3.1. | Análisis en función de la respuesta % eliminación color.....  | 75 |
| 4.3.2. | Análisis en función de la respuesta % eliminación UV <sub>254</sub> .....                             | 81 |
| 4.3.3. | Optimización simultánea en base a %eliminación de color y % eliminación de UV <sub>254</sub> .....    | 86 |
| 4.3.4. | Análisis de varianza multifactorial para la respuesta Carbono Orgánico Total (COT).....               | 90 |
| 4.4.   | Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala de 100L .....                                      | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.5. Análisis de COT en muestras de los ríos Pasto y Piedras ..... | 97  |
| CONCLUSIONES .....   | 101 |
| RECOMENDACIONES .....  | 105 |
| ANEXOS .....   | 113 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Condiciones generales de los procesos de oxidación avanzada.....                                    | 22 |
| Tabla 2. Tipos de diseño experimental. ....  | 33 |
| Tabla 3. Parámetros físicos de calidad para agua potable.....  | 40 |
| Tabla 4. Parámetros químicos de calidad con implicaciones sobre la salud humana.....                         | 40 |
| Tabla 5. Valores permitidos para los subproductos de desinfección. ....                                      | 41 |
| Tabla 6. Condiciones del diseño experimental a escala laboratorio. ....                                      | 52 |
| Tabla 7. Diseño experimental. ....   | 53 |
| Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de arcilla cruda y pilarizada en las dos escalas.....                    | 57 |
| Tabla 9. Análisis de áreas superficiales (BET).....  | 59 |
| Tabla 10. Composición porcentual de los materiales.....  | 60 |
| Tabla 11. Características fisicoquímicas iniciales del agua de partida río Pasto. ....                       | 62 |
| Tabla 12. Resultados diseño experimental.....  | 74 |
| Tabla 13. Efectos estimados para el parámetro de respuesta % eliminación de color.....                       | 75 |
| Tabla 14. Análisis de varianza ANOVA para el parámetro de respuesta % eliminación de color.....              | 77 |
| Tabla 15. Coeficientes de regresión para la respuesta % eliminación de color.....                            | 77 |
| Tabla 16. Valores óptimos de los factores para el parámetro de respuesta % eliminación de color.....         | 78 |
| Tabla 17. Efectos estimados para el parámetro de respuesta % eliminación UV <sub>254</sub> .....             | 82 |
| Tabla 18. Análisis de varianza ANOVA para el parámetro de respuesta % eliminación de UV <sub>254</sub> ..... | 83 |
| Tabla 19. Coeficientes de regresión para la respuesta % eliminación UV <sub>254</sub> .....                  | 83 |
| Tabla 20. Valores óptimos para % eliminación de UV <sub>254</sub> .....                                      | 84 |
| Tabla 21. Condiciones de optimización de múltiples respuestas.....   | 87 |

|   |    |
|---|----|
| Tabla 22. Deseabilidad prevista y observada para la optimización de la PCFH sobre la MON presente en el río Pasto.....                      | 87 |
| Tabla 23. Valores óptimos arrojados por el análisis multivariable .....   | 89 |
| Tabla 24. Resultados COT (1 h de reacción) para los ensayos catalíticos.....  | 91 |
| Tabla 25. Análisis de Varianza ANOVA para la respuesta COT.....   | 91 |
| Tabla 26. Resultados COT a escala piloto sobre muestras de los ríos Pasto y Piedras...  | 97 |
| Tabla 27. Comparación condiciones de evaluación del comportamiento catalítico de Al/Fe-PILC sobre muestras de agua cruda del río Pasto..... | 98 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Representación esquemática del proceso de pilarización.....   | 31 |
| Figura 2. Estructura del polihidroxocation Keggin (Al <sub>13</sub> ) <sup>7+</sup> .....   | 31 |
| Figura 3. Reactor para la preparación del catalizador escala piloto. ....   | 46 |
| Figura 4. Reactor semi-batch a escala laboratorio.....  | 51 |
| Figura 5. Montaje empleado para la evaluación del tratamiento PCFH sobre agua cruda del río Pasto (izquierda) y del río Piedras (derecha) a escala de 100 L. .... | 52 |
| Figura 6. DRX en polvo arcilla refinada, catalizador escala laboratorio (Al/Fe-PILC-L) y catalizador escala piloto (Al/Fe-PILC-P). ....                           | 59 |
| Figura 7.Efecto de la carga de catalizador sobre el color verdadero.....  | 65 |
| Figura 8.Efecto de la carga de catalizador sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....  | 66 |
| Figura 9. Efecto de la dosis de peróxido sobre la eliminación de color verdadero.....   | 68 |
| Figura 10. Efecto de la dosis de peróxido sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....   | 70 |
| Figura 11. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de color verdadero.....  | 72 |
| Figura 12. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de UV <sub>254</sub> .....   | 72 |
| Figura 13. Diagrama de Pareto para respuesta % eliminación color.....   | 76 |
| Figura 14. Diagramas de superficie respuesta % eliminación de color.....  | 81 |
| Figura 15. Diagrama de Pareto respuesta % eliminación UV <sub>254</sub> .....   | 83 |
| Figura 16. Diagramas de superficie % eliminación UV <sub>254</sub> .....  | 85 |
| Figura 17. Diagramas de superficie respuesta combinada % eliminación color - % eliminación UV <sub>254</sub> (deseabilidad).....                                  | 89 |
| Figura 18. Gráfico de residuos para respuesta COT.....  | 92 |
| Figura 19. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta eliminación de color verdadero.....  | 93 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 20. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta<br>eliminación de UV <sub>254</sub> ..... | 95 |
| Figura 21. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta de<br>absorbancia a 254 nm .....          | 96 |
| Figura 22. Eliminación de COT ríos Pasto y Piedras a escala piloto (100 L) .....   | 98 |

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Rectas de calibración determinación de metales por EAA.

ANEXO 2. Recta de calibración determinación DQO rango bajo.

ANEXO 3. Recta de calibración determinación color verdadero.

ANEXO 4. Recta de calibración determinación de peróxido remanente por el método del metavanadato.

ANEXO 5. Recta de calibración determinación de peróxido remanente por el método de yodometría

ANEXO 6. Montaje ensayos de laboratorio y catalizador conformado.

ANEXO 7. Datos completos ensayos catalíticos diseño experimental y ensayos escala piloto.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- aamp*: Ancho a la altura media de pico
- BV*: Bentonita del Valle del Cauca
- Ca - BV*: Bentonita del Valle del Cauca con carácter mayoritariamente cálcico
- CIC*: Capacidad de intercambio catiónico
- %CC*: Porcentaje de carga compensada
- COT*: Carbono orgánico total
- CTM*: Concentración total de metales
- CV*: color verdadero
- DQO*: Demanda química de oxígeno.
- DRX*: Difracción de rayos x
- DRX-P*: Difracción de rayos x en polvo
- EAA*: Espectroscopía de absorción atómica
- FHP*: Ftalato ácido de potasio
- FRX*: Fluorescencia de rayos X
- MON*: Materia orgánica natural
- OAFH*: Oxidación con aire en fase húmeda
- PAC*: Policloruro de aluminio
- PCFH*: Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda
- PILCs*: Arcillas pilarizadas.
- POAs*: Procesos de oxidación avanzada.
- RAM*: Relación atómica molar
- RH*: Relación de hidrólisis.
- SPDs*: Subproductos de desinfección.
- UPC*: Unidades de color platino/ cobalto

## RESUMEN

Este trabajo se centró en el estudio de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH catalizada con una arcilla pilarizada (Al/Fe-PILC) para la degradación de materia orgánica natural de aguas superficiales de los ríos Pasto y Piedras, afluentes de las plantas de tratamiento de producción de agua potable en la ciudad de Pasto.

La primera etapa consistió en la preparación y conformado del catalizador Al/Fe-PILC a escala laboratorio (80 g). El catalizador se preparó mediante la modificación de una bentonita colombiana con una disolución mixta Al/Fe con las siguientes características: Relación Atómica Molar (RAM) del 5,0 % de Fe; Relación de Hidrólisis (RH) =  $\text{OH}^-/(\text{Al} + \text{Fe}) = 1,6$  y Concentración Total de Metales (CTM) de 0,6 mol/L. El material se caracterizó fisicoquímicamente mediante EAA, FRX, CIC y DRX en polvo. Se estudió la respuesta catalítica del material en la eliminación mediante el proceso PCFH de MON disuelta, aplicando un diseño experimental que constó de 19 ejecuciones, sobre agua cruda del río Pasto. Se varió el color verdadero inicial (3 niveles: 20, 40, 60 UPC), la carga de catalizador (2 niveles: 0,5 y 5,0 g/L) y la dosis de peróxido de hidrógeno (3 niveles: 19,01; 38,19; y 57,28 mmol/L), como factores experimentales.

Se logró una excelente eliminación del color verdadero (100 % en 15 minutos), así como un 96 % de eliminación de la absorbancia a 254 nm (proporcional al contenido de aromaticidad), bajo condiciones de temperatura y presión ambientales de la ciudad de Pasto ( $17,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 2,0\text{ }^\circ\text{C}$ ; 570 Torr; pH 7,0).

Además de lo anterior, se llevó a cabo la preparación del catalizador a una escala mucho mayor de la habitualmente reportada (3,8 Kg) y se efectuó su conformado en forma

de extrusados cilíndricos para facilitar su aplicación en los ensayos catalíticos a escala piloto. En base al modelo estadístico arrojado por el diseño experimental a escala de laboratorio se replicaron las mejores condiciones de reacción en el tratamiento a escala de 100 L de agua cruda del río Pasto o del río Piedras. A esta escala se logró la eliminación del 100 % del color verdadero inicial en 1 h de reacción y del 98 % de la absorbancia a 254 nm en 3 horas de reacción a una temperatura promedio de  $13,9\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un pH  $7,7 \pm 0,1$ . En estos ensayos se siguió, además, la concentración del COT, logrando hasta el 59 % de eliminación del COT inicial presente en agua cruda del río Pasto y hasta el 78 % del COT inicial presente en el río Piedras.

Palabras clave: Eliminación de materia orgánica natural; procesos de oxidación avanzada; agua potable; catalizador Al/Fe-PILC.

## ABSTRACT

This work focused on the study of the main operational parameters governing the CWPO technology catalyzed by a mixed Al/Fe pillared clay (Al/Fe-PILC) for degradation of Natural Organic Matter dissolved in Pasto and Piedras rivers, feeding drinking water facilities of Pasto city.

First stage involved preparation and extrusion of the Al/Fe-PILC catalyst at lab scale (80 g). The catalyst Al/Fe-PILC was prepared by modifying a Colombian bentonite with a mixed Al/Fe dissolution under following conditions: Fe Atomic Molar Ratio ( $AMR_{Fe} = 5.0\%$ ); Hydrolysis Ratio ( $HR = OH^-(Al + Fe) = 1.6$ ) and Total Metal Concentration (TMC) of 0.6 mol/L. The material was characterized by AAS, XRF, CEC and XRD-powder. The catalytic response of the material was studied in the CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) elimination of dissolved Natural Organic Matter (NOM) in raw water of Pasto river, by means of statistical design of experiments (19 runs). Starting true color (3 levels: 20, 40, 60 UPC), catalyst's loadings (2 levels: 0.5 and 5.0 g/L) and dose of hydrogen peroxide (3 levels: 19.01, 38.19 and 57.28 mmol/L) as experimental factors.

Excellent removal of both true color (100%) and absorbance at 254 nm (96 %; proportional to the content of aromaticity) were achieved after only 15 minutes of reaction under pretty mild conditions of ambient temperature and pressure of Pasto ( $17.0\text{ }^\circ\text{C} \pm 2.0\text{ }^\circ\text{C}$ ; 570 Torr; pH 7.0).

In addition the catalyst was also prepared at fairly higher scale (3,8 Kg) in comparison to that widely reported in the literature of the field, and then extruded as cylinder-shaped particles to achieve easier application at pilot scale. On the basis of the previously developed statistical model at lab scale, the best conditions of reaction were reproduced in the treatment of 100 L of raw water coming from either Pasto or Piedras rivers. At this scale

both 100 % of the starting true color after only 1 h of reaction and 98 % of the starting absorbance at 254 nm were achieved after 3 h of reaction under average temperature of  $13.9\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\text{pH } 7.7 \pm 0.1$ . Along these experiments it was also followed the TOC concentration; up to 59 % of the starting TOC in Pasto river or 78% of the starting TOC from Piedras river were successfully removed.

Keywords: Elimination of Natural Organic Matter; Advanced Oxidation Processes; drinking water; Al/Fe -PILC Catalyst.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de Materia Orgánica Natural (MON) y agentes patógenos en las fuentes de abastecimiento genera enormes problemas técnicos en los sistemas de tratamiento para la producción de agua apta para consumo humano. Estas sustancias son difíciles de eliminar mediante métodos fisicoquímicos convencionales, elevan los consumos de agentes químicos, incrementan la producción de lodos, le imparten color indeseable al producto final y actúan como precursores para la formación de Subproductos de Desinfección (SPDs) nocivos para la salud, durante el tratamiento de desinfección convencional con cloro. De otro lado, la normatividad reciente ha endurecido seriamente las medidas para la protección y el control de calidad del agua para consumo humano<sup>1</sup>. De particular importancia y urgencia es en estos momentos la implementación por parte de los operadores de los acueductos, de nuevas tecnologías que garanticen la máxima eliminación de color, compuestos aromáticos, por ende de sustancias que sean nocivas para la salud de los seres vivos.

En este sentido, son muy promisorios los procesos de oxidación avanzada (POAs), que se caracterizan por la generación *in-situ* de especies de un alto poder oxidante como el radical hidroxilo. Estos métodos han generado un gran interés debido a su potencial aplicabilidad en este tipo de afluentes en especial la aplicación de la tecnología Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)<sup>2</sup>, en la degradación de un amplio espectro de compuestos orgánicos; además, se tienen indicios de que su alto poder oxidante,

---

<sup>1</sup> Ministerio de la Protección Social. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Resolución Número 2115 de junio 22 de 2007.

<sup>2</sup> Bravo P. F., Luna C.D., San Juan de Pasto, trabajo de grado (Química). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, (2013).



operando a bajos costos de instalación (no se requieren reactores sofisticados) y operación (puede funcionar a temperatura y presión ambientales). Adicional a lo anterior, en el caso de la tecnología PCFH se emplean catalizadores en fase sólida que facilitan su operación en régimen continuo.

Estudios previos han demostrado una alta eficiencia de la PCFH activada con una arcilla pilarizada con Al/Fe en la eliminación de la carga orgánica presente en el Río Pasto en términos de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y color real<sup>3,4,5,6</sup>, La ciudad de Pasto requiere implementar en el corto plazo la tecnología necesaria para el tratamiento óptimo del agua que abastece los Ríos Pasto y Piedras, para garantizar el continuo suministro de agua potable con parámetros de calidad cada vez más exigentes. Considerando el alto poder oxidante de las especies generadas en los POAs, resulta interesante establecer el potencial de la PCFH para eliminar además del color, la carga de compuestos aromáticos que caracteriza la MON presente en las aguas naturales superficiales.

De acuerdo a lo anterior, en la presente investigación se estudió el efecto ejercido por los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH sobre la eliminación de color verdadero, compuestos aromáticos y COT, en un reactor *semi-batch* tanto a escala de laboratorio (450 mL) como a escala piloto de 100 L, empleando aguas superficiales de los ríos Pasto y Piedras, como actuales fuentes de abastecimiento de EMPOPASTO S.A. E.S.P.

---

<sup>3</sup> Galeano L.A. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fe de Bogotá. Colombia (2003).

<sup>4</sup> Galeano L., Gil A., Vicente M., Appl Catal B-Environ., 100 (2010) 271–281

<sup>5</sup> Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R., Moreno, S., *Catal Today.*, 133–135 (2008) 530–533.

<sup>6</sup> Galeano L., Gil A., Vicente M., Appl Catal B-Environ., 104 (2011) 252–260

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1. Eliminación de Materia Orgánica Natural (MON) en la producción de agua para consumo.

La materia orgánica natural (MON) es un componente importante de las aguas superficiales y aguas subterráneas, tanto en términos de concentración como de reactividad. La MON permite la presencia de metales y compuestos orgánicos hidrófilos, así como la existencia de partículas coloidales. La reactividad de la MON está estrechamente ligada a propiedades fisicoquímicas como el peso molecular promedio, el contenido de aromaticidad, composición química, y la distribución de grupos funcionales.

La MON es una fracción que comprende una variada gama de compuestos orgánicos, que se pueden dividir en general en dos grandes categorías: una de compuestos hidrofóbicos; que se pueden discriminar en ácidos húmicos, fúlvicos y huminas. Son sustancias de carácter ácido que generalmente representan la mayor fracción, alrededor del 50 % del Carbono Orgánico Total (COT)<sup>7</sup>; otra de compuestos hidrofílicos ricos en carbono aromático, estructuras fenólicas y dobles enlaces conjugados, con una alta proporción de compuestos alifáticos, nitrogenados, carbohidratos, proteínas y aminoácidos, que los métodos fisicoquímicos convencionales de coagulación-floculación-sedimentación son capaces de eliminar solo parcialmente, lo cual supone, a largo plazo, consecuencias sobre la salud de los consumidores. Actuando sobre afluentes con estas características los métodos de tratamiento convencional presentan como desventaja, los

---

<sup>7</sup> Matilainen A., Sillanpää M., Chemosphere 80 (2010) 351–365

elevados costos de operación por el tipo y alta dosificación de agente coagulante que se requieren<sup>8</sup>.

La MON es uno de los problemas más importantes actualmente en las aguas superficiales, cuyo contenido se ha venido incrementando sustancialmente durante los últimos 25 años<sup>9</sup>, en algunos casos de muy difícil la eliminación mediante técnicas fisicoquímicas convencionales.

La MON ocasiona muchos problemas durante los procesos de producción de agua para consumo humano, que se pueden resumir en los siguientes aspectos generales: *(i)* Efecto negativo sobre las propiedades organolépticas 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 traduce en un mayor volumen de lodos y mayor potencial de formación de Subproductos de Desinfección (SPDs); *(iii)* Promueve la proliferación o recrecimiento de micro-organismos a lo largo de los sistemas de distribución; y *(iv)* Mayores concentraciones de metales pesados y contaminantes orgánicos complejos<sup>10</sup>.

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 las aguas en función de factores climáticos y ambientales. De los problemas citados, quizá uno de los de mayor preocupación durante los últimos años ha sido la potencial formación de SPDs, las cuales

---

<sup>8</sup> Bravo P. F., Luna C.D., San Juan de Pasto, trabajo de grado (Química). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, (2013).

<sup>9</sup> Korth A., Fiebiger C., Bornmann K., Schmidt W., Water Sci. Technol.: Water Supply 4 (2004).

<sup>10</sup> Matilainen A., Sillanpää M., Chemosphere 80 (2010) 351–365

son sustancias de reconocido peligro para los seres humanos y suponen una amenaza para la salud pública<sup>11</sup>.

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<sup>12,13</sup>. Según Bond *et al*<sup>14</sup>; 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<sup>15</sup>. Sin embargo, 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<sup>16,17</sup>, han motivado el estudio reciente de otras soluciones tecnológicas, tales como resinas de intercambio iónico, adsorción sobre carbón activado, bio-tratamiento, oxidación con ozono, así como los procesos de oxidación avanzada (POAs)<sup>18</sup>.

---

<sup>11</sup> Muellner M.G., Wagner E.D., Mccalla K., Richardson S.D., Woo Y-T., Plewa M.J., Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 645-651

<sup>12</sup> Matilainen A., Sillanpää M., Op. cit., p. 18

<sup>13</sup> Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A., Jefferson B., Treatment of disinfection by-product precursors. Environ. Technol. 32 (2011) 1-25.

<sup>14</sup> *Ibit.*, p. 19

<sup>15</sup> Reckhow D.A., Singer P.C., Malcolm R.L. Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1655–1664.

<sup>16</sup> Dickenson E.R.V., Scott Summers R., Croué J-P., Gallard H. Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 3226–3233.

<sup>17</sup> Rook J.J. Environ. Sci. Technol. 11 (1977) 478–482.

<sup>18</sup> Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A., Jefferson B. Op. cit., p. 19

Por lo tanto, los procesos de tratamiento para la producción de agua potable deben tener en cuenta ahora como nuevo enfoque, la degradación total de esta materia orgánica mediante tecnologías alternativas y costo- efectivas.

Uno de los campos con mayor potencial aplicativo a corto plazo para los POAs es la purificación de fuentes superficiales de agua para la producción de agua potable.

#### 1.2. Procesos de oxidación avanzada (POAs) aplicados en la degradación de MON

Los procesos de oxidación avanzada han llamado la atención recientemente debido principalmente, a su baja selectividad de ataque, característica que los habilita para el tratamiento de efluentes acuosos de composición compleja y variable, como las aguas superficiales.<sup>19,20,21,22</sup> Además presentan como principal característica la formación de radicales HO·, que son poderosas especies oxidantes. Esta característica es muy ventajosa en el tratamiento de sistemas altamente contaminados debido a la alta reactividad y muy corto tiempo de vida media de los radicales, por lo que cualquier exceso al final de la reacción resulta inofensivo para el ser humano, ya que reaccionan y/o se degradan rápidamente antes de llegar al consumidor final.

En los POAs existen diferentes formas de producir radicales hidroxilo; se puede escoger cuál de las tecnologías es más adecuada dependiendo de la matriz a tratar y de

---

<sup>19</sup> Matilainen A., Sillanpää M. Op. cit., p. 18

<sup>20</sup> Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A. Op. cit., p. 19

<sup>21</sup> Lamsal R., Walsh M.E. Gagnon G.A. Water Res. 45 (2011) 3263-3269.

<sup>22</sup> Sarathy S., Mohseni M. Water Res. 44 (2010) 4087–4096.

los objetivos del tratamiento. Existe una clasificación general de los procesos de oxidación avanzada (tabla 1).

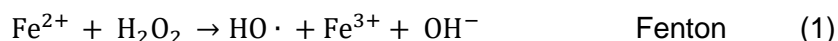
Tabla 1. Condiciones generales de los procesos de oxidación avanzada

| POAs   | Condiciones generales de operación  |
|--|---|
| <b>Oxidación Húmeda Catalítica (OAFH)</b>            | T = 120 – 160 °C.<br>P = 1 – 20 MPa.<br>Agente oxidante = O <sub>2</sub> , aire.<br>Especies catalíticas: Principalmente óxidos de Cu, Mn, Ce, Fe, Pt o Ru soportados. Preferiblemente en fase heterogénea.<br>Radiación: No es necesaria |
| <b>Fenton y Foto-Fenton</b>                          | T = ambiente – 70 °C<br>P = ambiente<br>Agente oxidante = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Especies catalíticas: Principalmente Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> o Cu <sup>2+</sup> en fase homogénea.<br>Radiación: Opcional, UV      |
| <b>Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)</b> | T = ambiente – 70 °C<br>P = ambiente.<br>Agente oxidante = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .<br>Especies catalíticas: Principalmente Fe <sup>3+</sup> o Cu <sup>2+</sup> en fase heterogénea.<br>Radiación: No es necesaria.                |
| <b>Fotocatálisis</b>                                 | T = Variable<br>P = ambiente.<br>Agente oxidante = H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> .<br>Especies catalíticas: Principalmente TiO <sub>2</sub> en fase heterogénea.<br>Radiación: UV, solar.  |
| <b>Métodos con O<sub>3</sub></b>                     | T = Variable.<br>P = ambiente.<br>Agente oxidante = O <sub>3</sub> , generado a partir de O <sub>2</sub> .<br>Radiación: opcional, UV. Combinación con fotocatalizadores es sinérgica.  |
| <b>Ultrasonido (US)</b>                              | T = Variable.<br>P = ambiente.<br>Agente oxidante = H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> .<br>Radiación: Ondas sonoras de alta frecuencia (> 16 kHz). Múltiples combinaciones con otros POAs.   |

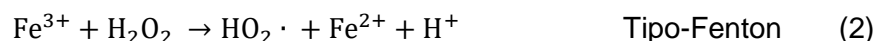
Fuente: Galeano L.A. Tesis doctoral en Reactividad y Tecnología Químicas. Departamento de Química inorgánica. Universidad de Salamanca (2011)<sup>23</sup>

<sup>23</sup> Galeano L.A. Tesis doctoral en Reactividad y Tecnología Químicas. Departamento de Química inorgánica. Universidad de Salamanca. (2011).

Entre los métodos más representativos de estos procesos están los basados en la reacción Fenton catalizada por  $\text{Fe}^{2+}$ , donde se generan los radicales hidroxilo por ruptura homolítica del peróxido de hidrogeno (enlace O-O) mediante la reacción 1.



La reacción también puede darse a partir de  $\text{Fe}^{3+}$  en donde procede la formación del radical hidro-peroxilo  $\text{HO}_2\cdot$  y el ion ferroso (Reacción 2).

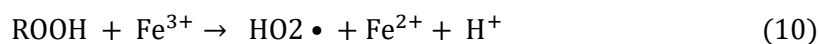
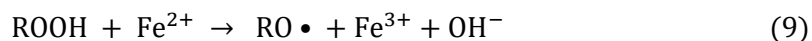


El radical hidroxilo tiene un alta reactividad sobre casi cualquier sustrato orgánico; el ataque se da sobre los enlaces C-H, dando lugar a la formación de radicales orgánico  $\text{R}\cdot$ , donde se extrae un átomo de hidrogeno u ocurre la adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos (Reacciones 3 y 4).



Para los procesos Fenton se ha demostrado que el oxígeno disuelto favorece la descomposición de los contaminantes, gracias a que reacciona rápidamente con los radicales orgánicos formados anteriormente según el mecanismo de Dorfman (Reacción 6), per-hidroxilo  $\text{HO}_2\cdot$  (reacción 7), oxi-radicales  $\text{RO}\cdot$  (reacción 9) o peroxi-radicales  $\text{ROO}\cdot$  (reacción 10) orgánicos, o en la propagación mediante ataque sobre otros sustratos (reacción 8). La reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  también comprende la generación de radicales hidroxilo mediante las reacciones 10 y 11.





Todas estas reacciones dependen del ciclo redox del hierro que se lleve a cabo entre sus estados de oxidación +2 y +3; por esto se debe tener en cuenta la concentración de cada especie que interviene en las reacciones para no alterar la formación de radicales hidroxilo o disminuir la eficiencia del peróxido de hidrogeno en la generación de los radicales de interés. En general, se deben determinar las condiciones óptimas de remoción para que la MON resulte total o parcialmente mineralizada hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , al menor consumo posible de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>24</sup>.

Recientemente se ha tratado de establecer el verdadero potencial de los POAs en la eliminación de MON presente en fuentes naturales de agua<sup>25, 26, 27</sup>. En su gran mayoría, se han investigado los procesos cuya 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 ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>28</sup>, basadas en  $\text{O}_3$  ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ )<sup>29,30</sup>, fotocátalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )<sup>31</sup> y el proceso

---

<sup>24</sup> Ibid., p.21

<sup>25</sup> Sciacca F., Rengifo-Herrera J.A., Wéthé J., Pulgarin C. Sol. Energy 85 (2011) 1399–1408.

<sup>26</sup> Fernández P., Blanco J., Sichel., Malato S. Catal. Today 101 (2005) 345–352.

<sup>27</sup> Rincón A-G., Pulgarín C. Catal. Today 124 (2007) 204–214.

<sup>28</sup> Bond T., Goslan E.H., Jefferson B., Roddick F., Fan L., Parsons S.A. Water Res. 43 (2009) 2615-2622.

<sup>29</sup> Mosteo R., Miguel N., Martín-Muniesa S., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. J. Hazard. Mater. 172 (2009) 661-666.

<sup>30</sup> Lanao M., Ormad M.P., Ibarz C., Miguel N., Ovelleiro J.L. Ozone-Sci. Eng. 30 (2008) 431-438.

<sup>31</sup> Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. Catal. Today 147 (2009) 1–59.



Fenton convencional (sales de Fe o Cu disueltas)<sup>32</sup>. Es decir, aunque la activación de la reacción Fenton en fase heterogénea ofrece claras ventajas sobre el proceso convencional, han sido muy escasos los reportes poniendo en evidencia el comportamiento de la PCFH en la eliminación de MON para la producción de agua potable<sup>33</sup>.

Según Matilainen *et al*<sup>34</sup>, el comportamiento de los POAs frente a la eliminación de MON cambia en función de las fracciones mayoritariamente presentes. En términos de eliminación de Carbono Orgánico Disuelto (COD), la eficiencia de los POAs se incrementa en el siguiente orden: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < Fenton convencional < foto-Fenton<sup>35,36</sup>. Sin embargo, estos autores subrayan que el comportamiento del método Fenton convencional se puede mejorar con la adición de agentes quelatantes<sup>37</sup>, lo cual permite suponer que la acomplejación 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, con el catalizador en otra fase podría contribuir sustancialmente, incrementando la eficiencia sobre este tipo de efluente real.

Son escasos los estudios llevados a cabo para establecer la distribución de especies y grupos funcionales que tiene lugar en los POAs durante 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 el seguimiento de la MON durante la aplicación de los POAs se ha hecho

---

<sup>32</sup> Goslan E., Gurses F., Banks J., Parsons S. Chemosphere 65 (2006) 1113-1119.

<sup>33</sup> Galeano L.A., Bravo P.F., Luna C.D., Vicente M.A., Gil A. Appl. Catal. B: Environ. 111-112 (2012) 527–535.

<sup>34</sup> Matilainen A., Sillanpää M. Op. cit., p. 18

<sup>35</sup> Ibit., p. 24

<sup>36</sup> Goslan E., Gurses F., Banks J., Parsons S. Op. cit., p. 23

<sup>37</sup> Lee C., Sedlak D.L. J. Mol. Catal. A-Chem. 311 (2009) 1–6.

principalmente mediante la determinación de parámetros sencillos de control de calidad del agua de consumo, como el color orgánico y la carga de carbono orgánico, bien sea expresada en términos del COT o de 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 sobre cómo evoluciona la aromaticidad de los sustratos, pero la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el medio puede interferir seriamente las determinaciones<sup>38,39</sup>, por lo que no es muy recomendable su adopción en el seguimiento de reacciones de Fenton, a menos de que se tenga en cuenta este efecto. 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 extraer es el cambio que experimenta la distribución de masas moleculares durante la transformación de los sustratos<sup>40</sup>. No obstante, considerando el alto costo 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 sea la disminución de las masas moleculares promedio.

---

<sup>38</sup> Goslan E., Gurses F., Banks J., Parsons S. Op. cit., p. 23

<sup>39</sup> Wang G-S., Hsieh S-T., Hong C-S. Water Res. 34 (2000) 3882–3887.

<sup>40</sup> Goslan E., Op. Cit., p. 23

### 1.3. Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH)

Como se dijo anteriormente, los afluentes naturales contienen una gran variedad de compuestos orgánicos de elevada estabilidad, y por ende muy refractarios (difíciles de oxidar). En este sentido, la aplicación de la peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH), utilizando un agente oxidante muy fuerte y de baja selectividad resulta muy atractiva para la producción de agua para consumo.

La PCFH es uno de los POAs que se basan en el proceso Fenton donde se emplea peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Esto supone una ventaja adicional, y es que su descomposición espontánea lleva a especies inocuas (agua y oxígeno) como subproductos y que su valor comercial no es muy elevado. Además, este proceso procede a condiciones suaves de presión y temperatura (ambientales) y proporciona una alta eficiencia<sup>41</sup>.

Estos procesos requieren de un catalizador apropiado que promueva la generación de radicales hidroxilo, disminuya los tiempos de residencia y permita el tratamiento de afluentes con cargas diluidas de tóxicos a bajo costo<sup>42</sup>. Para esto es fundamental también tener en cuenta los principales parámetros de operación de la PCFH: la carga del catalizador y la concentración inicial de MON (relación MON: Catalizador), la dosis de peróxido de hidrogeno y el pH de operación de la reacción, los cuales se han identificado en investigaciones previas<sup>43</sup>.

---

<sup>41</sup> Araña J., González O., Miranda M., Doña J.M., Herrera J., Pérez J., *Appl. Catal., B* 36 (2002) 113-124.

<sup>42</sup> Atwater J., Akse J., Mckinnis J., Thompson J., *Chemosphere* 34(1) (1997) 203

<sup>43</sup> Zhang H., Choi H.J., Canazo P., Huang C-P., *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1306–1312.

La presencia del sólido crea un ambiente iónico que favorece las reacciones heterolíticas. En el caso de sustancias como el fenol, la apertura de anillo puede producirse tanto por un mecanismo de radicales libres (ruptura homolítica) como de tipo iónico (heterolítico)<sup>44</sup>. De acuerdo al mecanismo descrito en el proceso Fenton, la PCFH se realiza del mismo modo, pero debido a que en la mayoría de catalizadores que se emplean en esta reacción el metal se encuentra en su mayor estado de oxidación posible, la etapa de iniciación del mecanismo se da por la reacción (2) y más tarde ocurre el ataque rápido y poco selectivo de los radicales libres sobre los sustratos orgánicos.



Existe un gran interés en obtener arcillas pilarizadas que contengan especies de hierro para su uso en la PCFH para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos provenientes de muchos procesos industriales. Entre estos contaminantes se destacan el fenol, fenoles sustituidos (clorofenol, nitrofenol) ácido oxálico, ácido acético, colorantes azoicos, pesticidas y herbicidas<sup>45,46,47</sup>.

Como materiales de partida se emplean principalmente bentonitas que se someten a procesos fisicoquímicos para potencializar sus propiedades, entre las cuales se encuentra la pilarización<sup>48,49,50,51</sup>; Dicho proceso consiste en introducir un polímero muy voluminoso en el espacio interlaminar de una esmectita por intercambio catiónico que por tratamiento

---

<sup>44</sup> Mullins C.S., Pecoraro V.L., *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 416-443.

<sup>45</sup> Catrinescu C., Teodosiu. C., Macoveanu. M., Miehe-brendle. J., *R. Le Dred, Water Res.* 37 (2003) 1154.

<sup>46</sup> Santos. A., Yustos. P., Quintanilla. A., Rodríguez. S., Garcia. F., *Appl. Catal.* B39 (2002) 97.

<sup>47</sup> Banat. F., Al-Bashir. B., Al-Asheh. S., Hayajneh. O., *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391.

<sup>48</sup> Odom I. E., *Phil Trans. R. Soc. London*, A311 (1984) 391-409.

<sup>49</sup> Souza P., Vieira A. C., *Revista Brasileira de Engenharia Quim.* (1988) 11, 35..

<sup>50</sup> Poncelet G. Schultz, A. *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. (Ed) (1986) 165.

<sup>51</sup> Suzuki K., Mori T., Kawase K., Sakamo H., Lida S., *Clays and Clay Miner.* 36(2) (1988) 147-152.

térmico da lugar a agregados del óxido respectivo llamados pilares, que logran estabilizar una porosidad fija y permanente de tamaño controlado en el material final<sup>52</sup>.

#### 1.4. Pilarización de arcillas con el sistema mixto Al/Fe

Como una clase relativamente nueva de sustratos microporosos, las arcillas pilarizadas muestran propiedades interesantes en adsorción y catálisis. Los campos de aplicación de estos sustratos son muy extensos por la posibilidad de intercalar muy variados metales en los pilares<sup>53</sup>. La introducción de pilares inorgánicos en las arcillas naturales aumenta su resistencia y estabilidad, incrementa la microporosidad y proporciona una mayor área superficial, así como accesibilidad a los sitios ácidos (sitios de Brønsted y Lewis)<sup>54,55</sup> y redox.

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilarizante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio iónico de los cationes originales de la arcilla ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) por los oligómeros generados (cationes organometálicos complejos o polihidroxidaciones de Al, Zr, Fe, Cu, Ce o Ti), que por calcinación se transforman en óxidos, formando pilares estables que separan las láminas e impiden su colapso. El aumento en el espaciado basal y la generación de una nueva estructura microporosa son las consecuencias directas del proceso, características

---

<sup>52</sup> Malla P. B., Komarneni S., *Clays and Clay Miner.* 38 (1990) 363.

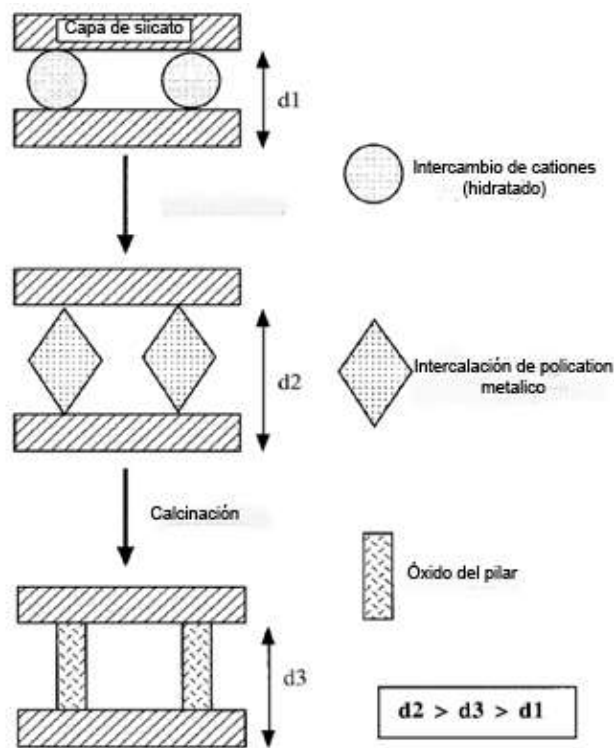
<sup>53</sup> Maes N., Vansant E.F. Study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Micropor. Mater.* 4 (1995) 43.

<sup>54</sup> Bergaoui. L. , Lambert, J.-F., Franck. R., Suquet. H., Robert. J.L.,. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 2229.

<sup>55</sup> Thomas M., Thomas W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlag, Weinheim (1997).

que a diferencia de los materiales naturales, se mantienen en rangos más amplios de temperatura<sup>56</sup>. El proceso de pilarización se esquematiza en la figura 1.

La intercalación de arcillas usando disoluciones que contienen dos o más cationes ha comenzado a ser ampliamente estudiada. El principal catión usado para este propósito es el  $Al^{3+}$ . La adición de pequeñas fracciones molares de un segundo catión se hace para mejorar la estabilidad térmica, así como las propiedades adsorbentes y/o catalíticas del producto final<sup>57</sup>. Los pilares mixtos se obtienen por hidrólisis simultánea de soluciones ácidas conteniendo dos o más cationes metálicos.



<sup>56</sup> Sterte J., Poncelet G., Preparation of Catalysts V, Stud Surf. Sci. Catal., 301 (1991).

<sup>57</sup> Galeano L.A., Vicente M.A., Gil A. Catal. Rev. Sci.-Eng., 56(03) (2014) 239 - 287.

Figura 1. Representación esquemática del proceso de pilarización<sup>58</sup>.

Como precursores de pilarización se han utilizado disoluciones intercalantes a base de aluminio, preparadas a partir de  $\text{AlCl}_3$  empleado. En estas disoluciones la especie de mayor proporción es el ión Keggin<sup>59,60</sup>. El polihidroxocación de Al (ión Keggin) posee una estructura simétrica, constituida por un átomo de Al central en coordinación tetraédrica, rodeado de 12 átomos de Al en coordinación octaédrica (Figura 2).

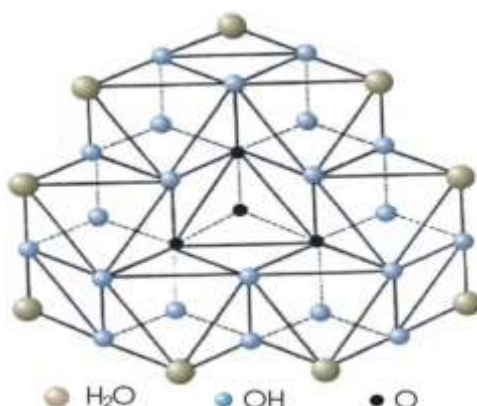


Figura 2. Estructura del polihidroxocación Keggin ( $\text{Al}_{13}$ )<sup>7+</sup>.

Arcillas pilarizadas que contienen  $\text{Fe}^{3+}$  en su estructura, generalmente sustituido isomórficamente dentro de los sitios del polihidroxocación de Keggin, son catalizadores altamente promisorios para ser usados en la reacción PCFH. En este tipo de sólidos, la eficiencia de especies activas  $\text{Fe}^{3+}$  incorporadas se mejora mediante la modificación del filosilicato inicial con disoluciones polihidroxocationicas de Al/Fe.

<sup>58</sup> Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A. Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (2007) 145-212.

<sup>59</sup> Pinnavaia T., Tzou M., Landau D., Raythatha R. J. Mol. Catal., 27 (1984) 195-212.

<sup>60</sup> Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. App. Cat. A: General, 334 (2008) 168-172.

### 1.5. Diseño de experimentos y análisis estadístico

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

El diseño experimental es utilizado ampliamente para mejorar el rendimiento de los procesos industriales, así como para el desarrollo de nuevos productos, obteniendo de esta manera un ahorro en tiempo y costos de operación. Aporta además un conocimiento profundo de los procesos, generando herramientas eficaces en el manejo de los mismos. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. Generalizando, podemos aplicar el diseño de experimentos para: (i) Determinar qué variables tienen mayor influencia en los valores de respuesta (ii) determinar el mejor valor de tales variables, que permitan obtener un valor lo más cercano posible al de respuesta deseado (iii) determinar el o los mejores valores de las variables independientes, con los cuales la variable respuesta tenga menor variabilidad<sup>61</sup>.

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

---

<sup>61</sup> Alejandra S. T., Hermosillo, México, Trabajo de grado (licenciado en matemáticas), Universidad de Sonora, división de ciencias exactas y naturales. Departamento de Matemáticas, (2004)



- El objetivo del experimento: Es necesario comprender totalmente el problema que se desea estudiar y tener claro el objetivo principal y los objetivos específicos.
- El número de factores a controlar: Es necesario investigar previamente cuál o cuáles factores presentan la mayor influencia sobre las respuestas.
- El número y magnitud de los niveles que se prueban en cada factor: La elección inapropiada de los niveles de los factores se traduce en la obtención óptima fuera de los niveles esperados.
- El costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

El objetivo del experimento: Se ha utilizado como un criterio general de clasificación de los diseños experimentales, de la siguiente manera (tabla 2):

Tabla 2. Tipos de diseño experimental<sup>62</sup>.

|   |  |
|---|--|
| Diseños para comparar dos o más tratamientos                                | Diseño completamente al azar               |
|   | Diseño de bloques completos al azar        |
| Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre la(s) respuesta(s) | Diseño en cuadrados latinos y grecolatinos |
|   | Diseños factoriales $2^k$                  |
|   | Diseños factoriales $3^k$                  |
| Diseños para determinar el punto óptimo de operación del proceso            | Diseños factoriales fraccionados $2^{k-p}$ |
|   | Diseños para modelos de primer orden:      |
|   | Diseños factoriales $2^k$ y $2^{k-p}$      |
|   | Diseño de Plakett — Burman                 |
|   | Diseño Simples                             |

<sup>62</sup> Ibid., p. 31

|                    |  |
|--------------------|--|
|                    | Diseños para estimar superficies de respuesta en modelos de segundo orden:<br><br>Diseño central compuesto o box wilson<br><br>Diseño Box — Behnken<br><br>Diseños factoriales $3^k$ y $3^{k-P}$ |
| Diseños de mezclas | Diseño de redes simples<br><br>Diseño simple con centroide<br><br>Diseño con restricciones<br><br>Diseño axial   |
| Diseños robustos   | Diseños ortogonales<br><br>Diseños con arreglos interno y externo.   |

Los resultados de las corridas del diseño de experimentos seleccionado se analizan estadísticamente para detectar las fuentes de variabilidad: el error o las variables de entrada o factores significativos que afectan en la variable de salida o de respuesta. Para analizar un diseño de experimentos una de las metodologías más usadas es la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR). El objetivo de la MSR es optimizar una o más variables de interés, lo cual se logra al determinar sus mejores condiciones de operabilidad. Para ello se utiliza un conjunto de técnicas estadísticas que nos permiten analizar y modelar la forma en que la variable de interés es influenciada por otras. Se pueden distinguir tres aspectos claves en esta metodología: diseño, modelo y técnicas de optimización. Se necesita, por lo tanto, conocer de diseño de experimentos para poder elegir el diseño más apropiado<sup>63</sup>.

---

<sup>63</sup> Siqueiros A. "Aplicación de la Metodología de Superficies de Respuestas para el Mejoramiento de la Calidad del Aceite de Soya". Tesis de pregrado. Universidad de Sonora - México (2004).

## 1.6. Optimización de los procesos de oxidación avanzada

En procesos tipo Fenton tanto en fase homogénea como heterogénea, muchas variables están involucradas y afectan la eficiencia global del proceso (pH, temperatura, concentración de oxidante y catalizador, etc). Por lo tanto, el proceso de optimización no es tan sencillo. Aunque muchos investigadores usualmente solo se centran en el enfoque de un solo factor a la vez, estudiando el efecto de cada parámetro experimental sobre el rendimiento mientras mantienen las demás condiciones constantes, este enfoque no tiene en cuenta efectos cruzados entre los factores considerados, lo que requiere mucho tiempo y lleva a resultados de optimización pobres. Cuando se investiga un sistema multifactor, es más apropiado emplear estrategias de optimización basadas en la estadística, con el menor número de experimentos posible<sup>64,65</sup>. El enfoque del diseño experimental implica el uso de herramientas estadísticas que permiten la variación simultánea de muchas variables (análisis multivariable)<sup>66</sup>.

El análisis multivariable es una importante herramienta para obtener modelos válidos y estadísticamente significativos de un fenómeno utilizando un mínimo de experimentos bien elegidos. Con un determinado número de ensayos se puede obtener información con respecto a la importancia de cada variable y el efecto de la interacción entre ellas sobre las respuestas de interés. Usando esta técnica es posible establecer las condiciones que ofrecerán la respuesta deseada<sup>67</sup>.

---

<sup>64</sup> Ramírez J.H., Costa C.A., Madeira L.M. *Catal. Today.*, 68 (2005) 107-108.

<sup>65</sup> Oliveira R., Almeida M.F., Santos L., Madeira L.M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 1266- 1276.

<sup>66</sup> Ramirez J.H., Lampinen M., Vicente M., Costa C., Madeira L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 284-294.

<sup>67</sup> Torrades F., Pérez M., Mansilla H., Peral J. *Chemosphere*, 53 (2003) 1211–1220.

## 1.7. Antecedentes

Muchos estudios han demostrado la alta eficiencia de la PCFH, en la degradación de contaminantes con un bajo consumo energético y condiciones suaves de presión y temperatura; también las velocidades de reacción son relativamente altas debido al uso de catalizadores, que se pueden reutilizar a condiciones apropiadas. Además de incrementar el rendimiento de las reacciones, estos materiales nano-estructurales pueden disminuir el uso de disolventes orgánicos, que generan un gran impacto ambiental<sup>68,69</sup>.

El trabajo de Galeano *et al.*<sup>70</sup> Se centró en la preparación de arcillas pilarizadas y la puesta a punto de las condiciones de relación de hidrólisis y relación atómica metálica óptimas para los sistemas Al/Fe, Al/Cu y Al/ (Fe + Cu) como catalizadores de la reacción PCFH.

Las arcillas modificadas con pilares mixtos Al/Fe presentan una alta estabilidad a la lixiviación química de Fe y alta eficiencia en la oxidación PCFH de materia orgánica. Además presentan una alta capacidad de adsorción debido a sus características estructurales (superficie específica y porosidad), y de hidrofiliidad de su superficie<sup>71,72,73</sup>. La adsorción del agua en las arcillas puede llegar a superar el 100% de su peso, facilitando que los contaminantes se adsorban y degraden en la superficie del catalizador.

---

<sup>68</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 16

<sup>69</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 23

<sup>70</sup> Galeano L., Gil A., Vicente M., *Appl Catal B-Environ.*, 100 (2010) 271–281.

<sup>71</sup> Tatibouët J.M., Guélou E., Fournier J., *Top. Catal.* 33 (2005) 225–232.

<sup>72</sup> Chirchi L., Ghorbel A., *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 271– 276.

<sup>73</sup> Belkhadem F., Clacens J.M., Bengueddach A., Figueras F., *Appl. Catal.* (2006) 188–193.

Tatibouët *et al*<sup>74</sup>. Determinaron que el pH óptimo de operación para la reacción de Fenton heterogénea con Al/Fe- PILCs es 3,7, en el cual, se obtiene la mayor eficiencia de eliminación de contaminantes orgánicos; también confirmaron que las principales especies oxidantes son radical hidroxilo (HO•) y el radical hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>•). Se evidencio igualmente que la reacción catalizada con Al/Fe-PILCs es mucho menos sensible al pH de trabajo que el proceso Fenton en fase homogéneo, por lo tanto, y considerando los altos costos que se obtendría al corregir el pH para esta aplicación (contaminantes muy diluidos), en el presente estudio la reacción PCFH se trabajara a pH natural, es decir, al pH normal del efluente.

Dado que la tecnología PCFH pueden operar a condiciones ambientales de temperatura y presión, el escalado de este proceso debe ser considerablemente más fácil que el de otros procesos. Hasta el momento se ha obtenido conocimiento específico sobre la naturaleza de las arcillas tipo Al/Fe- PILC, se han podido preparar en medio concentrado de hasta 0.6 mol/L para los metales bajo una relación de hidrólisis de 1,6<sup>75</sup>. Los materiales tuvieron un excelente desempeño catalítico en la eliminación de color verdadero presente en el agua cruda del río Pasto.

Se ha estudiado la eficiencia de la tecnología PCFH sobre agua dopada con naranja de metilo (NM), utilizando un catalizador tipo Al/Fe PILC, el cual ha sido modificado con disoluciones mixtas en medio concentrado, para poder ser aplicado a efluentes reales, se ha obtenido una alta degradación de NM, además se comprobó que la reacción fue eficiente

---

<sup>74</sup> Tatibouët J.M. Op. Cit., p. 35

<sup>75</sup> Galeano L.A., Bravo P.F., Luna C.D., Vicente M.A., Gil A. Appl. Catal. B: Environ. 111-112 (2012) 527–535.

a un pH cercano a la neutralidad, lo que supone una gran ventaja ante un potencial escalamiento de la PCFH<sup>76</sup>.

De acuerdo al análisis multivariable, hay muchas aplicaciones que se han reportado recientemente, orientadas al tratamiento de diversos efluentes. Por ejemplo, se trató el efluente de una planta de celulosa por fotocátalisis heterogénea<sup>77</sup>; se evaluó por un análisis mutivariante donde la dosis de peróxido de hidrógeno, pH, y carga de catalizador se variaron simultáneamente. El pH tiene un gran efecto en la degradación de compuestos orgánicos halogenados a valores por debajo de 5 y más de 10, mientras que la eliminación de carbono orgánico disuelto se mejora a un pH bajo, al final también se eliminó el color y los fenoles es su totalidad.

Otro estudio fue la reacción Fenton sobre aguas residuales industriales con aminas aromáticas<sup>78</sup>; se realizaron pruebas preliminares de laboratorio en los compuestos modelo, 2,4- y 3,4-Aminoxilenos en las aguas residuales industriales y se llevaron a un nivel de gran escala utilizando la metodología de diseño experimental para la simulación y la evaluación de los efectos de los dos factores críticos, peróxido de hidrógeno y concentraciones de iones ferrosos, La reacción de Fenton demostró ser un proceso de tratamiento eficaz bajo condiciones ácidas y podría ser una alternativa a la adsorción de carbón activado en Aminoxilenos.

Se realizó un análisis multivariable en el tratamiento de azo colorantes como el naranja II por Fenton heterogéneo<sup>79</sup>; se utilizó una metodología de diseño experimental para

---

<sup>76</sup> Galeano L.A., Op. Cit., p. 21

<sup>77</sup> Pérez M., Torrades F., Peral J., Lizama C., Bravo C., Casas S., Freer J., Mansilla H.D. Appl. Catal. B: Environ., 33 (2001) 89–96.

<sup>78</sup> Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M. Water Sci. Technol., 35 (1997) 223–230

<sup>79</sup> Ramirez J.H. Op. Cid. p. 30

optimizar la degradación de una solución naranja II (OII), un colorante azo no biodegradable, minimizando al mismo tiempo también la lixiviación de hierro en un proceso Fenton heterogéneo. El diseño experimental multivariado permitió el desarrollo de modelos cuadráticos empíricos para la degradación de colorante, eliminación de COT, y la lixiviación de hierro después de 1, 2, 3, y 4 h de reacción.

En el estudio de Azocarmin B por foto-Fenton heterogéneo<sup>80</sup>; se sintetizó una bentonita Hidroxi-hierro-aluminio con el método de intercambio iónico. La actividad catalítica fue probada bajo diferentes condiciones de reacción usando Azocarmín B como modelo de contaminantes bajo luz ultravioleta (UV). Las tres variables de funcionamiento, la concentración de colorante inicial, valor de pH inicial y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la eficiencia de decoloración y se optimizaron mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM) basado en el diseño de Box-Behnken.

Se investigó la degradación de la solución de colorante azo de AR 274 por oxidación con aire húmedo, se aplicó una matriz de diseño y superficie de respuesta central compuesto en el diseño de los experimentos para evaluar los efectos interactivos de las tres variables evaluadas<sup>81</sup>.

## 1.8. Marco legal

### 1.8.1. Normatividad Colombiana para la calidad de agua para consumo humano

Para poder evaluar el problema de salud pública se debe tener en cuenta la normatividad de control y vigilancia para la calidad de agua de consumo humano. Los

---

<sup>80</sup> Xu T., Liu Y., Ge F., Liu L., Ouyang Y. Appl. Surf. Sci., 280 (2013) 926– 932.

<sup>81</sup> Demirel M., Kayan B. Int. J. Ind. Chem., 3 (2012) Art. 24.

responsables de implementar esta norma son los Ministerios de la Protección Social y de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Aquí se define Las características físicas, químicas y microbiológicas, que puedan afectar directa o indirectamente la salud humana, así como los criterios y valores máximos aceptables que debe cumplir el agua para el consumo humano<sup>82</sup>.

La norma técnica colombiana NTC 813 establece los requisitos químicos, físicos y microbiológicos que debe cumplir el agua potable para consumo humano.

El agua potable deberá cumplir con los requisitos físicos indicados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros físicos de calidad para agua potable.

| <b>PARÁMETRO</b>         | <b>VALOR PERMITIDO</b> |
|--------------------------|------------------------|
| Olor y sabor             | Aceptables             |
| Color aparente (UPC)     | 15,0                   |
| Alcalinidad total (mg/L) | 200,0                  |
| Turbiedad (UNT)          | 2,0                    |
| pH                       | 6,5 - 8,5              |

Las características químicas del agua para consumo humano en relación con los elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos que tienen implicaciones sobre la salud humana se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros químicos de calidad con implicaciones sobre la salud humana<sup>83</sup>

| <b>Parámetro</b>       | <b>Expresión</b> | <b>Valor máximo aceptable (mg/L)</b> |
|------------------------|------------------|--------------------------------------|
| Carbono Orgánico Total | COT              | 5,0                                  |

<sup>82</sup> Ministerio de la Protección Social. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Resolución Número 2115 de junio 22 de 2007. p.1-32.

<sup>83</sup> Ibid., p. 38



|                                       |                              |      |
|---------------------------------------|------------------------------|------|
| Nitritos                              | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 0,1  |
| Nitratos                              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 10   |
| Fluoruros                             | F <sup>-</sup>               | 1,0  |
| Solidos totales                       | -                            | 200  |
| Trihalometanos (THMs) totales         | -                            | 0,2  |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos | -                            | 0,01 |

En Colombia son pocos los estudios de estos agentes contaminantes, y que en el Decreto 1575, resolución 2115/2007, capítulo II artículo 5 (para agua potable) se establece un valor máximo de 0,2 ppm para THM's<sup>83</sup>.

La creciente preocupación por los riesgos de salud derivados de la exposición a trihalometanos (THMs), ha conllevado a que las entidades como la OMS (Organización Mundial de la Salud), la U.S.EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.U.U), la Unión Europea, y el Ministerio de la Protección Social y de Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial en Colombia reglamenten los niveles máximos permisibles de subproductos de cloración en el agua de consumo humano.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), fija en 2004, unos valores guía para algunos subproductos, que se indican a continuación:

Tabla 5. Valores permitidos para los subproductos de desinfección<sup>81, 84, 85</sup>.

| <b>SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN</b> | <b>Valor permitido (mg/L)</b> |
|-------------------------------------|-------------------------------|
|-------------------------------------|-------------------------------|

<sup>84</sup> World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, 4th ed; World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2008.

<sup>85</sup> U.S.EPA, National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by-products; Fed.Reg. 1998; 62 (212) 59388 (notice of data availability; Proposed rule).

---

|  |      |
|--|------|
| Cloroformo                               | 0,2  |
| Bromodiclorometano                       | 0,06 |
| Dibromoclorometano                       | 0,1  |
| Bromoformo                               | 0,1  |
| Ácido Dicloroacético                     | 0,05 |
| Bromato                                  | 0,01 |
| Clorito                                  | 0,7  |
| Hidrato de Cloral (tricloroacetaldehído) | 0,01 |
| Dicloroacetoniitrilo                     | 0,02 |
| Dibromoacetoniitrilo                     | 0,07 |
| 2,4,6-Triclorofenol                      | 0,2  |
| Formaldehído                             | 0,9  |

---

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH activada con un catalizador Al/Fe-PILC: (i) dosis de peróxido, (ii) carga de catalizador y (iii) color inicial del afluente, sobre la eliminación de MON en aguas superficiales de los ríos Pasto y Piedras.

## 2.2. Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar el catalizador Al/Fe-PILC en medio concentrado para todos los ensayos catalíticos.
- Establecer los valores óptimos de los parámetros: (i) dosis de peróxido de hidrógeno (ii) carga de catalizador y (iii) color verdadero inicial del afluente, en función de la eliminación de color en la reacción PCFH asistida por el catalizador Al/Fe-PILC anteriormente obtenido.
- Evaluar a escala de 100 L la tecnología PCFH en el tratamiento de aguas superficiales de los ríos Pasto y Piedras, empleando para ellos los valores óptimos de los principales parámetros de operación anteriormente establecidos.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC

##### 3.1.1. Preparación de catalizador a escala laboratorio.

Para la preparación del catalizador se empleó una bentonita colombiana natural proveniente del Valle del Cauca (BV) en su forma cálcica (BVC), se le realizó un proceso de purificación con el fin de eliminar partículas contaminantes. Para este propósito la bentonita se suspendió en agua destilada en una relación 50 g de arcilla/L de agua, en recipientes plásticos. A cada recipiente se le adicionaron 3 gotas de polifosfato de sodio al 5,0 % p/v. La suspensión se sometió a agitación vigorosa durante 14 horas y seguidamente se dejó en reposo por 8 horas. Transcurrido este tiempo, se extrajeron por sifón los 10 cm superiores de la suspensión. Para la floculación de las fracciones extraídas se adicionaron gotas de HCl 2 mol/L; finalmente, se reunieron las suspensiones concentradas y se llevaron a sequedad a 60 °C.

La purificación previa del aluminosilicato de partida se realizó solo para la preparación del catalizador Al/Fe- PILC a escala de laboratorio. Para la intercalación de la bentonita purificada (extraída como se explicó antes) se preparó una disolución mixta Al/Fe concentrada de acuerdo al método reportado por Galeano *et al*<sup>86</sup>; se tomaron 76,45 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ , *Sigma Aldrich*), 4,51 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,5\%$  *Mallinckrodt*) y 92,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y se sometió a reflujo la mezcla por 1 h a 70 °C bajo agitación constante. Posteriormente se hidrolizo mediante adición lenta de 664 mL una disolución de NaOH 1,2 mol/L. Las condiciones de preparación se pueden resumir así: Relación atómica molar de

---

<sup>86</sup> Galeano L.A., Bravo P.F., Luna C.D., Vicente M.A., Gil A., *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 527–535.

hierro (RAM) = 5,0 %; Relación de hidrólisis (RH) = 1,6; Concentración total de metales (CTM) = 0,6 mol/L.

La intercalación de la bentonita se llevó a cabo empleando etanol grado técnico como medio de suspensión en una concentración de 50 g arcilla/ 50 mL de etanol, mediante la adición gota a gota de la disolución oligomérica mixta para proveer 20 meq  $M^{3+}$  / g de arcilla. El lavado del catalizador se hizo por simple agitación seguida de centrifugación con agua destilada, durante cuatro ciclos consecutivos. La preparación del catalizador se llevó a cabo tanto para ensayos de laboratorio (Al/Fe- PILC-L) como para ensayos a escala de 100 L (Al/Fe- PILC- P), con la diferencia que en la preparación a mayor escala se emplearon reactivos grado comercial y se partió de la arcilla totalmente cruda en su forma cálcica. (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ≥95%, *Panreac*; FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ≥97%, *Panreac*; NaOH ≥98%, *Panreac*)

### 3.1.2. Preparación de catalizador a escala piloto.

Para poder efectuar los ensayos catalíticos a escala 100 L fue necesario preparar la Al/Fe- PILC a escala piloto de 3,8 Kg. Este procedimiento se llevó a cabo en un reactor instalado en la planta Centenario de EMPOPASTO S.A. E.S.P. Para ello, inicialmente se preparó la solución intercalante siguiendo la misma metodología antes descrita también en la literatura<sup>87,88</sup>. En la intercalación se utilizó una concentración de suspensión del 50 % p/v de la arcilla en su forma cálcica (totalmente cruda, sin extracción) en etanol grado técnico (≥50 %, *chemi*), dejando la arcilla de partida en un proceso de hinchamiento por 24 horas

---

<sup>87</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 16

<sup>88</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 21

en un reactor (figura 3) de 250 L de capacidad, aprovisionado con agitación neumática (burbujeo de aire) a temperatura ambiente ( $13,9\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



Figura 3. Reactor para la preparación del catalizador escala piloto.

A continuación se adicionó lentamente la disolución intercalante en cantidad suficiente para proveer  $20\text{ meq M}^{3+}/\text{g}$  arcilla ( $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ). La mezcla se dejó en envejecimiento por 2 días adicionales, bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación. Posteriormente se retiró la arcilla del reactor y se recuperó por sedimentación y sifón. La arcilla recuperada se sometió a una serie de lavados sucesivos con agua destilada en membrana de diálisis para eliminar el exceso de iones cloruro presentes en la suspensión. A continuación, se realizó la formación de extrusados cilíndricos (anexo 5); Para la preparación de estos se realizó una mezcla de Al/Fe PILC y aglomerante, en este caso se utilizó BVC cruda; la relación de la mezcla fue 90/10 (Al/Fe-intercalada/aglomerante) y se agregó la cantidad de agua adecuada que le proporcionó una plasticidad apropiada para la extrusión del material. Se mezcló bien y con la ayuda de una extrusora manual se formó extrusados cilíndricos con diámetro de 10 mm y 10 mm de longitud. Estos se secaron a  $60^{\circ}\text{C}$  y se calcinaron por 2 horas a  $500^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2. Caracterización fisicoquímica del catalizador Al/Fe PILC.

#### 3.2.1. Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)<sup>89</sup>.

El análisis químico elemental permitió hacer un seguimiento al contenido de aluminio y hierro tanto en las arcillas de partida como en las modificadas, para lo cual se realizó una digestión previa con ácido fluorhídrico y finalmente se determinó la concentración de estos metales en un espectrómetro EAA Perkin Elmer 2380r de la Universidad de Nariño. Las curvas de calibración para la cuantificación de Fe y Al se muestran en el Anexo 1.

#### 3.2.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los materiales.

La CIC se determinó mediante intercambio con acetato de amonio para producir la forma  $(\text{NH}_4)^+$  - Arcilla, y el  $(\text{NH}_4)^+$  intercambiado se cuantificó mediante análisis micro-Kjeldahl del amoniaco liberado<sup>90</sup>.

#### 3.2.3. Análisis elemental completo mediante Fluorescencia de rayos X (FRX).

Con el fin de conocer la composición elemental completa de los materiales sólidos más importantes se contrató el análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) en la Universidad Industrial de Santander. Este análisis semi-cuantitativo se llevó a cabo empleando curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos - X de longitud de onda dispersiva de 4 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Tipo de detector: centelleo

---

<sup>89</sup> Bravo P. F. Op. Cit., p. 18

<sup>90</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 16

(elementos pesados) y flujo (elementos livianos); fuente de rayos-X; tubo de Rodio (Rh); goniómetro de alta precisión para ángulos  $\Theta$  y  $2\Theta$ .

#### 3.2.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX).

Estos análisis fueron contratados con el laboratorio de DRX de la Universidad Industrial de Santander. Para la medición de los difractogramas de las muestras en polvo, primero se maceraron en un mortero de ágata y se pasaron por un tamiz 450 ( $\Phi \leq 38 \mu\text{m}$ ). Para las muestras medidas en modo placa orientada, el espécimen de cada muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal; la suspensión acuosa de cada muestra se puso en un vaso de precipitados con ultrasonido por 15 minutos. La solución se depositó sobre un portaobjeto de vidrio, dejándolo hasta sequedad al aire libre. El análisis, se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, bajo las siguientes condiciones: voltaje 40(kV), corriente 30(mA), tipo de barrido a pasos, tiempo de muestreo 0.4 segundos.

#### 3.3. Preparación de las muestras de agua superficial y agua dopada de partida para los tratamientos PCFH.

##### 3.3.1. Preparación de muestra de agua dopada con ácidos húmicos y fúlvicos.

Como primera aproximación se preparó un patrón de ácidos húmicos y fúlvicos con una concentración aproximada de 1.000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  a partir de un mineral de tipo leonardita mediante la disolución de la cantidad necesaria para alcanzar dicha concentración en agua destilada y tomando la fracción soluble a pH 7,0, separando dicha fracción por filtración a través de una membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . A partir de esta disolución patrón se realizaron las diluciones pertinentes hasta obtener concentraciones de DQO equivalentes a 40, 70 y 100



mg O<sub>2</sub>/L; estos valores se escogieron teniendo en cuenta los reportes históricos suministrados por EMPOPASTO para el agua cruda del río Pasto, y que las muestras de agua natural pueden presentar valores de DQO variables dentro de este intervalo<sup>91</sup>. Por tal razón se tomó un valor mínimo, un valor alto y un valor medio para este factor en el diseño experimental; finalmente se midió la DQO inicial, el color verdadero y la absorbancia en el UV a 254 nm a cada disolución, (UV<sub>254</sub>) antes de comenzar los ensayos catalíticos.

### 3.3.2. Muestras de agua cruda para los ensayos catalíticos de eliminación de MON.

Dado que el seguimiento de la DQO como parámetro de respuesta sobre el agua dopada con ácidos húmicos y fúlvicos no presentó una adecuada reproducibilidad, muy posiblemente debido a que las bajas concentraciones de DQO que caracterizan las aguas superficiales en muchos casos están por debajo del límite de cuantificación de la técnica estándar, fue necesario cambiar el parámetro para el seguimiento de la concentración de MON de la DQO al color verdadero parámetro que se obtuvo resultados reproducibles en un trabajo previo<sup>92</sup>.

Al trabajar con soluciones dopadas con ácidos húmicos y fúlvicos, se obtuvo resultados no reproducibles debido a su extrema sensibilidad frente a cambios incluso pequeños en el pH de las soluciones. Se optó entonces por realizar un muestreo puntual del agua cruda del río Pasto y desarrollar el diseño experimental sustituyendo las concentraciones del factor concentración inicial de MON en términos de DQO por su color verdadero. Para esto se muestreo un volumen total de 20 L de agua superficial cruda del

---

<sup>91</sup> Ibid. p. 38

<sup>92</sup> Galeano L.A., Bravo P.F., Luna C.D., Vicente M.A., Gil A. Appl. Catal. B: Environ. 111-112 (2012) 527–535.

río Pasto, en la planta de tratamiento Centenario de EMPOPASTO S.A. – ESP. Una vez tomada la muestra fue transportada al laboratorio y almacenada a 4 °C durante todo su uso. Para los dos ensayos a escala 100 L, se realizó un muestreo puntual: el primero de agua superficial del río Pasto tal como llega a la planta de tratamiento Centenario (mayo/ 2014) y el segundo de agua superficial del río Piedras, que se tomó en el punto de abastecimiento del corregimiento Cruz de Amarillo.

### 3.4. Ensayos catalíticos

#### 3.4.1. Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala de laboratorio.

Se colocaron 400 mL de la muestra de agua a tratar en un reactor semi-batch de vidrio Pyrex® aprovisionado con agitación magnética y burbujeo continuo de aire, se dejó estabilizar por 15 minutos a temperatura ambiente (Figura 4). Se suspendió el catalizador en polvo en la cantidad deseada, dejando 15 minutos de contacto entre éste y la disolución bajo agitación magnética (300 rpm). Finalizado este periodo de acondicionamiento, se adicionó el 50 % de la dosis total de peróxido de hidrógeno seleccionada (disuelta en volumen total de 12,5 mL) y se inició la adición del restante 50 % a velocidad constante durante 1 h total de reacción (12,5 mL, para 25 mL totales de una disolución de peróxido de hidrógeno recién preparada, en una concentración previamente establecida para satisfacer la carga estequiométrica deseada). Para el seguimiento de los parámetros fisicoquímicos de la solución se tomaron muestras de 5,0 mL a los 0, 15, 30, 45 y 60 minutos de reacción, además de a la muestra inicial justo antes del tiempo de equilibrio, se micro-filtraron (membrana millipore 0,45 µm) y reservaron para la determinación de los parámetros de respuesta. Al final de cada ensayo se filtró el efluente de reacción y se midió la concentración de Fe disuelto por EAA.



Figura 4. Reactor semi-batch a escala laboratorio.

### 3.4.2. Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala semi-batch/piloto (100 L).

En este caso se operó de manera idéntica al ítem anterior, solo modificando las proporciones de afluente, catalizador y reactivos. En estos ensayos se operó a pH natural de cada fuente de abastecimiento. La dosis de peróxido empleada se calculó a partir del modelo matemático derivado de la optimización efectuada en base a los ensayos a escala de laboratorio con la respuesta color verdadero, sustituyendo el color verdadero inicial de cada muestra real (Río Pasto y Río Piedras), y con peróxido de hidrógeno comercial ( $\geq 50\%$ , *chem*). En estos ensayos se hizo el seguimiento de los mismos parámetros fisicoquímicos del numeral anterior, pero hasta 4 h totales, tomando muestras a 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos de reacción para el seguimiento de los parámetros de respuesta. Se midió la concentración de Fe disuelto al final por EAA, para medir indirectamente la estabilidad del catalizador.



Figura 5. Montaje empleado para la evaluación del tratamiento PCFH sobre agua cruda del río Pasto (izquierda) y del río Piedras (derecha) a escala de 100 L.

### 3.5. Diseño experimental de los ensayos en la eliminación catalítica de MON a escala de laboratorio.

Se empleó un diseño experimental central compuesto tipo estrella  $2^2$  (box Wilson), Los factores que se evaluaron fueron: dosis de peróxido de hidrógeno ( $[H_2O_2]$ ), carga de catalizador ( $[CAT]$ ), color verdadero inicial ( $[color]$ ), en tres niveles cada uno; los niveles del color verdadero se escogieron a partir del valor de la muestra inicial tomada en la planta de centenario (60 UPC), para los niveles de peróxido de hidrogeno se tuvo en cuenta los valores estequiométricos a partir del color verdadero. Los factores y niveles se indican en la siguiente tabla:

Tabla 6. Condiciones del diseño experimental a escala laboratorio.

| Factor              | Nivel bajo <sub>1</sub> | Nivel medio <sub>2</sub> | Nivel alto <sub>3</sub> |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $[H_2O_2]$ (mmol/L) | 19,01                   | 38,19                    | 57,28                   |
| $[CAT]$ (g/L)       | 0,50                    | 2,75                     | 5,0                     |
| $[COLOR]$ (UPC)     | 20                      | 40                       | 60                      |

(1) Equivalente a 50 % estequiométrico del nivel bajo de color verdadero inicial (20 UPC).

(2) Equivalente a 100 % estequiométrico del nivel bajo de color verdadero inicial (40 UPC)

(3) Equivalente a 150 % estequiométrico del nivel bajo de color verdadero inicial (60 UPC)

Los parámetros de respuesta del diseño experimental fueron: Color verdadero<sup>93</sup>, Absorbancia en el  $UV_{254}$ ,  $[H_2O_2]$  remanente ( $[H_2O_2]_{rem.}$ ) y carbono orgánico total (COT)

<sup>93</sup> APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>th</sup>. ed., American Public Health Association, Washington, DC, 5220D, 2120C (2005).

(tiempo inicial y final de reacción). Además se realizaron dos blancos por duplicado cada uno; un blanco de solo catalizador sin adición de peróxido y el otro con solo adición de agente oxidante, sin adición de catalizador. El orden de corrida de los ensayos catalíticos fue previamente aleatorizado con el fin de evitar sesgos. Por último, se llevaron a cabo los dos ensayos a escala semi-batch/piloto de 100 L, uno sobre cada agua superficial (Río Pasto y Río Piedras), empleando las condiciones óptimas calculadas para los respectivos valores de color verdadero de entrada de cada afluente, con el modelo matemático correspondiente, obtenido en los ensayos a escala de laboratorio.

Tabla 7. Diseño experimental.

| <b>Ensayo</b> | <b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (mol/L)</b> | <b>[CAT]g/L)</b> | <b>COLOR (UPC)</b> |
|---------------|---|------------------|--------------------|
| N1            | 0,01909                                     | 0,5              | 20                 |
| N2            | 0,05728                                     | 0,5              | 20                 |
| N3            | 0,01909                                     | 5,0              | 20                 |
| N4            | 0,05728                                     | 5,0              | 20                 |
| N5            | 0,01909                                     | 0,5              | 60                 |
| N6            | 0,05728                                     | 0,5              | 60                 |
| N7            | 0,01909                                     | 5,0              | 60                 |
| N8            | 0,05728                                     | 5,0              | 60                 |
| N9            | 0,01909                                     | 0,5              | 20                 |
| N10           | 0,05728                                     | 0,5              | 20                 |
| N11           | 0,01909                                     | 5,0              | 20                 |
| N12           | 0,05728                                     | 5,0              | 20                 |
| N13           | 0,01909                                     | 0,5              | 60                 |
| N14           | 0,05728                                     | 0,5              | 60                 |
| N15           | 0,01909                                     | 5,0              | 60                 |
| N16           | 0,05728                                     | 5,0              | 60                 |
| N17           | 0,01909                                     | 2,75             | 40                 |
| N18           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |
| N19           | 0,03819                                     | 0,5              | 40                 |
| N20           | 0,03819                                     | 5,0              | 40                 |
| N21           | 0,03819                                     | 2,75             | 20                 |
| N22           | 0,03819                                     | 2,75             | 60                 |
| N23           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |
| N24           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |
| N25           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |
| N26           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |
| N27           | 0,03819                                     | 2,75             | 40                 |

### 3.6. Evaluación de los parámetros de respuesta en los ensayos a escala de laboratorio.

Como se explicó anteriormente la propuesta original preveía hacer seguimiento a la concentración de MON mediante la DQO. El método se puso a punto para un rango de bajas concentraciones (20 -100 mg/L) (anexo 2), pero no ofreció resultados reproducibles, por lo que fue necesario cambiarlo por otro método más sensible y este fue el color verdadero.

#### 3.6.1. Determinación de Color Verdadero (CV)

Este método es aplicable a muestras de agua cruda y tratada que posean tonos amarillos debido a la presencia de material contaminante y es ampliamente utilizado como parámetro de aguas superficiales y tratadas. Para esta determinación se prepararon patrones de platino – cobalto de 0, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 unidades de platino-cobalto (UPC) a partir de una disolución estándar de platino – cobalto de 500 UPC. La lectura de absorbancia se hizo a 455 nm. Previo a la lectura de absorbancia de las muestras (patrones y muestras de agua a analizar), estas fueron micro-filtradas en membrana Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ <sup>94</sup>. La curva de calibración y límites de detección y cuantificación para el color se muestran en el Anexo 3.

#### 3.6.2. Determinación de la absorbancia a 254 nm ( $UV_{254}$ ).

Se determinó de acuerdo al método 5910-B del Standar Methods<sup>87</sup>. Los constituyentes orgánicos en una muestra absorben luz UV en proporción a su

---

<sup>94</sup> Ibid. p. 50

concentración. Las muestras son filtradas para minimizar la variación en la absorción UV causada por partículas. La absorción UV se mide a 254 nm, aunque se debe tener en cuenta que el peróxido de hidrógeno también absorbe a la misma longitud de onda.

### 3.6.3. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

La concentración de COT se contrató como servicio especializado externo en el laboratorio instrumental de la Universidad del Quindío. Este análisis proporciona información más precisa sobre la selectividad del proceso en la mineralización completa de la MON hacia dióxido de carbono. Se realizaron 34 determinaciones en los ensayos catalíticos a nivel de laboratorio, 3 análisis por cada concentración de color verdadero inicial (20, 40 y 60 UPC), 1 análisis al final de cada ensayo catalítico (27 test catalíticos) y cuatro análisis de blancos (blanco catalizador Al/Fe–PILC por duplicado y blanco de agente oxidante por duplicado). Para los ensayos a escala de 100 L se realizó un análisis al inicio de cada test catalítico, uno a las dos horas de reacción y dos al final de cada test catalítico (Río Pasto y Río Piedras).

### 3.6.4. Determinación de peróxido remanente

Inicialmente se propuso el seguimiento de este parámetro de respuesta mediante un método espectrofotométrico publicado, por reacción con metavanadato de amonio (Anexo 4). Dado que el rango lineal de concentraciones estaba por debajo de nuestros valores experimentales, fue necesario cambiarlo por un método de yodometría.

La determinación del peróxido remanente de cada una de las muestras en el seguimiento de los test catalíticos se hizo espectrofotométricamente por yodometría. Se midió la absorbancia de la solución amarilla formada por la reacción entre el peróxido

remanente en el medio y el yoduro de potasio. Para ello se tomaron 600  $\mu\text{L}$  de muestra, se agregaron 50  $\mu\text{L}$  de molibdato de amonio 10 mmol/L -que actúa como catalizador y estabilizador de la reacción- y 1350  $\mu\text{L}$  de yoduro de potasio 100 mmol/L. La solución resultante se dejó reposar por 10 minutos aproximadamente para desarrollar el color; por último, se midió la absorbancia a 350 nm en un espectrofotómetro PHARO 300. La curva de calibración, los límites de detección y cuantificación se muestra en el Anexo 4. La totalidad de cálculos, ensayos y determinaciones relacionados con la eliminación de MON se muestran en el Anexo 6.



## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados

La capacidad de intercambio catiónico, el porcentaje de carga compensada (CIC; % CC) y la incorporación del Al y Fe en la arcilla (EAA) se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de arcilla cruda y pilarizada en las dos escalas.

| MUESTRA     | CIC (meq/100 g) | % CC | % Al (p/p) | % Fe (p/p) |
|-------------|-----------------|------|------------|------------|
| BVC         | 89              | --   | 11,3       | 7,8        |
| BVC-R       | 64              | --   | 9,4        | 7,12       |
| Al/Fe-BVC-L | 33              | 48   | 13,6       | 8,67       |
| Al/Fe-BVC-P | 38              | 41   | 11,4       | 8,02       |

De acuerdo a la CIC de la arcilla cruda y del material pilarizado tanto a escala de laboratorio como a escala piloto, se puede observar una disminución hasta 33 y 38 meq de  $(\text{NH}_4)^+$ /100 g de arcilla, respectivamente, con respecto al material de partida (64 meq de  $(\text{NH}_4)^+$ /100 g de arcilla). Esta diferencia se puede atribuir a la intercalación y estabilización de oligocátiones de elevada carga<sup>95</sup>, que resultó un poco más eficiente en la preparación a escala de laboratorio (Al/Fe- BVC-L) que en la preparación a escala piloto (Al/Fe-BVC-P), seguramente debido a las restricciones impuestas en la preparación en grande, como por ejemplo el hecho de llevar a cabo la agitación por medio neumático y no magnético, lo que no aseguró la suficiente homogeneidad de la suspensión durante la intercalación.

En cuanto a los contenidos de aluminio y hierro se observa un incremento en el porcentaje de estos dos metales en la arcilla modificada con Al/Fe por intercalación/pilarización en comparación con los valores de arcilla cruda, lo que demuestra la inserción de especies de los dos metales presentes en la disolución intercalante en las

<sup>95</sup> Galeano L.A. Op. Cit., p. 35

dos preparaciones, aunque una vez más en menor extensión para la preparación a escala piloto. No obstante, es importante tener en cuenta en el análisis, tanto de la compensación de carga como de la inserción de Fe, que el hecho de preparar el material Al/Fe-BVC-P a partir de la arcilla totalmente cruda lleva a que se presenten más impurezas, y que por tanto la CIC de partida sea inferior, así como también que los metales constituyentes del mismo se encuentren más diluidos. Por lo tanto, esto sugiere que probablemente no hubo tanta diferencia entre las dos escalas en cuanto a compensación de carga e inserción de Al y Fe.

A partir de los patrones DRX de la arcilla refinada de partida (BVC-R) en comparación con los de las arcillas pilarizadas a las dos escalas: escala laboratorio (Al/Fe-BVC-L) y escala piloto (Al/Fe-BVC-P) (Figura 6), se puede observar un claro desplazamiento de la señal ( $d_{001}$ ), característica de los minerales tipo esmectita, hacia un menor ángulo  $2\theta$ , tanto en el aluminosilicato modificado a escala laboratorio como en el preparado a escala piloto, claro indicativo de un incremento en el espaciado basal del aluminosilicato por efecto de la inserción de especies oligoméricas de los metales adicionados. El espaciado basal de la arcilla refinada se elevó desde 1,55 nm hasta 1,67 nm en la arcilla modificada a escala de laboratorio, mientras que en el catalizador a escala piloto se observó un leve incremento adicional en el espaciado basal hasta 1,75 nm. La homogeneidad en la distribución de tamaño y localización espacial de los pilares, que se puede estimar indirectamente con el ancho de la señal  $d_{001}$  a la altura media aparentemente es un poco mejor para el material modificado a escala piloto. La arcilla intercalada a escala de laboratorio presentó un ancho a altura media del pico  $d_{001}$  (AAMP) de  $1,26^\circ 2\theta$ , mientras fue de  $1,01^\circ 2\theta$  para la arcilla intercalada a escala piloto. Sin embargo, el patrón de difracción del material Al/Fe-BVC-P presenta un mayor ruido de fondo en la señal, lo que se puede deber a que en este caso no se hizo una refinación previa del aluminosilicato,

esto es, al partir del mineral totalmente crudo, había una gran heterogeneidad en el tamaño de partícula promedio de la fase esmectita allí presente, pero también una mayor contenido de impurezas, como por ejemplo el cuarzo.

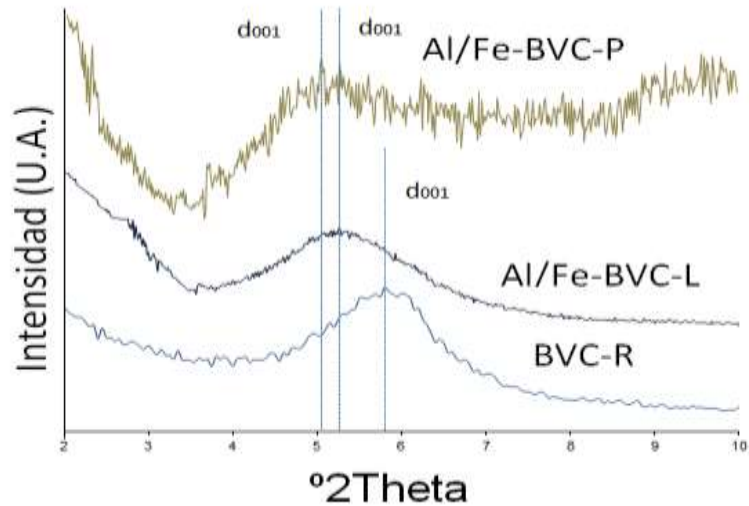


Figura 6. DRX en polvo arcilla refinada, catalizador escala laboratorio (Al/Fe-PILC-L) y catalizador escala piloto (Al/Fe-PILC-P).

Es de resaltar, que pese a que la modificación de los materiales en ambos casos se hizo a partir de precursores metálicos y suspensiones concentradas de la arcilla, la señal del espaciado basal permanece bastante clara en los sólidos y al parecer no hay efecto significativo de delaminación del material por trabajar bajo tales condiciones. Esto es un resultado muy importante en el propósito de desarrollar una metodología eficiente y reproducible de preparación de este catalizador activo a escala para aplicaciones reales.

Tabla 9. Análisis de áreas superficiales (BET)

| Muestra                              | $S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{\mu p}$ ( $m^2/g$ ) | $S_{ext}$ ( $m^2/g$ ) | $V_{\mu p}$ ( $m^3/g$ ) | $V_{tp}$ ( $m^3/g$ ) |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| BVC                                  | 77                       | ND <sup>(*)</sup>       | ND                    | ND                      | 18                   |
| Al/Fe- BVC-P                         | 151                      | 129                     | 22                    | 0,07                    | 35                   |
| Al/Fe-<br>extrusados <sup>(**)</sup> | 78                       | 45                      | 33                    | 0,02                    | 18                   |

<sup>(\*)</sup> determinación de áreas sobre la etapa de adsorción

<sup>(\*\*)</sup> Resultados preliminares Nataly P; extrusados 43:19:38 % Al/Fe-PILC/BVC/H<sub>2</sub>O.

Se realizó un análisis de las superficies con el fin de determinar y relacionar las características superficiales del catalizador con su actividad; comparando el área superficial de la arcilla cruda y el catalizador Al/Fe-PILC, el valor aumenta debido al incremento de microporos, y el tamaño de partícula disminuye (el volumen de microporo es menor). También puede observar que su área específica de los extrusados disminuye con respecto a l área del catalizador en polvo, se puede deber a que al moldear los extrusados, los poros se obstruyen y hace que su área interna sea menor. De acuerdo a los valores obtenidos en la superficie externa ( $S_{ext}$ ) aumenta lo que puede ser por que los extrusados tienen mayor área disponible en contacto con la matriz.

Comparando los porcentajes de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , tanto en la arcilla refinada como en la pilarizada a escala de laboratorio y piloto obtenidos por FRX (tabla 10), se puede observar la incorporación de Al y Fe sobre la estructura de la arcilla. El elevado porcentaje de  $SiO_2$  en el material Al/Fe-BVC-P confirma que la ausencia de refinación en el material de partida de la preparación piloto llevó a la presencia de una importante proporción de  $SiO_2$ , principalmente en forma de cuarzo. La muestra Al/Fe- BVC-P muestra que hubo mayor inserción del metal activo Fe, pero menor proporción de aluminio con respecto a BVC-L, lo que puede atribuirse al tiempo de contacto del material con los reactivos, en los reactores empleados.

Tabla 10. Composición porcentual de los materiales

| Muestra       | $SiO_2$<br>(% p/p) | $Al_2O_3$<br>(% p/p) | $Fe_2O_3$<br>(% p/p) | $d_{001}$ (nm) | AAMP ( $^{\circ}2\theta$ ) |
|---------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------------|
| BVC           | 60,5               | 24,7                 | 10,2                 | 1,45           | -                          |
| BVC-R         | 46,0               | 20,3                 | 8,50                 | 1,55           | -                          |
| Al/Fe- BVC- L | 45,5               | 27,2                 | 10,8                 | 1,67           | 1,26                       |
| Al/Fe- BVC- P | 49,7               | 26,8                 | 11,2                 | 1,75           | 1,01                       |

#### 4.2. Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala laboratorio: efectos de un factor a la vez

Se realizó un muestreo compuesto del agua superficial del río Pasto antes de los procesos fisicoquímicos en la planta CENTENARIO- EMPOPASTO S.A. E.S.P. Se llevaron a cabo unas pruebas preliminares de demanda química de oxígeno, con resultado insatisfactorio en cuanto a la reproducibilidad del método, dado que la DQO de esta muestra estaba por debajo del límite de detección de la técnica. Adicionalmente, los valores después de la reacción PCFH aparecían mucho más bajos y poco reproducibles respecto a los valores detectables por la curva de calibración.

Debido a lo anterior, se optó por dopar con una muestra de agua natural con el fin de incrementar el contenido de materia orgánica a medir por DQO. Esto se llevó a cabo con un patrón de ácidos húmicos y fúlvicos a una concentración aproximada de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L a partir de un mineral de tipo leonardita. Se tomó la fracción soluble a pH cercano a 7,0, pero esta no fue muy estable. Se realizaron diluciones para obtener concentraciones de DQO equivalentes a 40, 70 y 100 mg O<sub>2</sub>/L; sin embargo, esta estrategia no fue eficiente debido a la inestabilidad de las soluciones, principalmente frente a cambios de pH incluso muy pequeños, que ocurrían incluso con la adición de agua tipo II para efectuar las diluciones. Igualmente se realizaron varias pruebas de DQO inicial y color verdadero, y los resultados fueron muy variables, por lo tanto se concluyó que los resultados obtenidos con esta agua dopada no resultarían reproducibles y confiables para correr el diseño experimental.

Como segunda opción, se optó por dopar una muestra real de agua cruda (río Pasto) con una cantidad conocida de fenol hasta obtener las concentraciones necesarias para

realizar los ensayos catalíticos con el diseño experimental original. De igual manera se presentaron problemas para determinar los valores de DQO iniciales; adicionalmente se encontró que al analizar la cantidad de MON eliminada mediante DQO no se podría establecer qué parte de esta correspondería al agua cruda y qué parte al fenol, por lo tanto se descartó también esta estrategia.

De acuerdo a lo anterior, y en última instancia, se decidió modificar el diseño experimental, que originalmente estimaba el efecto de la concentración de entrada de MON mediante la DQO, en el sentido de medir este efecto en base al color verdadero como factor experimental. Para esto, se decidió trabajar con una muestra de agua cruda del río Pasto tomada en la Planta CENTENARIO de EMPOPASTO S.A. E.S.P. Las características fisicoquímicas iniciales de esta muestra se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Características fisicoquímicas iniciales del agua de partida río Pasto.

| <b>Color aparente (UPC)</b> | <b>Color verdadero (UPC)</b> | <b>pH</b> | <b>DQO inicial (mg/L)</b> |
|-----------------------------|------------------------------|-----------|---------------------------|
| 183,7                       | 60,3                         | 7,10      | 29,5                      |

Como se observa en la tabla 11, la DQO inicial de esta muestra es muy baja, por lo cual se decidió eliminar éste parámetro, y realizar los ensayos teniendo en cuenta solamente el color verdadero inicial de la muestra. A partir de esta muestra cruda se hicieron las diluciones apropiadas con agua ultrapura para obtener disoluciones con 20, 40 y 60 UPC de color verdadero, como afluentes objeto de análisis en el diseño experimental. Se calculó entonces el equivalente estequiométrico de peróxido de hidrógeno necesario para la mineralización completa de la MON presente en la disolución de 40 UPC, en base a la dosis estudiada y publicada anteriormente para una muestra de agua del río Pasto con 42

UPC de color verdadero y 40,14 mg O<sub>2</sub>/L<sup>96</sup>, es decir, se hizo la suposición de que la relación color verdadero/ DQO para este afluente se mantuvo constante, ya que la relación teórica de la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requerida para la mineralización completa de la MON de basa en la DQO inicial. Así, las tres dosis de peróxido de hidrógeno empleadas como niveles de este factor en el diseño experimental equivalieron a: 50 % (19,09 mmol/L), 100 % (38,18 mmol/L) y 150 % (57,28 mmol/L) de la dosis de peróxido de hidrógeno necesaria para la mineralización cuantitativa de la MON presente en una disolución de 40 UPC de partida (nivel intermedio de este factor).

Se realizaron 27 ensayos catalíticos denotados (N1-N27) de los cuales se tomaron algunos como referencia para establecer los efectos separados de carga catalizador, dosis de peróxido y color inicial, con respecto a los parámetros de respuesta analizados (color verdadero y absorbancia en el UV<sub>254</sub>) (anexo 6). Cabe resaltar, que en cada caso se mantuvieron constantes los demás factores en los niveles más convenientes para facilitar el análisis del efecto en cuestión.

#### 4.2.1. Efecto de la carga de catalizador sobre el color verdadero.

A partir de los ensayos catalíticos realizados en el laboratorio con el agua cruda del Rio Pasto se llegó a diferentes resultados presentados en las figuras 7 y 8. Para establecer el efecto de la carga del catalizador, se comparan ensayos catalíticos en donde la concentración de peróxido de hidrógeno es la más baja posible (19,09 mmol/L, nivel bajo) y el color verdadero inicial el más elevado posible (60 UPC, nivel alto). En la figura 7 se comparan los promedios de los ensayos N5 y N13 (duplicados) y de N7 y N15 (duplicados),

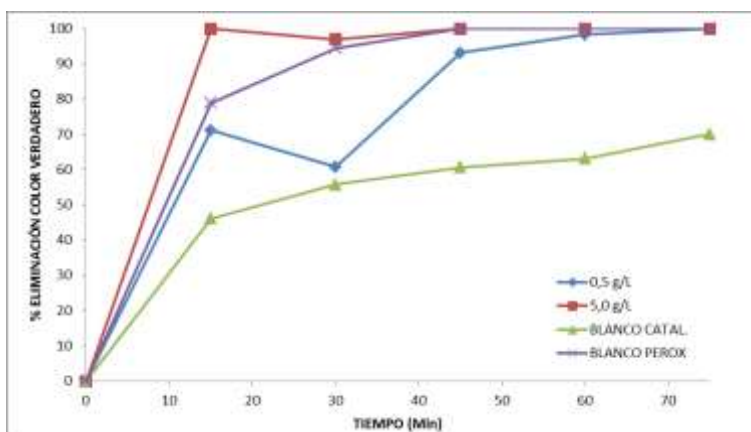
---

<sup>96</sup> Galeano L.A. Op. Cid. p. 41

con los ensayos blanco catalizador y blanco de peróxido de hidrógeno, analizando como parámetro de respuesta el color verdadero. Se puede observar que hay una notable discrepancia entre los ensayos catalíticos de diferente carga de catalizador con respecto al porcentaje de eliminación de color. Se observa que en los primeros 15 minutos de ensayo se alcanza el equilibrio de adsorción de los contaminantes coloreados entre la fase fluida y la superficie del catalizador. Dada la alta superficie específica que caracteriza este catalizador (normalmente la superficie BET supera los 100 m<sup>2</sup>/g), este efecto no es insignificante sobre la decolorización del efluente. Por lo tanto, en el ensayo catalítico con 0,5 g catalizador/L (promedio de N5 y N13) se observó un menor porcentaje de eliminación del color verdadero por adsorción, posiblemente por el empleo de una carga de catalizador 10 veces inferior a la de la otra carga estudiada (5,0 g/L). Una vez se adiciona el 50 % de la dosis de peróxido de hidrógeno, los ensayos a 0,5 g/L probablemente muestran una desorción (30 minutos en la figura 7) de la MON inicialmente adsorbida, posiblemente desplazada por el peróxido de hidrógeno de la superficie del catalizador para alcanzar los sitios activos, lo cual explicaría el menor porcentaje de eliminación de color. Este fenómeno no es de gran importancia, pues se debe tener en cuenta que a pesar de que en este intervalo de tiempo ocurre una disminución en el porcentaje de eliminación, provocado por el desplazamiento competitivo entre el peróxido y la materia orgánica por la superficie, al continuar con la adición constante del agente oxidante durante los 45 minutos restantes de ensayo se alcanza la completa eliminación del color. Tal desorción lógicamente es mucho menos considerable en los ensayos a 5,0 g catalizador/L, por la mayor cantidad catalizador, y por tanto de superficie, disponibles, lo que disminuye la competencia entre peróxido y MON por la superficie del mismo. En síntesis, la figura 7 nos permite inferir que la mayor carga de catalizador logra alcanzar una decolorización cuantitativa (100 %) del efluente en menor tiempo, pero no es posible establecer cuanta de esta obedece a simple



adsorción y cuanta a verdadera oxidación de los contaminantes cromóforos presentes en el efluente. No obstante, la comparación de los ensayos a 5,0 g catalizador/L con el blanco de catalizador si deja entrever que hay oxidación desde tiempos muy cortos de reacción. Pero de otro lado, dado que la oxidación por ataque directo de peróxido tampoco es despreciable, es importante tener en cuenta que la decolorización observada presenta una superposición de: adsorción física sobre la superficie del catalizador sólido, oxidación por ataque directo del peróxido de hidrógeno sobre los sustratos orgánicos y oxidación por radicales libres provenientes de la activación catalítica del peróxido de hidrógeno sobre la superficie del catalizador.



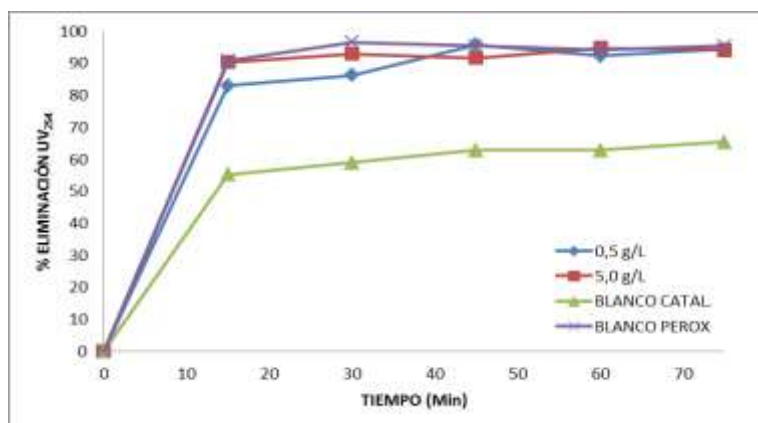
[Color]; = 60 UPC, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]; = 19,09 mmol/L, T = 19 °C ± 0,79 °C.

Figura 7. Efecto de la carga de catalizador sobre el color verdadero

La comparación de los ensayos con carga de catalizador 0,5 g/L con el blanco de peróxido deja entrever que la eliminación de MON por ataque directo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (no activado previamente por el catalizador) no es despreciable y es comparable con el efecto de catalizador a 0,5 g/L. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la dosis de peróxido empleada en este blanco (57,28 mmol/L) fue tres veces mayor que la de los ensayos catalíticos mostrados (19,09 mmol/L), con lo cual se confirma que hay un efecto de oxidación catalítica considerable y no solo de adsorción de los contaminantes.

#### 4.2.2. Efecto de la carga de catalizador sobre la eliminación de UV<sub>254</sub>.

En la figura 8 se muestra la comparación entre efecto del catalizador y la eliminación de absorbancia en el UV<sub>254</sub>. Se observa una notable eliminación de absorbancia en el UV<sub>254</sub> para las dos cargas de catalizador analizadas. Este parámetro de respuesta representa principalmente, de manera indirecta, la carga de aromaticidad presente en la MON disuelta, debido a que este tipo de compuestos absorbe fuertemente en esta región del ultravioleta (UV). Estudios realizados por Gonzáles *et al.*, (2007), en donde analizaron diferentes muestras de agua con compuestos orgánicos como colorantes y otros aromáticos en el espectro UV-VIS, demostraron la importancia de este método para medir la presencia de tales contaminantes en el agua.



[Color]; = 60 UPC, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]; = 19,09 mmol/L, T = 19 °C ± 0,79 °C

Figura 8. Efecto de la carga de catalizador sobre la eliminación de UV<sub>254</sub>

En la figura 8 se comparan entonces los porcentajes de eliminación de aromaticidad cambiando la carga de catalizador de 0,5 g catalizador/L a 5,0 g catalizador/L (promedio ensayos N5 – N13 y promedio ensayos N7-N15, respectivamente). El ensayo con menor carga de catalizador muestra una eliminación más lenta. Concretamente a los 15 minutos de ensayo, en donde todavía no se ha adicionado peróxido de hidrógeno, la eliminación a los 15 minutos alcanza el 84,0 % para el nivel bajo y el 90 % para el nivel alto de catalizador,

lo que sugiere que la adsorción de la fracción aromática sobre la superficie del catalizador es bastante favorable, e incluso un poco más que la de la fracción cromófora responsable de conferir color al efluente, la cual se retira solo en cerca del 70 % para el nivel más bajo de catalizador bajo las mismas condiciones.

En cuanto al blanco de peróxido, al inicio de la reacción (15 min) ya se observó una alta eliminación (92,7 %), con lo que se puede concluir que la oxidación directa por parte de  $H_2O_2$  sobre los sustratos aromáticos es favorable, aunque sin perder de vista de que se trata de la concentración más alta de peróxido en el diseño experimental (150 % estequiométrico para 40 UPC, es decir, 100 % estequiométrico para 60 UPC), mientras que los ensayos catalíticos graficados se realizaron con el nivel más bajo de peróxido.

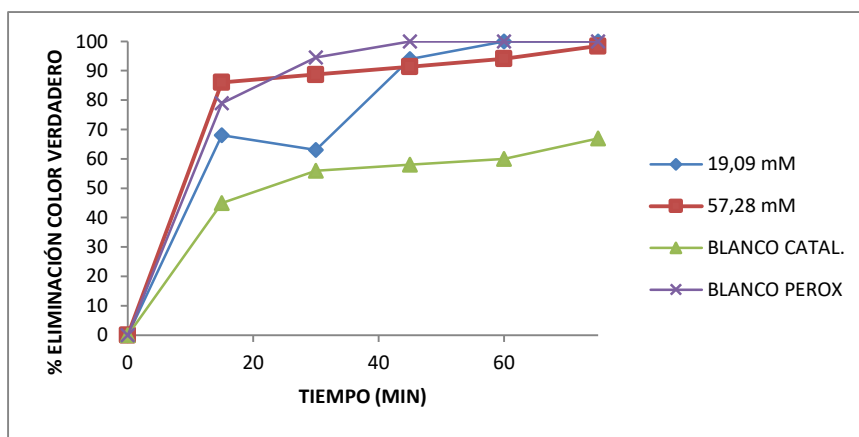
Comparando la eliminación de color con la eliminación de absorbancia en el  $UV_{254}$ , se puede inferir igualmente que las especies responsables del color no son solamente de naturaleza aromática si no que podría haber una contribución importante de cromóforos alifáticos, ya que a los 15 minutos de reacción en los ensayos a 5,0 g catalizador/L hay una eliminación de alrededor del 91 % de A en el  $UV_{254}$  mientras la eliminación de color alcanza ya un 100 % de eliminación. Esta tendencia se confirma si se analiza el comportamiento del blanco catalizador frente a las dos respuestas (figuras 7 y 8); pues mientras la eliminación de color crece más lentamente hasta alrededor de un 65 % en 1 h de reacción, la eliminación de A en el  $UV_{254}$  se estanca en alrededor del 55 %, aunque más rápidamente, posiblemente por los elevados pesos moleculares de las especies responsables del color, que hacen más lento el equilibrio entre las dos fases.

Por último, los altos porcentajes de eliminación de aromaticidad permiten inferir que en la reacción PCFH se presenta la ruptura de los anillos aromáticos presentes en el agua

cruda de manera muy favorable, lo que lleva a una mineralización importante de la materia orgánica presente al cabo de una hora de reacción.

#### 4.2.3. Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno sobre la eliminación de color verdadero.

Para estimar el efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno más claramente, conviene comparar los ensayos catalíticos en donde se varía este factor y se dejan constantes la carga de catalizador en su valor más bajo (0,5 g catalizador/L) y el color orgánico inicial en su valor más elevado (60 UPC). En la figura 9 se ilustra el efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno en términos de la eliminación de color, en donde se evidencia claramente una diferencia al usar dosis de peróxido elevada (57,28 mmol/L) frente a la baja (19,09 mmol/L). La dosis baja lleva a una eliminación de color más lenta en comparación con el ensayo de alta dosis de peróxido donde en los primeros instantes de reacción se presenta una mayor eliminación. Sin embargo, después de 45 min de reacción (60 min de ensayo), el comportamiento es prácticamente idéntico.



[Cat] = 0,5 g/L; [color] = 60 UPC; T = 19 °C ± 0,79 °C.

Figura 9. Efecto de la dosis de peróxido sobre la eliminación de color verdadero

La línea del blanco de peróxido demuestra que la oxidación directa alcanza a ser importante en la eliminación de los grupos cromóforos presentes en el sistema, pero más destacable aún es que en presencia del catalizador, incluso con la menor concentración de peróxido (la tercera parte de la empleada en el blanco) a los 45 minutos de reacción la decolorización es prácticamente la misma. Esto demuestra que el catalizador hace un uso más eficiente del agente oxidante, alcanzando la misma decolorización aunque en un tiempo un poco más prolongado de reacción, posiblemente gracias a la activación del peróxido hacia la formación de radicales libres fuertemente oxidantes. Así mismo, se puede inferir que en presencia de la misma concentración de catalizador, incrementar la dosis de agente oxidante no necesariamente lleva a mayor eficiencia en la decolorización del efluente, pues con exceso de peróxido en el sistema lo que se induce es la descomposición parásita del mismo en oxígeno y agua, que no conviene al proceso. Puede ser tan marcado e influyente este efecto, que incluso resulta superior el desempeño de la misma concentración de peróxido en ausencia del catalizador (blanco peróxido). Los elevados porcentajes de eliminación de color, posiblemente obedecen a que el radical  $\text{HO}\cdot$  ataca más rápidamente la fracción hidrofóbica de la materia orgánica causante de color, como los ácidos húmicos y fúlvicos con alta presencia de compuestos aromáticos, sobre los cuales la afinidad de ataque del radical hidroxilo es mayor<sup>97</sup>.

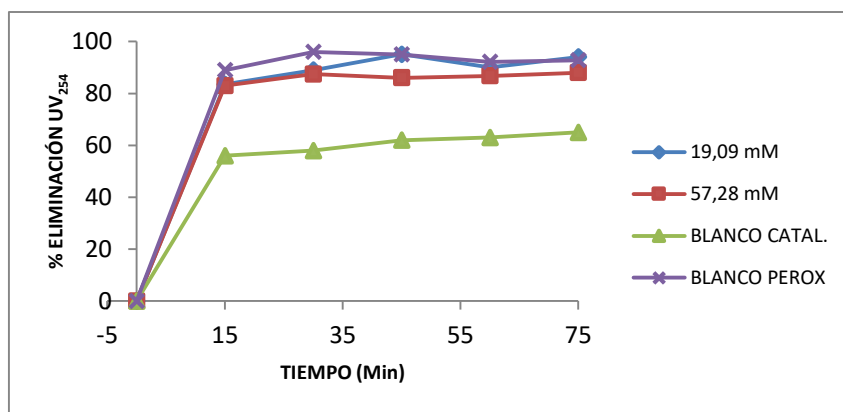
#### 4.2.4. Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno sobre la eliminación de $\text{UV}_{254}$ .

En la figura 10 se observa que la eliminación de aromaticidad en el efluente ocurre de manera prácticamente independientemente de la dosis de agente oxidante utilizada. No obstante, al igual que en la eliminación de color, la menor concentración de peróxido

---

<sup>97</sup> Farhataziz A., Ross B. Data Ser. USA Natl. Bur. Stand., 59-68 (1977).

alcanza un porcentaje de eliminación incluso un poco superior desde los 30 min de reacción en comparación con la más elevada concentración del peróxido, reafirmando la inconveniencia de emplear elevada concentración del agente oxidante en ausencia de suficiente cantidad de sitios activos en el catalizador, capaces de llevarlo eficientemente a radicales reactivos. En este caso la eliminación de aromaticidad pasa a ser independiente de la concentración de peróxido de hidrógeno, y el exceso de agente oxidante se desaprovecha en reacciones colaterales de descomposición del mismo, estancándose la eliminación de aromaticidad en alrededor del 90 %.



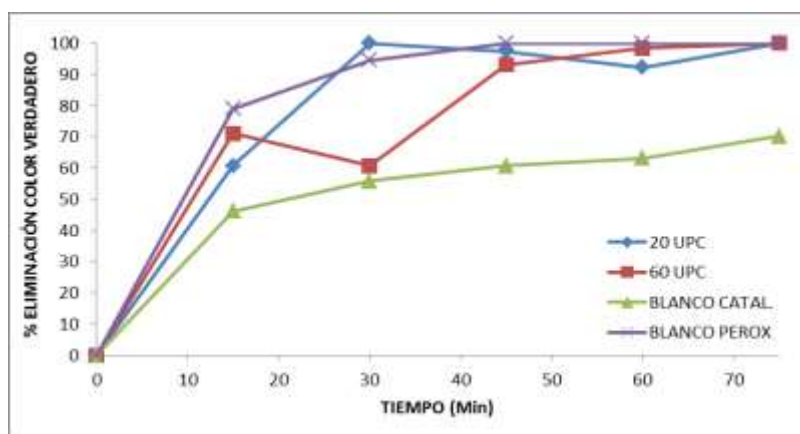
[Cat] = 0,5 g/L; [color] = 60 UPC; T = 19 °C ± 0,79 °C.

Figura 10. Efecto de la dosis de peróxido sobre la eliminación de UV<sub>254</sub>

Vale la pena señalar que aparentemente la eliminación de aromaticidad es un poco más difícil frente a la oxidación que la misma eliminación de color, pues la primera alcanza un máximo cercano al 95 % en 1 h de reacción incluso en presencia de la mayor concentración de peróxido (blanco peróxido) o el sistema activado catalíticamente más eficiente (la más baja concentración de peróxido, 19,09 M), mientras que la eliminación de color al mismo tiempo de reacción alcanza el 100 % en ambos sistemas al mismo tiempo de reacción.

#### 4.2.5. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de color verdadero.

En este caso, conviene mantener constantes los niveles de los demás factores en su valor más bajo, esto es, 0,5 g catalizador/L y 19,09 mmol/L de peróxido de hidrógeno. Como en los demás casos, se examina el efecto de la carga inicial de color en base a los promedios de los ensayos N1-N9 (menor nivel, 20 UPC) y N5-N13 (mayor nivel, 60 UPC). La figura 11 muestra como se espera, que si se tiene un bajo color verdadero inicial, su eliminación será más rápida, a tal punto que a los 30 minutos de reacción se alcanza una decolorización cuantitativa (100 % de eliminación de color). Entretanto, a altas concentraciones de color, la mayor cantidad de los cromóforos presentes bloquearán todos los centros activos del catalizador, haciendo que su desplazamiento por el agente oxidante sea mucho más lento y por ende también su eliminación. Como en otros casos, la decolorización con el blanco peróxido es muy significativa, pero comparablemente se comporta el sistema activado catalíticamente con la más baja concentración de catalizador, aunque un poco más lentamente mientras se establece el equilibrio de los contaminantes entre las dos fases presentes. En todo caso, se logra la decolorización completa del efluente en solo 45 min de reacción, con presencia de catalizador (acompañado de la menor concentración de peróxido de hidrógeno) o sin presencia de catalizador (con la mayor concentración de peróxido). En otras palabras, se podría decir que la presencia de catalizador permite ahorrar como mínimo  $2/3$  del  $H_2O_2$  necesario para alcanzar el mismo porcentaje de eliminación de color verdadero para un afluente dado.

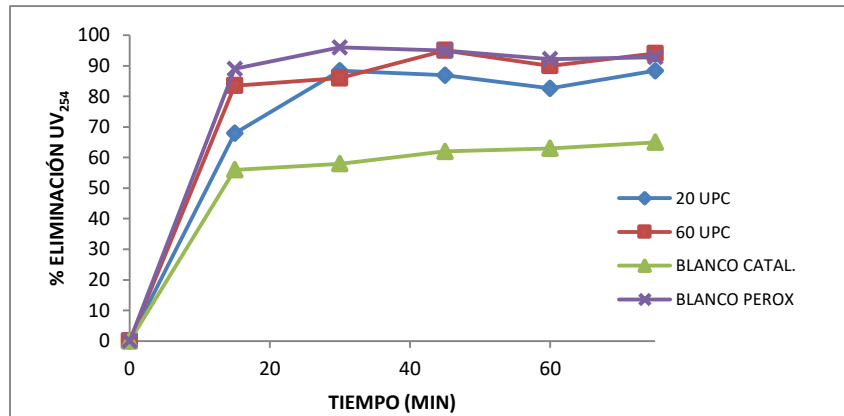


[Cat] = 0,5 g/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 19,09 mmol/L; T = 19 °C ± 0,79 °C

Figura 11. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de color verdadero.

#### 4.2.6. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de UV<sub>254</sub>.

Al igual que en la comparación anterior, en la figura 12 se evidencia que la eliminación de aromaticidad prácticamente no depende del color inicial presente en el afluente, al menos en el rango de niveles investigando en el presente trabajo.



[Cat] = 0,5 g/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 19,09 mmol/L; T = 19 °C ± 0,79 °C

Figura 12. Efecto del color verdadero inicial sobre la eliminación de UV<sub>254</sub>.

La figura 12 también reafirma que el agua analizada, proveniente del río Pasto, presenta una importante fracción de cromóforos alifáticos ya que mientras se alcanza una eliminación del 100 % del color sin importar el color verdadero inicial (dentro del intervalo objeto de estudio), en términos de la respuesta UV<sub>254</sub> solo se alcanza cerca del 88 % y del



95 % de remoción para 20 y 40 UPC respectivamente. Aunque pudiera parecer ilógico que el sistema catalítico elimine un mayor porcentaje de aromaticidad cuando el afluente es más coloreado, se debe recordar que una mayor concentración de sustrato lleva también a una cinética más favorable de la reacción, lo cual explica que la curva de la muestra con 60 UPC alcance una mayor eliminación de aromaticidad que la de la muestra de 20 UPC.

Cabe aclarar igualmente que todas las muestras de los ensayos catalíticos fueron tratadas con 0,2 g de  $\text{MnO}_2$  inmediatamente después de tomadas para desactivar el peróxido presente en el medio y por ende detener la mineralización de la MON presente. Por lo tanto, el efecto adsorbente de este sólido es el único que explica que a los 15 min de ensayo, incluso en ausencia de catalizador y/o peróxido, se haya observado considerable eliminación de color y aromaticidad del sistema. No es sorprendente que este efecto de adsorción sea incluso superior al del catalizador, siendo el óxido de manganeso típicamente de baja área superficial, si se tiene en cuenta que los 0,2 g empleados para desactivar cada muestra de 5,0 mL equivalen a 40 g/L, es decir, una relación muy superior a cualquiera de las probadas con el catalizador. De acuerdo a lo anterior es recomendable usar una relación de  $\text{MnO}_2$  inferior o igual a 1 g/L, cuando se quiera emplear como catalizador en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanente en este sistema.

Se decidió no analizar la respuesta  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{rem}}$ , debido a la baja reproducibilidad de los resultados obtenidos con este parámetro, lo cual puede deberse a las altas concentraciones de peróxido de hidrógeno utilizadas en cada ensayo, por lo tanto al analizar el peróxido remanente por medio de yodometría los resultados fueron incongruentes.

4.3. Optimización de los principales parámetros de operación de la PCFH con herramientas estadísticas.

La optimización de los principales parámetros de operación de la PCFH en la eliminación de MON, justamente los factores seleccionados objeto de estudio en este proyecto, se hizo empleando la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR), en base a un modelo de análisis central compuesto tipo estrella 2<sup>2</sup>. Este diseño aleatorizado en un solo bloque consistió de 19 experimentos en total (16 experimentos más 3 puntos centrales) seleccionados de los 27 ensayos catalíticos realizados, con el fin de encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales la eliminación de MON expresada tanto en términos de color verdadero como de aromaticidad del agua tratada se logra maximizar, mientras la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionado para ello se minimiza. Los resultados de los experimentos se presentan en la tabla 12. El análisis estadístico se realizó empleando el paquete estadístico Statgraphics® Centurion XV.

Tabla 12. Resultados diseño experimental

| <b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>i</sub><br/>(mmol/L)</b> | <b>[CAT]<br/>(g/L)</b> | <b>[COLOR]<br/>(UPC)</b> | <b>Eliminación<br/>Color (%)</b> | <b>Eliminación<br/>UV<sub>254</sub> (%)</b> | <b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem.</sub><br/>(%)</b> |
|--|------------------------|--------------------------|----------------------------------|---|--|
| 38,18  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 100   | 97,1   |
| 57,28  | 0,50                   | 60                       | 89                               | 87  | 76   |
| 38,18  | 2,75                   | 20                       | 100                              | 90  | 100  |
| 38,18  | 2,75                   | 60                       | 68                               | 88  | 99   |
| 57,28  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 100   | 94   |
| 57,28  | 5,00                   | 20                       | 100                              | 95  | 92   |
| 38,18  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 100   | 100  |
| 19,09  | 5,00                   | 60                       | 100                              | 93  | 95   |
| 19,09  | 0,50                   | 20                       | 100                              | 98  | 95   |
| 19,09  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 97  | 100  |
| 38,18  | 0,50                   | 40                       | 100                              | 88  | 100  |
| 38,18  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 98  | 85   |
| 19,09  | 0,50                   | 60                       | 15                               | 91  | 71   |
| 57,28  | 0,50                   | 20                       | 100                              | 88  | 66   |
| 57,28  | 5,00                   | 60                       | 100                              | 92  | 83   |
| 38,18  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 98  | 89   |
| 38,18  | 5,00                   | 40                       | 100                              | 92  | 100  |
| 38,18  | 2,75                   | 40                       | 100                              | 96  | 77   |
| 19,09  | 5,00                   | 20                       | 100                              | 94  | 100  |

Se analizó cada parámetro de respuesta individualmente, para indicar la incidencia de cada par de factores y finalmente se realizó el análisis simultáneo considerando múltiples respuestas para encontrar las condiciones óptimas de reacción.

#### 4.3.1. Análisis en función de la respuesta % eliminación color.

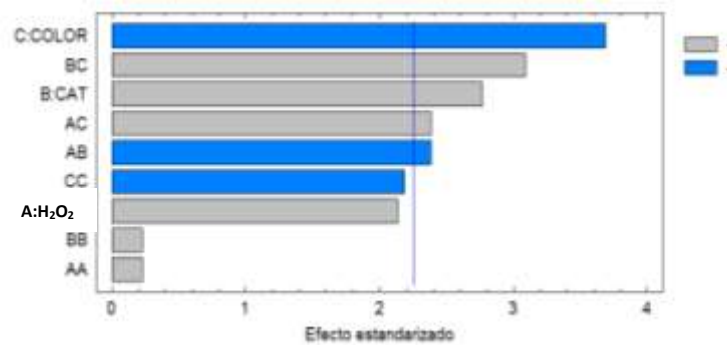
Se hicieron las estimaciones para cada uno de los efectos experimentales y sus interacciones, con el fin de establecer el error estándar el error experimental. La tabla 13 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos e interacciones estimadas. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide el error de muestreo. Puesto que el error estándar produjo valores elevados, es un indicativo de que hay bastante dispersión entre los datos obtenidos, lo cual corresponde con la complejidad de la matriz objeto de estudio.

Tabla 13. Efectos estimados para el parámetro de respuesta % eliminación de color

| <b>Efecto</b>                   | <b>Estimado</b> | <b>Error Estándar</b> |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Promedio                        | 99,34           | 4,02                  |
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 14,8            | 6,94                  |
| B:CAT                           | 19,2            | 6,94                  |
| C:COLOR                         | -25,6           | 6,94                  |
| AA                              | 2,97            | 13,3                  |
| AB                              | -18,5           | 7,76                  |
| AC                              | 18,5            | 7,76                  |
| BB                              | 2,97            | 13,3                  |
| BC                              | 24,0            | 7,76                  |
| CC                              | -29,0           | 13,3                  |

El promedio global del porcentaje de eliminación de color se puede ver afectado por el valor estimado de los factores y sus interacciones. Así, la tabla 13 indica que, como es de esperarse, la concentración de color (C) tiene un efecto negativo (signo -), es decir, disminuye el promedio en 25,6 % de eliminación de color, al igual que su interacción cuadrática (CC), siendo esta última la que lo hace en mayor proporción (-29,0 %), mientras

que la cantidad de catalizador tiene un efecto positivo (signo +) sobre el % de eliminación de color (aumenta en 19,2 %). El efecto de estos valores estimados se puede apreciar en el diagrama de Pareto para los tres factores y seis interacciones entre ellos que se muestra en la figura 13.



A: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; B: CAT; C: COLOR  
 Figura 13. Diagrama de Pareto para respuesta % eliminación color.

Este diagrama (Figura 13) indica que hay 2 factores (B y C) y 3 interacciones (BC, AB y AC) que afectan significativamente la respuesta % eliminación de color. El factor C, como se espera, y la interacción AB producen un efecto negativo, mientras que el factor B y las interacciones entre el catalizador y el color (BC) y entre el peróxido y color (AC) producen un efecto positivo, es decir, incrementan el porcentaje de eliminación de color. El hecho de que el efecto de la concentración y dosis de peróxido no sea estadísticamente significativa, puede deberse a que los niveles de concentración estudiados exceden la concentración de sitios activos disponibles y por ende no afectan la respuesta final en la misma proporción que otros factores; esto igualmente sugiere que sería interesante estudiar un intervalo de aun menores concentraciones para este sistema. Estos resultados se evaluaron realizando un análisis de varianza (ANOVA), para encontrar la significancia estadística de los factores (tabla 14).

Tabla 14. Análisis de varianza ANOVA para el parámetro de respuesta % eliminación de color

| Fuente                          | Suma de Cuadrados | GL* | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P       |
|---------------------------------|-------------------|-----|----------------|---------|---------------|
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 547,6             | 1   | 547,6          | 4,55    | 0,0618        |
| B:CAT                           | 921,6             | 1   | 921,6          | 7,65    | <b>0,0219</b> |
| C:COLOR                         | 1638,4            | 1   | 1638,4         | 13,60   | <b>0,0050</b> |
| AA                              | 6,02178           | 1   | 6,02178        | 0,05    | 0,8281        |
| AB                              | 684,5             | 1   | 684,5          | 5,68    | <b>0,0410</b> |
| AC                              | 684,5             | 1   | 684,5          | 5,68    | <b>0,0410</b> |
| BB                              | 6,02178           | 1   | 6,02178        | 0,05    | 0,8281        |
| BC                              | 1152,0            | 1   | 1152,0         | 9,56    | <b>0,0129</b> |
| CC                              | 575,712           | 1   | 575,712        | 4,78    | 0,0566        |
| Error total                     | 1084,0            | 9   | 120,444        |         |               |
| Total (corr.)                   | 7507,68           | 18  |                |         |               |

\* GL: Grados de libertad

La tabla 14 (ANOVA) particiona la variabilidad del % eliminación de color en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 5 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%, los cuales son los mismos mencionados anteriormente. Una vez realizado este análisis, se ajustó el modelo que permitiera estimar el efecto de los factores sobre la respuesta % de eliminación de color. El valor de los coeficientes de regresión se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Coeficientes de regresión para la respuesta % eliminación de color

| Coeficiente                     | Estimado   |
|---------------------------------|------------|
| Constante                       | 92,2215    |
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -300,173   |
| B:CAT                           | 0,208316   |
| C:COLOR                         | 0,604881   |
| AA                              | 4071,47    |
| AB                              | -215,298   |
| AC                              | 24,221     |
| BB                              | 0,293242   |
| BC                              | 0,266667   |
| CC                              | -0,0362887 |

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

$$\% \text{ eliminación color} = 92,2215 - (300,173 \cdot A) + (0,208316 \cdot B) + (0,604881 \cdot C) + (4071,47 \cdot A^2 - 215,298 \cdot AB) + (24,221 \cdot AC) + (0,293242 \cdot B^2) + (0,266667 \cdot BC) - (0,0362887 \cdot C^2)$$

### ECUACION 1

La anterior ecuación permite calcular el % de eliminación de color verdadero cuando se emplean diferentes valores para los factores analizados. Esta ecuación se usó para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno necesaria para llevar a cabo los ensayos piloto a 100 L para las muestras de río Pasto y río Piedras, apuntando a obtener un 100 % de eliminación del color inicial de las mismas.

Teniendo en cuenta como único parámetro de respuesta el % de eliminación de color, se determinaron los valores óptimos para los cuales se obtiene un máximo de eliminación (tabla 16) y los correspondientes gráficos de superficie de respuesta (Figura 14) que explican tales resultados. Cabe anotar que para construir estas superficies, naturalmente fue necesario mantener constante el tercer factor experimental, y en este caso se ha dejado en su valor medio (nivel 0).

Tabla 16. Valores óptimos de los factores para el parámetro de respuesta % eliminación de color

| <b>Factor</b>                          | <b>Bajo</b> | <b>Alto</b> | <b>Óptimo</b> |
|--|-------------|-------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) | 19,09       | 57,28       | 19,09         |
| CAT (g/L)                              | 0,5         | 5,0         | 4,99856       |
| COLOR (UPC)                            | 20,0        | 60,0        | 33,0835       |

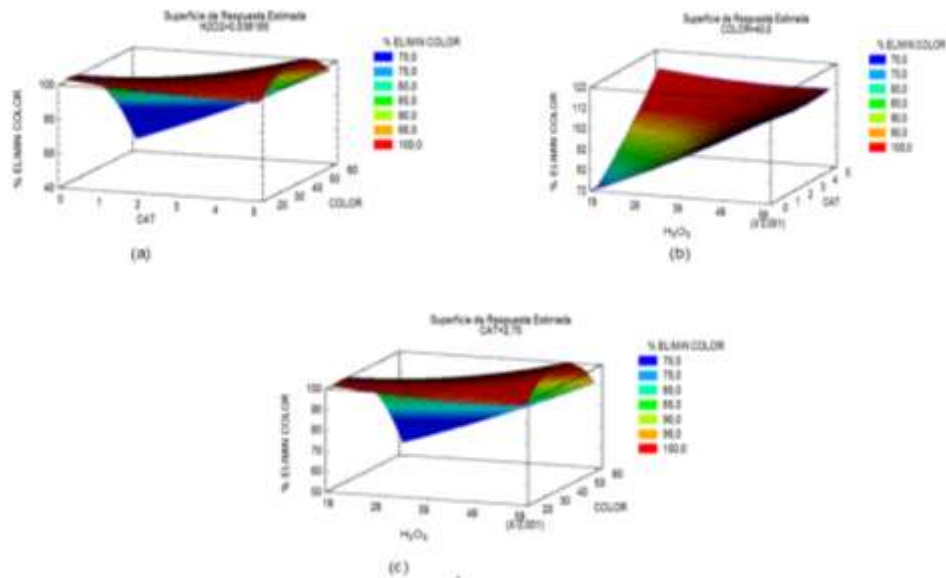
El hecho de que el único factor para el cual el valor óptimo coincide con uno de los niveles límite escogido en el diseño experimental es la concentración y dosis de peróxido

de hidrógeno, sugiere que posiblemente existe una concentración aún menor de peróxido de hidrógeno, para la cual se maximiza el desempeño de este sistema catalítico. Esto también confirma que, aunque la eliminación por oxidación directa con el peróxido de hidrógeno sin activación catalítica puede ser importante, la mayor eficiencia de sistema se alcanza cuando se emplean concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno y altas del catalizador activo, es decir, aquellas en la que prevalece la eliminación de color por oxidación con especies radicalarias generadas por activación catalítica del agente oxidante. Por último, de manera análoga y dada la cercanía del valor óptimo para el factor carga de catalizador al nivel alto estudiado, resultaría interesante evaluar cargas de catalizador aún más elevadas para este sistema catalítico, aunque posiblemente lo más influyente sobre el sistema sea el incremento en la relación catalizador/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cosa que también se puede alcanzar disminuyendo la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin modificar el rango de concentraciones de catalizador.

Las gráficas de superficie de la figura 14 permiten analizar la influencia de los factores sobre la eliminación de color. Así, al evaluar simultáneamente los factores carga de catalizador y color **(a)** se logra una mayor eliminación a altas cargas de catalizador, en cualquier concentración de color que se opere, alcanzando el máximo en concentraciones medias de color. Esto sugiere que un aumento en la cantidad de catalizador lleva a una mejor eliminación al encontrar más sitios activos disponibles para que ocurra la reacción de oxidación y explica igualmente que el mínimo en la gráfica se da a bajas concentraciones de catalizador y altas concentraciones de color, por la falta de suficiente superficie disponible para fijar la materia orgánica natural bajo estas condiciones. Igualmente al observar la interacción entre carga de catalizador y dosis de peróxido adicionada **(b)**, se evidencia una mayor eliminación a concentraciones altas de peróxido y altas de catalizador.

No obstante, a altas concentraciones de catalizador, incluso con la más baja concentración de peróxido también alcanza la máxima eliminación de color, mostrando que si la eliminación se estuviera dando solo por efecto del ataque directo de peróxido sobre la materia orgánica, el mínimo se daría a bajas cantidades de catalizador, lo que indica entonces que la eliminación de color se está dando principalmente vía formación de radicales hidroxilo, ya que para que la eliminación sea efectiva se requiere una cantidad suficiente de catalizador que permita la activación del peróxido hacia los radicales de interés. Por último, también se obtiene un máximo en el % de eliminación de color cuando la concentración de color es media y la cantidad de peróxido es elevada **(c)**. Cuando la concentración de color es baja, la eliminación es efectiva independientemente de la cantidad de peróxido empleado para ello, lo que no ocurre a altas concentraciones de color en donde se obtiene un mínimo cuando la concentración de peróxido es baja, indicando pues que la cantidad de peróxido es un factor importante cuando la cantidad de materia orgánica en el agua es alta. Pero algo que no tan es evidente, es que la eficiencia de decolorización caiga también para bajas concentraciones de color inicial. Esto se debe, como se explicó anteriormente, a que la concentración de sustrato orgánico es una variable que tiene también un importante peso sobre la cinética global de la reacción de oxidación con el peróxido de hidrógeno, sea o no activada catalíticamente, lo que lleva a que a bajas concentraciones de color la velocidad de decolorización disminuya aun cuando se empleen altas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Es necesario tener en cuenta que los datos evaluados en la superficie de respuesta se tomaron al mismo tiempo de reacción de 60 min.





[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>i</sub> = 38,18 mmol/L; (b) [COLOR] = 40 UPC; (C) [CAT] = 2,75 g/L.

Figura 14. Diagramas de superficie respuesta % eliminación de color

Por otra parte, no fue posible realizar un análisis de los valores ajustados y los valores observados con el modelo matemático, debido a que la mayoría los resultados obtenidos alcanzó el 100 % de eliminación de color, efecto denominado inflación de ceros en estudios de optimización de procesos por diseños estadísticos de experimentos.

#### 4.3.2. Análisis en función de la respuesta % eliminación UV<sub>254</sub>.

Para este parámetro se realizaron los mismos análisis estadísticos que para la respuesta % eliminación de color. Se calcularon los efectos de los factores y sus interacciones sobre el parámetro de respuesta, así como el error estándar.

Tabla 17. Efectos estimados para el parámetro de respuesta % eliminación UV<sub>254</sub>

| <b>Efecto</b>                   | <b>Estimado</b> | <b>Error Estándar</b> |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Promedio                        | 96,55           | 1,17                  |
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -2,20           | 2,02                  |
| B:CAT                           | 2,80            | 2,02                  |
| C:COLOR                         | -2,80           | 2,02                  |
| AA                              | 8,73            | 3,87                  |
| AB                              | 3,50            | 2,26                  |
| AC                              | 1,00            | 2,26                  |
| BB                              | -8,27           | 3,87                  |
| BC                              | 1,00            | 2,26                  |
| CC                              | -10,27          | 3,87                  |

La tabla 17 indica que la interacción cuadrática del color (CC) es la interacción que más influye sobre el porcentaje de eliminación de UV<sub>254</sub> y lo hace de forma negativa (disminuyendo el % de eliminación de UV<sub>254</sub> en 10,27 %). También se demuestra que en promedio, el efecto estimado es un poco menor en el caso de esta respuesta relacionada con la eliminación de aromaticidad del sistema que para la eliminación de color, en otras palabras, al menos para el agua del río Pasto, la eliminación de aromaticidad presente en su MON es un parámetro un poco más difícil de maximizar que la eliminación de color verdadero. El diagrama de Pareto para esta respuesta (figura 15) indica que esta interacción es la única que afecta significativamente el parámetro de respuesta, lo cual se evidencia con los resultados del análisis ANOVA para % eliminación de UV<sub>254</sub>, en donde el único factor con un valor-P menor a 0,005 resultó ser la interacción CC siendo por tanto el único factor que presenta significancia estadística. Esto podría sugerir, a diferencia del análisis arrojado por un factor a la vez, que el color verdadero impartido por la MON a esta fuente de abastecimiento está estrechamente correlacionado con su aromaticidad y viceversa.

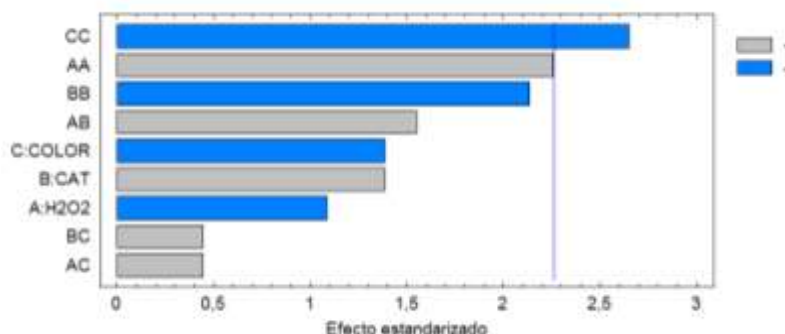


Figura 15. Diagrama de Pareto respuesta % eliminación UV<sub>254</sub>

Tabla 18. Análisis de varianza ANOVA para el parámetro de respuesta % eliminación de UV<sub>254</sub>

| Fuente                          | Suma de Cuadrados | GL*      | Cuadrado Medio | Razón-F     | Valor-P       |
|---------------------------------|-------------------|----------|----------------|-------------|---------------|
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 12,1              | 1        | 12,1           | 1,18        | 0,3053        |
| B:CAT                           | 19,6              | 1        | 19,6           | 1,91        | 0,1998        |
| C:COLOR                         | 19,6              | 1        | 19,6           | 1,91        | 0,1998        |
| AA                              | 52,0843           | 1        | 52,0843        | 5,09        | 0,0506        |
| AB                              | 24,5              | 1        | 24,5           | 2,39        | 0,1563        |
| AC                              | 2,0               | 1        | 2,0            | 0,20        | 0,6689        |
| BB                              | 46,697            | 1        | 46,697         | 4,56        | 0,0615        |
| BC                              | 2,0               | 1        | 2,0            | 0,20        | 0,6689        |
| <b>CC</b>                       | <b>72,0209</b>    | <b>1</b> | <b>72,0209</b> | <b>7,03</b> | <b>0,0264</b> |
| Error total                     | 92,154            | 9        | 10,2393        |             |               |
| Total (corr.)                   | 362,741           | 18       |                |             |               |

\* GL: Grados de libertad

De igual forma se calcularon los coeficientes de correlación (tabla 19) para encontrar la ecuación que se ajusta al diseño en función de la respuesta % eliminación UV<sub>254</sub>.

Tabla 19. Coeficientes de regresión para la respuesta % eliminación UV<sub>254</sub>

| Coefficiente                    | Estimado   |
|---------------------------------|------------|
| Constante                       | 98,084     |
| A:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -1136,45   |
| B:CAT                           | 3,11371    |
| C:COLOR                         | 0,876255   |
| AA                              | 11974,1    |
| AB                              | 40,732     |
| AC                              | 1,30924    |
| BB                              | -0,816597  |
| BC                              | 0,0111111  |
| CC                              | -0,0128351 |

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\% \text{ eliminación de } UV_{254} = 98,084 - (1136,45 \cdot A) + (3,11371 \cdot B) + (0,876255 \cdot C) + (11974,1 \cdot A^2) + (40,732 \cdot AB) + (1,30924 \cdot AC) - (0,816597 \cdot B^2) + (0,0111111 \cdot BC) - (0,0128351 \cdot C^2)$$

## ECUACIÓN 2

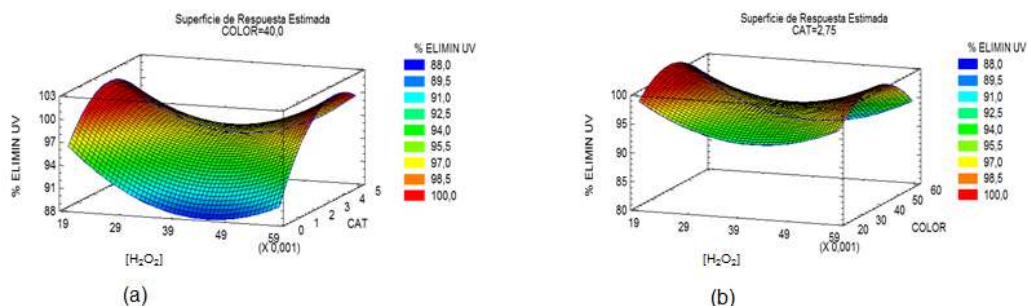
Esta ecuación predice el % de eliminación de absorbancia a 254 nm cuando se modifican los valores de los factores analizados. Del mismo modo se encontraron las condiciones óptimas bajo las cuales se maximiza el % de eliminación de  $UV_{254}$ . Estos resultados se consignan en la tabla 20.

Tabla 20. Valores óptimos para % eliminación de  $UV_{254}$

| Factor                                 | Bajo  | Alto  | Óptimo  |
|--|-------|-------|---------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) | 19,09 | 57,28 | 19,09   |
| CAT (g/L)                              | 0,5   | 5,0   | 2,62896 |
| COLOR (UPC)                            | 20,0  | 60,0  | 36,2501 |

Un análisis de los valores óptimos de cada factor que maximizan la eliminación de aromaticidad en el sistema arroja resultados similares a los ya señalados con respecto a la tabla 16, con la excepción de que en este caso aparentemente no se requieren cargas de catalizador tan cercanas al nivel superior del diseño para mejorar la respuesta del sistema, pero la dosis óptima de peróxido sigue siendo el nivel más bajo evaluado, lo cual refuerza la conclusión de que la evaluación de concentraciones aun menores de peróxido de hidrógeno pueden optimizar aún más la respuesta de este sistema catalítico tanto en la eliminación de color verdadero, como de aromaticidad en la materia orgánica presente en aguas superficiales.

Las gráficas de superficie de respuesta de la figura 16 muestran el comportamiento de los factores sobre el % eliminación de  $UV_{254}$ .



(a) [COLOR] = 40 UPC; (b) [CAT] = 2,75; (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>i</sub> = 38,18 mmol/L  
Figura 16. Diagramas de superficie % eliminación UV<sub>254</sub>

En la figura **(a)** se puede observar la relación entre la concentración y dosis de peróxido de hidrógeno y la cantidad de catalizador empleado, en donde se evidencia que el máximo de eliminación de UV<sub>254</sub> se da cuando se emplean cantidades intermedias de catalizador, tanto en concentraciones bajas como altas de peróxido, lo que no ocurre cuando la cantidad de catalizador es baja, pues se observa un mínimo de eliminación incluso cuando la concentración de peróxido es elevada. Estos resultados indican al igual que en la respuesta eliminación de color, que la eliminación, en este caso específicamente de sustancias aromáticas, requiere de una cantidad suficiente de catalizador para que el peróxido se active hacia la formación de radicales hidroxilo y el nivel de degradación de las fracciones aromáticas por tanto se incrementa. Como sugieren los resultados de la tabla 20, la concentración de peróxido podría presentar un máximo más claro frente a esta respuesta, en concentraciones aún inferiores a los 19,09 mmol/L, que fue el nivel bajo de este diseño experimental. La superficie **(b)** ilustra la interacción entre la concentración de peróxido y el color y muestra el máximo de eliminación de UV<sub>254</sub> principalmente a concentraciones bajas de peróxido y a concentraciones intermedias de color. Esto indica

que aún con dosis bajas de peróxido la eliminación es efectiva para la eliminación de sustancias aromáticas, reflejado en los altos porcentajes de eliminación de  $UV_{254}$  y viéndose el mínimo en las regiones donde la concentración de color es alta, por razones más obvias. Lo mismo sucede en la gráfica **(c)** de la misma figura, en donde se muestra el efecto combinado de la concentración de color verdadero inicial del afluente y de la carga de catalizador. En este caso sí se observa una región óptima dentro de los niveles evaluados para estos factores y se encuentra a concentraciones intermedias de color e intermedias de catalizador, aun cuando un poco más desplazada hacia mayores valores para este último factor. Para estas condiciones claramente se maximiza la eliminación de la absorbancia a 254 nm, relacionada con la presencia de aromaticidad en el sistema.

Si se evalúan los resultados de las condiciones óptimas individuales para % eliminación color (tabla 16) y % eliminación  $UV_{254}$  (tabla 20) los valores obtenidos difieren para cada variable de respuesta, por tanto es necesario buscar una metodología que permita unificar estos valores con el fin de que estos puedan optimizar la respuesta de ambas variables a la vez.

#### 4.3.3. Optimización simultánea en base a %eliminación de color y % eliminación de $UV_{254}$ .

La optimización en base a múltiples respuestas es una herramienta muy útil y permitió en nuestro caso encontrar los valores con los cuales se maximiza la eliminación de color y de  $UV_{254}$  simultáneamente. Para encontrar dichos valores óptimos de cada factor se empleó la función deseabilidad, la cual es una normalización de las dos respuestas en una sola en un rango de valores de 0 a 1. Con la función 'deseabilidad' se puede encontrar el conjunto de valores óptimo, es decir, los niveles de operación de las variables de diseño

tales que cada variable esté tan cerca como sea posible a su valor ideal. La tabla 21 muestra las condiciones de optimización empleadas para el cálculo de la deseabilidad.

Tabla 21. Condiciones de optimización de múltiples respuestas

| Respuesta                       | Deseabilidad Baja | Deseabilidad Alta | Meta      |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| % eliminación de color          | 15,0              | 100,0             | Maximizar |
| % eliminación UV <sub>254</sub> | 87,0              | 100,0             | Maximizar |

La tabla 22 muestra la función deseabilidad evaluada en cada punto del diseño experimental. Entre los puntos de diseño, la deseabilidad máxima se alcanza en el experimento 5 en donde tanto el porcentaje de eliminación de color alcanzado como de eliminación de UV<sub>254</sub> fueron del 100 %.

Tabla 22. Deseabilidad prevista y observada para la optimización de la PCFH sobre la MON presente en el río Pasto

| Ensayo   | % eliminación color | % eliminación UV <sub>254</sub> | Deseabilidad Prevista | Deseabilidad Observada |
|----------|---------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1        | 100,0               | 100,0                           | 0,853695              | 1,0                    |
| 2        | 89,0                | 87,0                            | 0,0                   | 0,0                    |
| 3        | 100,0               | 90,0                            | 0,659368              | 0,480384               |
| 4        | 68,0                | 88,0                            | 0,394415              | 0,219006               |
| <b>5</b> | <b>100,0</b>        | <b>100,0</b>                    | <b>0,992837</b>       | <b>1,0</b>             |
| 6        | 100,0               | 95,0                            | 0,680435              | 0,784465               |
| 7        | 100,0               | 100,0                           | 0,853695              | 1,0                    |
| 8        | 100,0               | 93,0                            | 0,518008              | 0,679366               |
| 9        | 100,0               | 98,0                            | 0,787203              | 0,919866               |
| 10       | 100,0               | 97,0                            | 0,960544              | 0,877058               |
| 11       | 100,0               | 88,0                            | 0,526234              | 0,27735                |
| 12       | 100,0               | 98,0                            | 0,853695              | 0,919866               |
| 13       | 15,0                | 91,0                            | 0,204435              | 0,0                    |
| 14       | 100,0               | 88,0                            | 0,371731              | 0,27735                |
| 15       | 100,0               | 92,0                            | 0,695944              | 0,620174               |
| 16       | 100,0               | 98,0                            | 0,853695              | 0,919866               |
| 17       | 100,0               | 92,0                            | 0,724008              | 0,620174               |
| 18       | 100,0               | 96,4                            | 0,853695              | 0,850339               |
| 19       | 100,0               | 94,0                            | 0,723049              | 0,733799               |

Se analizaron las superficies de respuesta estimadas en función de la deseabilidad para analizar el efecto de los factores sobre los dos parámetros de respuesta de manera simultánea. El análisis de estas superficies es análogo al realizado anteriormente sobre cada respuesta por separado (Figuras 14 y 16). La superficie **(a)** de la figura 17 muestra

que la deseabilidad se maximiza cuando las concentraciones de catalizador son altas tanto en concentraciones elevadas como en concentraciones bajas de peróxido. Este comportamiento sugiere, que bajo altas concentraciones de peróxido se obtiene buen desempeño para las dos respuestas, posiblemente debido al ataque directo del peróxido sobre los sustratos orgánicos, pero casi idéntico desempeño se puede lograr para el sistema a bajas concentraciones de peróxido, condiciones bajo las cuales se maximizan las respuestas deseadas, pero en este caso gracias a que la mayor parte de las moléculas del agente oxidante consiguen sitios activos disponibles en los cuales transformarse en especies radicales más fuertemente oxidantes que el peróxido de hidrógeno molecular. Este es un resultado muy importante en el sentido de que fortalece la viabilidad de emplear esta tecnología para mejorar el tratamiento de aguas superficiales en la producción de agua potable a escala real, a un costo más bajo. Se presenta igualmente un mínimo considerable cuando la cantidad de catalizador es baja, mostrando por tanto que se requiere una cantidad apreciable de sitios activos para que la oxidación sea más eficiente.

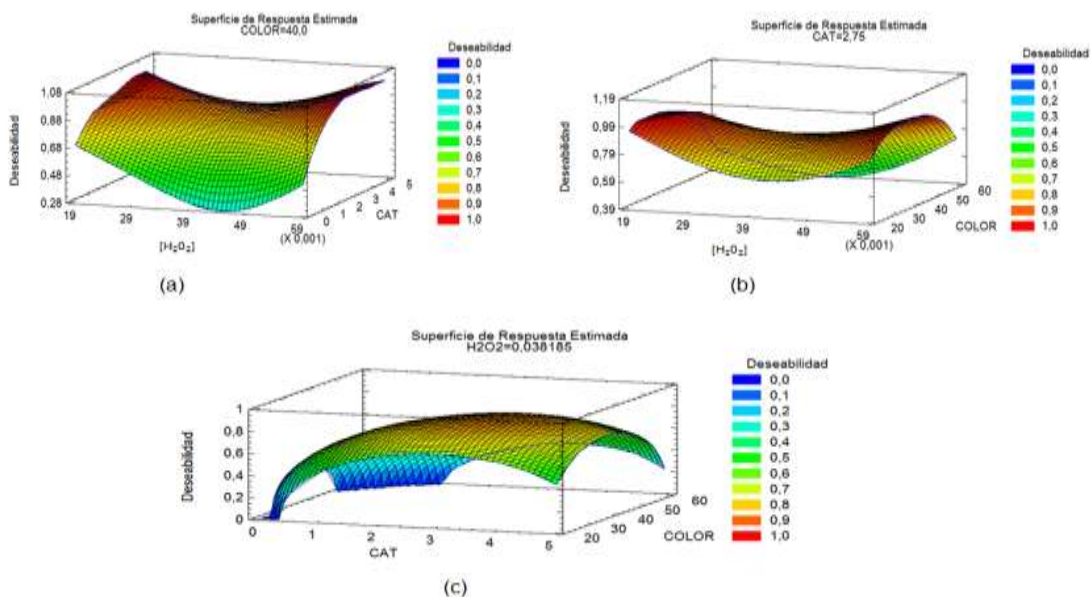




Figura 17. Diagramas de superficie respuesta combinada % eliminación color - % eliminación UV<sub>254</sub> (deseabilidad)

De igual forma, la deseabilidad disminuye cuando la concentración de color del agua a tratar es alta y la concentración y dosis de peróxido es baja (grafico **(b)** en figura 17), pero el máximo se obtiene cuando a concentración intermedia de color de entrada a cualquier concentración de peróxido, por razones similares a las explicadas anteriormente para la superficie **(a)**. De manera análoga a la respuesta eliminación de UV<sub>254</sub>, la región de máxima deseabilidad en la superficie de carga de catalizador – color de entrada **(c)** se alcanza a concentraciones intermedias de color y desplazadas levemente hacia valores altos de cantidad de catalizador (entre 3,5 y 4,0 g catalizador/L), sugiriendo una relación importante entre la cantidad de superficie disponible en el catalizador y la cantidad de materia orgánica que se puede transformar allí, ya que cuando la cantidad de catalizador es baja y la concentración de color es alta la deseabilidad se minimiza. Esto puede obedecer a que la apropiada degradación de la materia orgánica no solo requiere de una eficaz activación del agente oxidante en la superficie del catalizador, sino que también se favorece cuando hay suficiente superficie disponible para que los sustratos orgánicos se encuentren igualmente en buena proporción adsorbidos y por tanto más fácilmente oxidables por los radicales recién generados en los sitios activos.

Con el anterior análisis se encontraron los valores óptimos de operación de la PCFH aplicada en la eliminación de MON representada indirectamente mediante el color verdadero y la fracción aromática por la absorción a 254 nm. Los principales resultados del tratamiento estadístico se resumen en la tabla 23.

Tabla 23. Valores óptimos arrojados por el análisis multivariable

| Factor                                 | Bajo  | Alto  | Óptimo |
|--|-------|-------|--------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) | 19,09 | 57,28 | 19,26  |

|             |      |      |         |
|-------------|------|------|---------|
| CAT (g/L)   | 0,5  | 5,0  | 3,98276 |
| COLOR (UPC) | 20,0 | 60,0 | 42,7332 |

Estos resultados permiten concluir que la eliminación de la materia orgánica mediante la PCFH se da satisfactoriamente empleando dosis bajas de peróxido cuando se utiliza una cantidad suficiente de catalizador. Igualmente confirma que la tecnología es eficiente en la decolorización y degradación de la fracción aromática presente en la MON disuelta del río Pasto y otras fuentes de abastecimiento con color verdadero entre 20 y 60 UPC. Estos resultados son satisfactorios ya permiten concluir que la reacción será efectiva en concentraciones de color intermedias, empleando dosis de peróxido bajas cuando se emplea una cantidad de catalizador suficiente, lo que significa que el catalizador está activando eficientemente el peróxido para la producción de los radicales hidroxilo que atacarán a las moléculas de la MON presente.

#### 4.3.4. Análisis de varianza multifactorial para la respuesta Carbono Orgánico Total (COT).

El diseño de experimentos se analizó teniendo en cuenta como variables de respuesta las mencionadas anteriormente (% eliminación color, % eliminación UV<sub>254</sub>). Sin embargo, al final de cada ensayo catalítico se reservó muestra para su análisis de Carbono Orgánico Total COT (tabla 24); por lo tanto, se hizo un análisis de varianza para evaluar el efecto de los factores sobre este parámetro de respuesta (tabla 24). En base a varias pruebas y gráficos fue posible determinar qué factores tenían un efecto estadísticamente significativo sobre la COT del efluente de reacción. También se evaluó la significancia de las interacciones entre los factores, en caso de que los datos disponibles fueran suficientes.

Tabla 24. Resultados COT (1 h de reacción) para los ensayos catalíticos

| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b><br><b>(mmol/L)</b> | <b>CAT</b><br><b>(g/L)</b> | <b>COLOR</b><br><b>(UPC)</b> | <b>COT</b><br><b>(mg C/L)</b> |
|--|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 38,18  | 2,75                       | 20                           | 10,9                          |
| 57,28  | 0,50                       | 20                           | 5,57                          |
| 57,28  | 5,00                       | 60                           | 14,5                          |
| 38,18  | 5,00                       | 40                           | 12,9                          |
| 57,28  | 0,50                       | 60                           | 11,2                          |
| 19,09  | 0,50                       | 20                           | 7,35                          |
| 19,09  | 0,50                       | 60                           | 4,66                          |
| 38,18  | 2,75                       | 40                           | 19,8                          |
| 19,09  | 5,00                       | 20                           | 18,1                          |
| 38,18  | 2,75                       | 40                           | 17,9                          |
| 19,09  | 5,00                       | 60                           | 14,7                          |
| 19,09  | 2,75                       | 40                           | 9,05                          |
| 38,18  | 2,75                       | 40                           | 6,65                          |
| 38,18  | 0,50                       | 40                           | 8,77                          |
| 57,28  | 2,75                       | 40                           | 14,3                          |
| 38,18  | 2,75                       | 40                           | 18,5                          |
| 57,28  | 5,00                       | 20                           | 11,1                          |
| 38,18  | 2,75                       | 40                           | 7,38                          |
| 38,18  | 2,75                       | 60                           | 33,5                          |

La tabla 25 (ANOVA) descompone la variabilidad de COT en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores mostró un efecto estadísticamente significativo sobre COT con un 95,0% de nivel de confianza. Para comprobar esto, se realizó un gráfico de residuos con el fin de visualizar la dispersión de los datos y poder explicar los resultados obtenidos (Figura 18).

Tabla 25. Análisis de Varianza ANOVA para la respuesta COT

| <b>Fuente</b>                   | <b>Suma de Cuadrados</b> | <b>GL*</b> | <b>Cuadrado Medio</b> | <b>Razón-F</b> | <b>Valor-P</b> |
|---------------------------------|--------------------------|------------|-----------------------|----------------|----------------|
| <b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>     |                          |            |                       |                |                |
| A:CAT                           | 191,395                  | 2          | 95,6976               | 2,62           | 0,1135         |
| B:COLOR                         | 163,873                  | 2          | 81,9364               | 2,25           | 0,1485         |
| C:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 56,1985                  | 2          | 28,0992               | 0,77           | 0,4846         |

|                   |         |    |         |
|-------------------|---------|----|---------|
| RESIDUOS          | 437,893 | 12 | 36,4911 |
| TOTAL (CORREGIDO) | 827,425 | 18 |         |

\* GL: Grados de libertad; Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

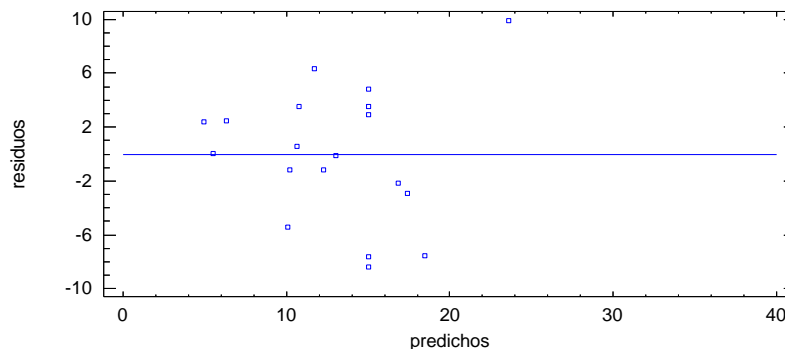


Figura 18. Gráfico de residuos para respuesta COT

El gráfico de residuos muestra la existencia de datos atípicos que hacen que el valor de los residuos se incremente lo que sugiere que posiblemente el modelo no se ajusta a la variable de interés debido a una alta dispersión entre los datos. Por lo tanto se recomienda realizar otra serie de ensayos con miras a evaluar dicha dispersión y si el modelo definitivamente no sea ajusta, encontrar un modelo alternativo y adecuado para la interpretación de los resultados para el parámetro COT.

#### 4.4. Ensayos catalíticos de eliminación de MON a escala de 100L

Los ensayos a escala piloto se realizaron en la planta de Centenario de EMPOPASTO S.A. E.S.P. Se adaptó un tanque de 250 L con burbujeo constante por compresor. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo primero sobre 100 L de agua del río Pasto y luego en otro ensayo sobre 100 L de agua del río Piedras. La comparación de los dos ensayos se muestra en la figura 19 al iniciar la reacción (tiempo 0 minutos) y al finalizar (tiempo 240 min).

Como se muestra en la figura 19, se puede inferir a simple vista que a pesar de que en los dos ríos hubo eliminación del color, en el río Piedras se percibió una menor decoloración, lo que se explica más adelante con las gráficas en función del % de eliminación de color y del % de eliminación de  $UV_{254}$ .

Por su parte, en la figura 19 se muestra el desempeño de la tecnología PCFH en la eliminación de color verdadero de las dos fuentes de abastecimiento. Cada ensayo piloto se llevó a cabo a con la concentración de peróxido de hidrógeno calculada con la Ecuación 1, para el color verdadero medido experimentalmente sobre la respectiva muestra, que fue de 33 UPC en ambos casos. Aunque no se cuenta con modelo matemático para el agua del río Piedras, se hizo la aproximación de calcular la concentración de peróxido de hidrógeno a partir del modelo obtenido para el agua del río Pasto. En primera medida se puede observar que se obtiene una eliminación del color verdadero del 100 % al cabo de una hora de reacción para las aguas de los dos ríos.

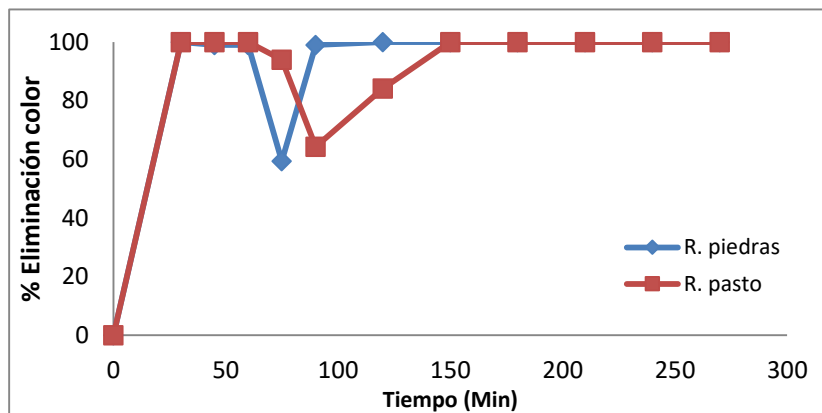


Figura 19. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta eliminación de color verdadero

Observando el comportamiento de la reacción en los dos ríos (Figura 19), se puede evidenciar que hay desplazamiento de la materia orgánica por parte del peróxido de hidrógeno; mientras en el agua del río Pasto este desplazamiento comienza a los 75 min

de proceso (45 min de reacción en contacto con el peróxido), en el río Piedras a este mismo tiempo ya ha alcanzado su máximo (mínimo de eliminación de color producto de este fenómeno). De igual manera, la decolorización completa de allí en adelante se alcanza 60 minutos más rápido sobre el agua del río Piedras (90 minutos de proceso, 60 minutos de reacción) que sobre el agua del río Pasto (150 minutos de proceso, 120 minutos de reacción). Esto sugiere que posiblemente las especies cromóforas responsables del color en el agua cruda del río Pasto tienen una mayor afinidad por la superficie del catalizador que las del río Piedras, pero también que son de más difícil degradación oxidativa por los radicales hidroxilo o el mismo peróxido de hidrógeno libre. Un comportamiento similar se observa frente a la eliminación de la fracción aromática (figura 20), en donde aunque en este caso el desplazamiento ocurre primero sobre el agua del río Pasto, el máximo porcentaje de eliminación para este afluente solo se alcanza a los 240 minutos de proceso (210 minutos de reacción) mientras que se logra en solo 180 minutos de proceso (150 minutos de reacción) sobre el agua del río Piedras. Esto es un resultado muy importante que sugiere una tratabilidad más sencilla del agua del río Piedras frente a la del río Pasto con la tecnología PCFH, considerando que se trata de una fuente de abastecimiento alternativa para la ciudad de Pasto y a emplearse intensivamente durante los próximos 25 años. Algo importante es que, al igual que con los ensayos a escala de laboratorio, en los ensayos piloto tampoco se alcanzó el 100 % de eliminación de la absorbancia a 254 nm, lo que demuestra que la eliminación de aromaticidad demanda mayor poder oxidante frente a la decoloración del efluente; sin embargo, se logró un 98 % de eliminación de aromaticidad para ambos afluentes en 4 h de reacción.

En la figura 20 se evidencia una eliminación del 100 % de  $UV_{254}$  o grupos aromáticos al cabo de una hora de reacción en el río Pasto, mientras que en el río Piedras no se

alcanzó a evidenciar una eliminación total. Esto se explica con la adsorción y el desplazamiento de grupos aromáticos, ya que se da más rápido en agua del río Pasto, posiblemente porque existe mayor contenido de cromóforos alifáticos que aromáticos, como se evidenció anteriormente la afinidad de estos grupos con el catalizador en la gráfica de tiempo vs % eliminación de color, esto también se explica cualitativamente en la figura 19, donde se dijo que al parecer hubo menos decoloración en el río Piedras. Para confirmar sobre el contenido de aromaticidad en la MON disuelta en las aguas de los dos ríos compararon gráficamente las absorbancias absolutas a lo largo del tratamiento (Figura 21). Se puede observar claramente que el contenido de aromaticidad es mayor en el agua del río Piedras, lo que puede explicar que a los 60 minutos totales de proceso (30 min de reacción) la eliminación de UV<sub>254</sub> (figura 20) alcanza aproximadamente el 90 % mientras que sobre el agua del río Pasto se alcanza el 100 %.

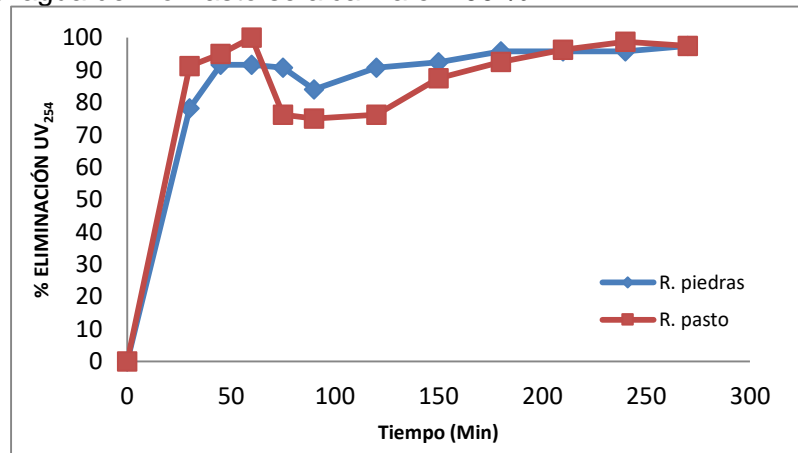


Figura 20. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta eliminación de UV<sub>254</sub>

De acuerdo a la figura 20 se puede afirmar igualmente que al parecer la aromaticidad de la MON presente en el rio Pasto es más biorefractaria que la del rio Piedras, y por tal razón la eliminación de la fracción aromática es más difícil de eliminar del agua de este río.

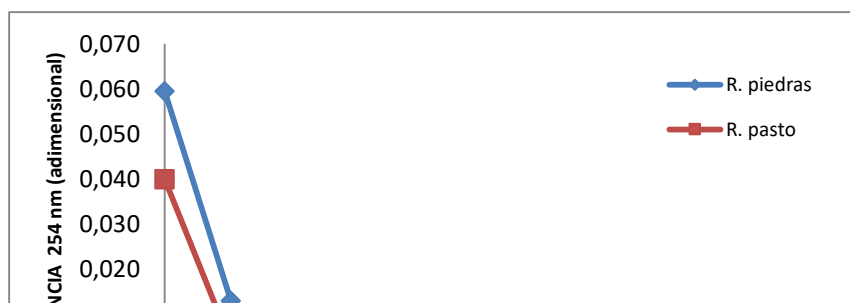


Figura 21. Ensayo piloto sobre aguas crudas de río Pasto o río Piedras respuesta de absorbancia a 254 nm

La comparación de los resultados obtenidos con las pruebas a escala piloto con los de los ensayos realizados a nivel de laboratorio permite inferir que el efecto del formado del catalizador en extrusados (Anexo 5) no afectó significativamente el desempeño en la eliminación de color ni tampoco en la remoción de la fracción aromática. Esto es importante, ya que el conformado de un catalizador, por ejemplo mediante extrusión, típicamente viene acompañado con mayores restricciones al transporte de materia y en algunos casos, con el sacrificio de una parte del área superficial de contacto disponible para la adsorción tanto de los contaminantes orgánicos presentes en el agua cruda, como del agente oxidante. En resumen, la actividad catalítica del material no se vio afectada y al contrario se evidenció que la eliminación tanto de color como de  $UV_{254}$  a escala piloto con el catalizador en forma de extrusados fue satisfactoria, más si se tiene en cuenta que las aguas crudas tratadas en los ensayos piloto estaban a unas temperaturas sensiblemente más bajas que las trabajadas en los ensayos a escala de laboratorio (8,0 °C para el ensayo sobre río Pasto, 6,0 °C en el ensayo sobre río Piedras). Por supuesto, se debe tener en cuenta que los ensayos piloto se efectuaron a 4 h de reacción, mientras que los realizados a escala de laboratorio, se efectuaron a 60 minutos totales de reacción.

De otro lado, dado que los análisis por EAA para el contenido de Fe en los muestras de todos los ensayos catalíticos arrojaron concentraciones menores a 0,1 mg/L, se puede



suponer que las especies de hierro formadas durante el proceso de intercalación/pilarización de la arcilla se fijaron fuertemente sobre las láminas del mineral arcilloso, explicando de esta manera su baja lixiviación en el medio de reacción, reflejando una alta estabilidad del catalizador.

#### 4.5. Análisis de COT en muestras de los ríos Pasto y Piedras

Igualmente, como en los ensayos a escala de laboratorio se tomaron muestras (t= 0, t=1, t=120, t= 240) durante los ensayos piloto para realizar un análisis sobre el carbono orgánico total, en los ríos Pasto y Piedras, los resultados se indican en la siguiente tabla:

Tabla 26. Resultados COT a escala piloto sobre muestras de los ríos Pasto y Piedras.

| TIEMPO | RIO PASTO  |                   | RIO PIEDRAS |                   |
|--------|------------|-------------------|-------------|-------------------|
|        | COT (mg/L) | % ELIMINACIÓN COT | COT (mg/L)  | % ELIMINACIÓN COT |
| 0      | 7,01       | 0,00              | 6,66        | 0,00              |
| 15     | 3,28       | 53,12             | 5,99        | 9,95              |
| 120    | 1,94       | 72,36             | 1,94        | 70,87             |
| 240    | 2,87       | 59,03             | 1,46        | 78,05             |

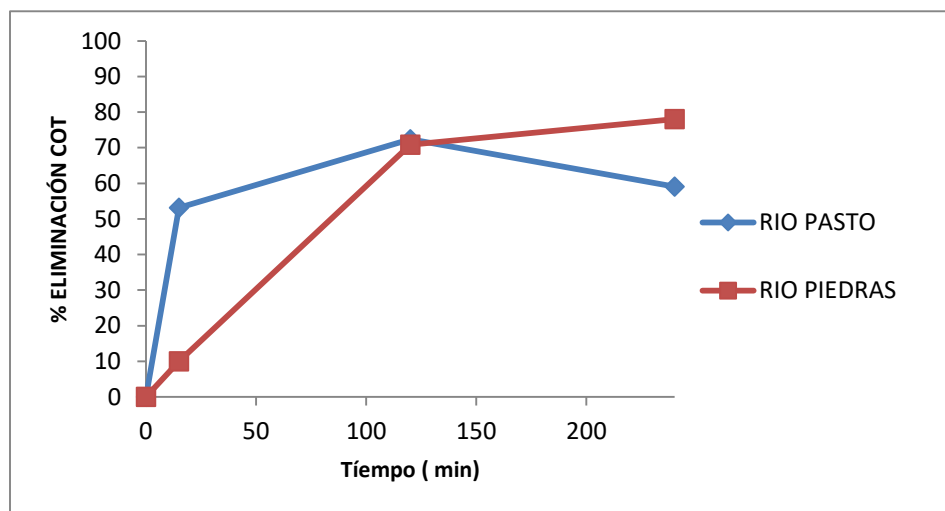


Figura 22. Eliminación de COT ríos Pasto y Piedras a escala piloto (100 L)

La figura 22 hace referencia a los resultados obtenidos en las muestras de los ensayos catalíticos a escala piloto de cada punto de los ríos Pasto y Piedras, a los 15 minutos de reacción se observa que hay una mayor eliminación del sustrato orgánico en el río Pasto.

De acuerdo al trabajo reportado previamente por Galeano *et al*<sup>98</sup>, se realizó una comparación de los ensayos catalíticos llevados a cabo sobre muestras superficiales del río Pasto valores de color verdadero comparables, para analizar el efecto del modo de adición y el pH de reacción. Las condiciones se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Comparación condiciones de evaluación del comportamiento catalítico de Al/Fe-PILC sobre muestras de agua cruda del río Pasto

| Fuente                                    | [DQO] <sub>0</sub><br>(mg O <sub>2</sub> /L) | Color<br>inicial<br>(UPC) | Carga<br>catal.<br>(g/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]<br>(mol/L) | Modo<br>adición<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | pH de<br>reacción | t de<br>reacción<br>(h) | Filtración                                   |
|---|--|---------------------------|--------------------------|---|--|-------------------|-------------------------|--|
| Reportado<br>Galeano <i>et al.</i> (2012) | 40,14  | 42                        | 0,5                      | 0,047                                       | 6,0 (mL/h)                                       | 3,7               | 4                       | Único<br>para todo<br>el ensayo              |
| Ensayo en<br>comparación<br>(test N19)    | -  | 40                        | 0,5                      | 0,038                                       | 50 % a<br>t = 0,<br>50 % a<br>12,5<br>(mL/h)     | 7,00              | 1                       | Uno para<br>cada<br>muestra<br>del<br>ensayo |

Las condiciones entre el ensayo reportado en el año 2012 y el realizado en el presente trabajo son casi idénticas en cuanto a color inicial, carga de catalizador y método de preparación del mismo. En el ensayo 2012 se obtuvo una remoción de color verdadero

<sup>98</sup> Galeano L.A. Op. Cid. p. 41

total antes de los 45 minutos de reacción, mientras que el ensayo catalítico N19 del presente estudio logró una eliminación cuantitativa del color en solo 15 minutos de reacción. Hay que resaltar que el ensayo catalítico tuvo una duración de 4 horas y el del test N19 de este trabajo duró solamente 1 hora. Si bien a los 15 min de reacción solo había ocurrido adsorción sobre el catalizador, el hecho de que no se observe disminución en el % eliminación de color después de los 15 min sugiere que la oxidación ocurrió muy rápidamente una vez se adicionó el peróxido y que posiblemente la adición del 50 % de la dosis al tiempo 0 de reacción favorece el desempeño del proceso en términos de decoloración. Este último modo de adición genera que en corto tiempo se pueda dar la eliminación de materia orgánica tanto por ataque de los radicales hidroxilos formados como posiblemente también por ataque directo del peróxido. Sin embargo, hay que señalar igualmente, que este modo de adición conlleva a que bajo algunas relaciones  $H_2O_2$ /catalizador, principalmente las elevadas, esto es, donde no se cuenta con suficiente superficie del catalizador disponible, se observe nuevamente color en el efluente debido al desplazamiento de sustancias cromóforas desde la superficie del catalizador hacia la fase fluida por desplazamiento ocasionado por el peróxido adicionado.

Otro aspecto importante que se debe notar, es que la filtración de las muestras durante los ensayos catalíticos puede ser un aspecto clave en los resultados a obtener; mientras el ensayo del año 2012 se llevó a cabo utilizando un solo filtro para todas las muestras tomadas a lo largo del ensayo, en los ensayos del presente trabajo se decidió emplear un filtro independiente para cada muestra, pues pruebas preliminares sugerían que en los poros del filtro se pueden acumular oligómeros orgánicos de tipo ácido húmico, que pueden comenzar a retener de manera acumulativa cada vez mayor proporción de la MON presente en las muestras, y no solo el catalizador suspendido afectando los resultados. Por

último, otra conclusión muy importante que se puede sacar de la comparación de los datos en la tabla 26, es que pese a realizar el proceso oxidativo a pH natural del agua de abastecimiento y no al pH óptimo reportado para este tipo de catalizadores, se obtuvo una alta eficiencia en la eliminación del color; es un resultado satisfactorio y que fortalece la viabilidad de aplicar la tecnología a escala real, ya que no se requeriría ajuste de pH del afluente para lograr un tratamiento eficiente.

## CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo era estudiar el efecto de los principales parámetros de operación de la tecnología PCFH activada con un catalizador Al/Fe-PILC: (i) dosis de peróxido, (ii) carga de catalizador y (iii) color inicial del afluente, sobre la eliminación de MON en aguas en aguas superficiales de los ríos Pasto y Piedras; para esto se preparó un catalizador en medio concentrado:  $CTM = 0,6$  moles/L,  $RAM_{Fe} = 5,0$  % y  $RH = 1,6$ . La reproducibilidad de esta preparación fue comparada con trabajos anteriores, prueba que resultó satisfactoria de acuerdo a las características fisicoquímicas del catalizador; se verificó la incorporación de los metales Al y Fe y los patrones DRX evidenciaron claramente un incremento en el espaciado basal de la arcilla producto de la inserción de las especies oligoméricas. De otro lado, se demostró que la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración de peróxido remanente no son parámetros de respuesta confiables para el seguimiento de éste tipo de procesos sobre aguas superficiales, debido a que el rango típico de las concentraciones en los sistemas reales suele estar por debajo del rango lineal operativo para el método estándar.

De acuerdo a lo anterior, los principales hallazgos de esta investigación se pueden resumir en las siguientes conclusiones.

### Eliminación catalítica de MON presente en aguas superficiales:

- En los ensayos catalíticos con mayor carga de catalizador (5,0 g/L) se obtuvo una eliminación de color verdadero más rápida, alcanzando un 100 % de decolorización a los 15 minutos de reacción comparando con los ensayos de baja carga de catalizador; finalmente al cabo de una hora de reacción se obtuvo la eliminación total de color .

- La eliminación de MON se puede dar muy eficientemente por dos vías: el ataque de los radicales HO· previamente generados por la activación catalítica del peróxido, la cual prevalece a bajas concentraciones de peróxido y medias a elevadas de catalizador, y otra por el ataque directo por parte del agente oxidante sin previa activación catalítica, la cual prevalece para elevadas dosis de peróxido de hidrógeno y bajas concentraciones de catalizador.

- A diferencia de lo que se esperaba, colores iniciales bajos (20 UPC) no necesariamente llevaron a mayor eficiencia en la decoloración del sistema, lo que posiblemente obedece al papel que juega la concentración de MON dentro de la cinética global de la reacción de oxidación.

- Los ensayos catalíticos demostraron que tan pronto se adiciona el peróxido de hidrógeno ocurre un desplazamiento parcial de la MON previamente adsorbida sobre la superficie del catalizador hacia la fase fluida. Este efecto naturalmente es más pronunciado cuando se emplea una baja carga de catalizador, por lo que para evitar recoloración del efluente durante el tratamiento conviene emplear altas cargas de catalizador, dentro de los límites estudiados.

- En general, se encontró que la eliminación de aromaticidad del sistema resultó más difícil para el tratamiento oxidante que la eliminación de color, de lo cual se puede deducir que los grupos cromóforos responsables del color en estas aguas, aunque presentan una contribución importante de grupos aromáticos, pueden ser también de naturaleza alifática.

- Una variable experimental que posiblemente afectó los resultados, tanto de decoloración como de eliminación de fracción aromática (disminución de la absorbancia a 254 nm), fue la adición de dióxido de manganeso para desactivar cualquier remanente de

peróxido entre el momento del muestreo y el momento de la lectura espectrofotométrica. Para futuros estudios se debe disminuir la relación de  $\text{MnO}_{2(s)}$  a volumen de muestra hasta cantidades catalíticas del orden de 0,1 a 1,0 g/L para evitar una contribución importante de adsorción que afecte el color y la concentración de MON en las muestras.

- La aplicación de la metodología de superficies de respuesta al diseño estadístico de experimentos permitió obtener modelos estadísticos en base a los factores experimentales más influyentes, para cada parámetro de respuesta. La optimización mediante esta metodología puede resultar muy útil para facilitar la aplicación de la tecnología PCFH a escala real. Con la ecuación en función de la respuesta (% eliminación de color), se pudo calcular la concentración de peróxido de hidrógeno más apropiada para llevar a cabo los ensayos piloto sobre aguas totalmente crudas de las fuentes de abastecimiento Pasto y Piedras de EMPOPASTO S.A. E.S.P.

- El tratamiento estadístico mostró una carga óptima de catalizador en alrededor de 4,0 g/L para maximizar simultáneamente la eliminación de color y de aromaticidad ( $A_{254}$ ) del sistema, para concentraciones intermedias de color verdadero (30 a 40 UPC) en el afluente de reacción.

- La dispersión considerable en los datos de COT, servicio especializado contratado con entidad externa, impidió establecer el efecto de los factores objeto de estudio, sobre el grado de mineralización (conversión hasta  $\text{CO}_2$ ) de la MON presente en el agua superficial del río Pasto.

- Los ensayos catalíticos a escala piloto de 100 L demostraron excelente desempeño de la tecnología PCFH en la eliminación de color y aromaticidad sobre aguas crudas de los ríos Pasto y Piedras. Se logró la decolorización total del sistema en menos

de 1 h de reacción y la eliminación de hasta el 98 % de la aromaticidad presente en el sistema en 3 h de reacción.

- La MON presente en el río Piedras demostró una mayor contribución de aromaticidad que la del río Pasto pero, a diferencia de esta última, presenta mayor tratabilidad mediante la tecnología PCFH, posiblemente gracias a su mayor afinidad por la superficie del catalizador tipo Al/Fe-PILC desarrollado en el Grupo GIMFC de la Universidad de Nariño.



## RECOMENDACIONES

De acuerdo al trabajo realizado en los ensayos catalíticos, se puede estimar que aproximadamente a los 15 minutos de reacción se alcanza una eliminación del 100 % de color, por tal razón se puede recomendar que en estudios posteriores se tenga en cuenta este tiempo de reacción el cual se puede minimizar y alcanzar una buena eliminación de color.

Independientemente de la cantidad inicial de color en todos los ensayos catalíticos, se determinó que la dosis óptima para alcanzar la eliminación del 100 % de color es la concentración mínima de peróxido de hidrogeno, por lo tanto para estudios posteriores se recomienda bajar las dosis de peróxido y así analizar el efecto que puede haber en la decoloración de aguas superficiales, con aun menores consumos de este reactivo oxidante.

## BIBLIOGRAFÍA

Alejandra S. T., Aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta para el Mejoramiento de la Calidad del Aceite de Soya, Hermosillo, México, Trabajo de grado (licenciado en matemáticas), Universidad de Sonora, división de ciencias exactas y naturales. Departamento de Matemáticas, (2004)

Allouche L., Huguenard C., Taulelle F. 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids.*, 62 (2001) 1525-1531.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, 5220D, 2120C (2005).

Araña J., González O., Miranda M., Doña J.M., Herrera J., Pérez J. TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study *Appl. Catal.*, B 36 (2002) 113-124.

Atwater J., Akse J., Mckinnis J., Thompson J. Low Temperature Aqueous Phase Catalytic Oxidation of Phenol. *Chemosphere*, 34(1) (1997) 203

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

Banat. F., Al-Bashir. B., Al-Asheh. S., Hayajneh. O. Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391.

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.*, 298 (2006) 188–193.

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.* (2006) 188–193.

Bergaoui. L. , Lambert, J.-F., Franck. R., Suquet. H., Robert. J.L. Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 2229.

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.

Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A., Jefferson B., Treatment of disinfection by-product precursors. *Environ. Technol.* 32 (2011) 1-25.

Bravo P. F., Luna C.D., "Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de pasto". San Juan de Pasto, trabajo de grado (Química). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, (2013).

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

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

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. *App. Cat. A: General*, 334 (2008) 168–172.

Catrinescu C., Teodosiu. C., Macoveanu. M., Miehe-brendle. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Le Dred, Water Res.* 37 (2003) 1154.

Chirchi L., Ghorbel A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4- nitrophenol degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 271– 276.

Cybulski A., Catalytic wet air oxidation: Are monolithic catalysts and reactors feasible? *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4007–4033.

Demirel M., Kayan B., Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation. *Int. J. Ind. Chem.*, 3 (2012) Art. 24.

Dickenson E.R.V., Scott Summers R., Croué J-P., Gallard H., Haloacetic acid and trihalomethane formation from the chlorination and bromination of aliphatic  $\beta$ -dicarbonyl acid model compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3226–3233.

Fernández P., Blanco J., Sichel., Malato S., Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catal. Today* 101 (2005) 345–352.

Farhataziz A., Ross B. Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. *Data Ser. USA Natl. Bur. Stand.*, 59-68 (1977).

Galan E. (1990). "Arcillas" En: Recursos Minerales de España. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 23-25.

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

Galeano L.A., Gil A., Vicente M., 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.

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

Galeano L.A., "Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn". Tesis doctoral en Reactividad y Tecnología Químicas. Departamento de Química inorgánica. Universidad de Salamanca. (2011).

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

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

Galeano L.A., Vicente M.A., Gil A., Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, 56(03) (2014) 239 - 287.

Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (2007) 145-212.

Goslan E., Gurses F., Banks J., Parsons S. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere* 65 (2006) 1113-1119.

Korth A., Fiebiger 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.

- 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.
- Lanao M., Ormad M.P., Ibarz C., Miguel N., Ovelleiro J.L., Bactericidal effectiveness of O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> on *Clostridium perfringens*. *Ozone-Sci. Eng.* 30 (2008) 431-438.
- 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.
- Levec J., Pintar A., Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal. Today* 124 (2007) 172–184.
- Maes N., Vansant E.F. Study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Micropor. Mater.* 4 (1995) 43.
- 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.
- Malla P. B., Komarneni S. Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: Water-sorption properties *Clays and Clay Miner.* 38 (1990) 363.
- Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.
- Ministerio de la Protección Social. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Resolución Número 2115 de junio 22 de 2007. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano pp 1-32.
- Mosteo R., Miguel N., Martín-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.
- 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.
- 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.
- Nogueira R.F., Oliveira M.C., Paterlini W.C., Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66 (2005) 86–91.

- Odom I. E., Phil Trans. R. Soc. London. Smectite clay Minerals: Properties and Uses. A311 (1984) 391-409.
- Oliveira R., Almeida M.F., Santos L., Madeira L.M., Experimental Design of 2,4-Dichlorophenol Oxidation by Fenton's Reaction. Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 1266-1276.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M., Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. Water Sci. Technol., 35 (1997) 223–230.
- Pérez M., Torrades F., Peral J., Lizama C., Bravo C., Casas S., Freer J., Mansilla H.D., Multivariate approach to photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent. Appl. Catal. B: Environ., 33 (2001) 89–96.
- Pinnavaia T., Tzou M., Landau D., Raythatha R. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. J. Mol. Catal., 27 (1984) 195-212.
- Pinnavaia T.J., Intercalated clay catalysts. Science, 220 (1983) 365-371.
- Poncelet G. Schultz, A. Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems;* Setton, R. (Ed) (1986) 165.
- Ramírez J.H., Costa C.A., Madeira L.M., Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II using Fenton's Reagent. Catal. Today., 68 (2005) 107-108.
- Ramirez J.H., Lampinen M., Vicente M., Costa C., Madeira L., 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.
- 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.
- 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.
- Rincón A-G., Pulgarín C., Absence of E. coli regrowth after Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. Catal. Today 124 (2007) 204–214.
- Rook J.J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. Environ. Sci. Technol. 11 (1977) 478–482.
- Santos. A., Yustos. P., Quintanilla. A., Rodríguez. S., Garcia. F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase Appl. Catal. B39 (2002) 97.

Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R., Moreno, S., Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction., *Catal Today.*, 133–135 (2008) 530–533.

Sanabria N., Ávila P., Yates M., Rasmussen S., Molina R., Moreno S., Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites *Appl Clay Sci.*, 47 (2010) 283–289.

Sarathy S., Mohseni M., Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. *Water Res.* 44 (2010) 4087–4096.

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.

Singh, V.; Sapehiyia, V.; Kad, G.L., Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranlation of different symmetrical 1,n-diols and various alcohols using ZrO<sub>2</sub>-pillared clay. *Novel Catal. Comm.*, 5 (2004) 463–468.

Siqueiros A. “Aplicación de la Metodología de Superficies de Respuestas para el Mejoramiento de la Calidad del Aceite de Soya”. Tesis de pregrado. Universidad de Sonora - México (2004).

Souza P., Vieira A. C. Arcillas como catalizadores industriales. *Revista Brasileira de Engenharia Quim.* (1988) 11, 35

Suzuki K., Mori T., Kawase K., Sakamo H., Lida S. Preparation Of Delaminated Clay Having A Narrow Micropore Distribution In the Presence Of Hydroxylaluminum Cations And Polyvinyl Alcohol. *Clays and Clay Miner.* 36(2) (1988) 147-152.

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.

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

Torrades F., Pérez M., Mansilla H., Peral J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53 (2003) 1211–1220.

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.

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

Zhang H., Choi H.J., Canazo P., Huang C-P. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of leachate. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1306–1312.

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.



## ANEXOS

## ANEXO 1

### RECTAS DE CALIBRACIÓN DETERMINACIÓN DE METALES POR EAA

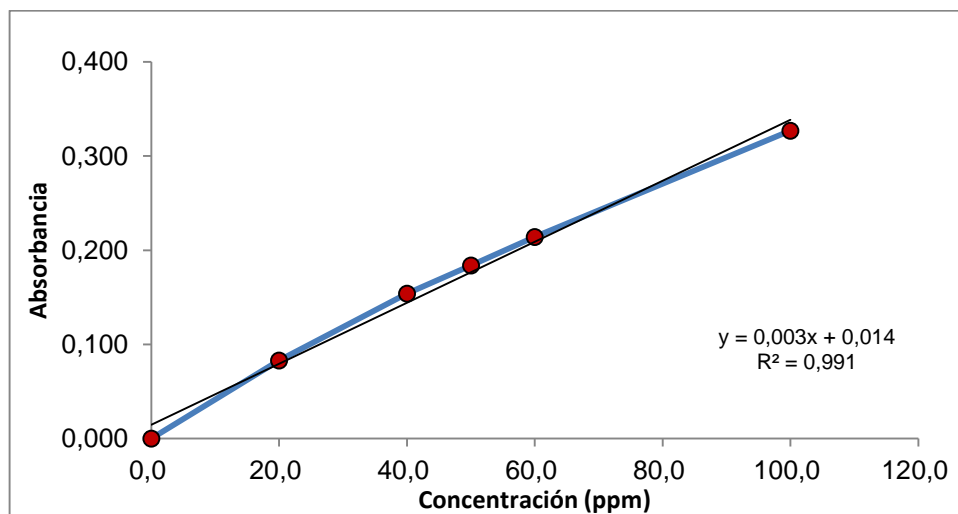
Curva de calibración aluminio

| CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ALUMINIO |             |
|------------------------------------|-------------|
| PATRÓN Al (ppm)                    | ABSORBANCIA |
| 0,0                                | 0,000       |
| 20,0                               | 0,083       |
| 40,0                               | 0,154       |
| 50,0                               | 0,184       |
| 60,0                               | 0,214       |
| 100,0                              | 0,327       |

Características de linealidad de aluminio

| Linealidad R <sup>2</sup> | Límite de detección (mg O <sub>2</sub> /L) | Límite de cuantificación (mg O <sub>2</sub> /L) |
|---------------------------|--|---|
| 0,991                     | 10,73                                      | 35,76   |

Curva de calibración aluminio



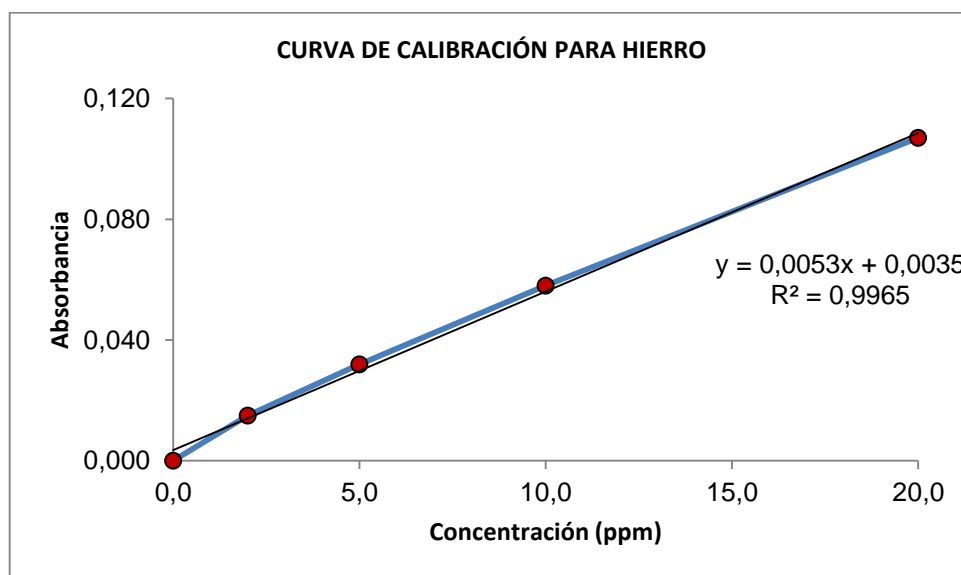
Curva de calibración hierro

| CURVA DE CALIBRACIÓN PARA HIERRO |             |
|----------------------------------|-------------|
| PATRÓN Fe (ppm)                  | ABSORBANCIA |
| 0,0                              | 0,000       |
| 2,0                              | 0,015       |
| 5,0                              | 0,032       |
| 10,0                             | 0,058       |
| 20,0                             | 0,107       |

Características de linealidad de hierro

| Linealidad R <sup>2</sup> | Límite de detección (mg O <sub>2</sub> /L) | Límite de cuantificación (mg O <sub>2</sub> /L) |
|---------------------------|--|---|
| 0,9965                    | 16,49                                      | 54,96   |

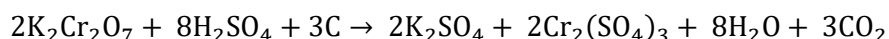
Curva de calibración hierro



## ANEXO 2

## Determinación DQO rango bajo

La Determinación de DQO se realizó por el método colorimétrico a reflujo cerrado (5220D). La Demanda química de oxígeno es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en una muestra, tanto orgánicos como inorgánicos, por la acción de agentes fuertemente oxidantes en medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg O<sub>2</sub>/ L). La muestra se sometió a un reflujo cerrado con exceso de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). La reacción que ocurre en presencia de materia orgánica es la siguiente:



Este exceso de dicromato se determinó fotométricamente, midiendo a 600 nm y determinando de forma indirecta el oxígeno consumido. Para la curva de calibración de DQO se elaboraron once patrones a partir del estándar de Ftalato Ácido de Potasio (FHP) con una DQO teórica de 500 mg O<sub>2</sub>/L, que corresponde a una concentración de 425 mg/L de FHP.

En la determinación de la DQO en rango bajo de concentraciones se emplearon las siguientes cantidades:

### Volúmenes de reactivos para DQO en rango bajo

| Reactivo   | Cantidad (mL) | Función           |
|--|---------------|-------------------|
| Patrones preparados a partir de una solución de Ftalato Ácido de Potasio FHP con DQO teórica de 500 mg O <sub>2</sub> /L | 2,5           | Solución Patrón   |
| Muestra  | 2,5           | Matriz a analizar |
| Reactivo de Ácido Sulfúrico  | 3,0           | Catalizador       |
| Solución de Digestión de Dicromato de Potasio  | 2,0           | Analito a medir   |

La adición de reactivos se llevó a cabo en tubos de digestión de 10 mL provistos con tapa rosca, una vez finalizada la adición los tubos se tapan, se aseguran y se invierten para

mezclar el contenido. Posteriormente se someten a digestión a 150 °C en un digestor de horno de bloque durante 2 horas. Finalizada la digestión las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente y se lee su absorbancia a 444 nm<sup>99</sup>.

### RECTA DE CALIBRACIÓN DETERMINACIÓN DQO RANGO BAJO

Un volumen de 50,0 mL de cada patrón se prepara a partir de una disolución estándar de 425 mg/L de FHP, la cual posee una DQO teórica 500 mgO<sub>2</sub>/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se prepara adicionando agua tipo I en lugar del volumen de muestra o patrón.

Patrones para la DQO rango bajo

| Patrón | DQO (mg O <sub>2</sub> /L) | Volumen del estándar de FHP (mL) | Absorbancia |
|--------|----------------------------|----------------------------------|-------------|
| 1      | 0                          | 0                                | 0,242       |
| 2      | 3                          | 60                               | 0,222       |
| 3      | 5                          | 100                              | 0,214       |
| 4      | 10                         | 200                              | 0,212       |
| 5      | 30                         | 600                              | 0,163       |
| 6      | 40                         | 800                              | 0,140       |
| 7      | 50                         | 1000                             | 0,115       |
| 8      | 60                         | 1200                             | 0,110       |
| 9      | 80                         | 1600                             | 0,068       |
| 10     | 90                         | 1800                             | 0,049       |
| 11     | 100                        | 2000                             | 0,043       |

Características de linealidad del método

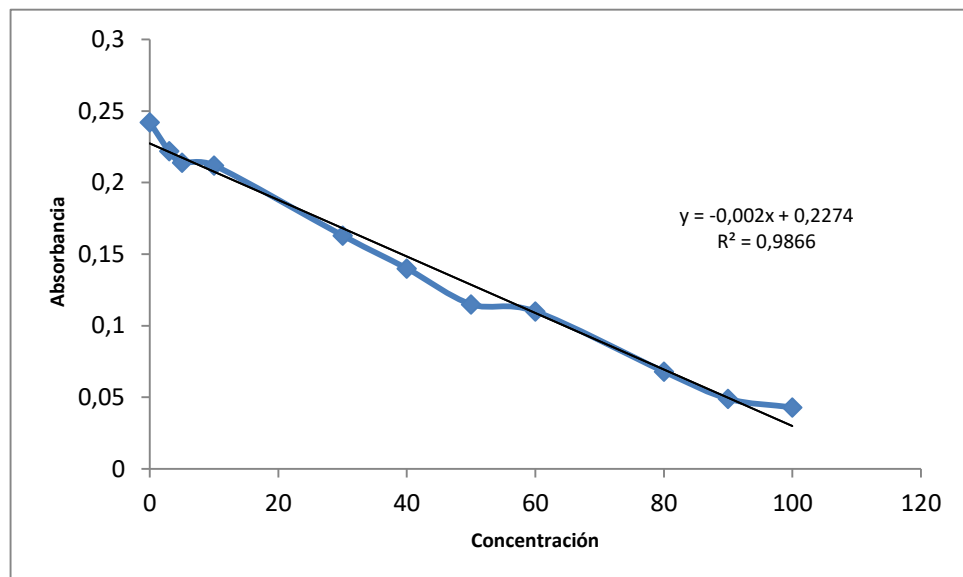
<sup>99</sup> Ibid. p. 43

La siguiente Tabla recoge los datos de linealidad de la curva de calibración obtenida aplicando el procedimiento para la determinación de DQO en rango bajo por el método colorimétrico. El límite de detección y cuantificación fueron calculados usando el método de Miller para un nivel de confianza del 95,0 %.

Características de linealidad de DQO rango bajo

| Linealidad R <sup>2</sup> | Límite de detección (mg O <sub>2</sub> /L) | Límite de cuantificación (mg O <sub>2</sub> /L) |
|---------------------------|--|---|
| 0,9866                    | 13,44                                      | 44,80   |

Curva de calibración DQO rango bajo (0 – 100 mgO<sub>2</sub>/L)



### ANEXO 3

## RECTA DE CALIBRACIÓN DETERMINACIÓN COLOR VERDADERO

Se partió de una disolución estándar de platino – cobalto de 500 unidades patrón de platino –cobalto, se realizó la siguiente curva:

Curva de calibración color verdadero

| PATRÓN | COLOR VERDADERO (UPC) | VOLUMEN DE ESTANDAR 500 UPC (mL) | ABSORBANCIA 455 nm (PROMEDIO) |
|--------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| B      | 0                     | 0,0                              | 0,00000                       |
| 1      | 3                     | 0,6                              | 0,00200                       |
| 2      | 4                     | 0,8                              | 0,00242                       |
| 3      | 5                     | 1,0                              | 0,00321                       |
| 4      | 10                    | 2,0                              | 0,00523                       |
| 5      | 15                    | 3,0                              | 0,00533                       |
| 6      | 20                    | 4,0                              | 0,00678                       |
| 7      | 25                    | 5,0                              | 0,00767                       |
| 8      | 30                    | 6,0                              | 0,00978                       |
| 9      | 40                    | 8,0                              | 0,01183                       |
| 10     | 50                    | 10,0                             | 0,01400                       |
| 11     | 60                    | 12,0                             | 0,01683                       |
| 12     | 70                    | 14,0                             | 0,01983                       |
| 13     | 80                    | 16,0                             | 0,02200                       |
| 14     | 90                    | 18,0                             | 0,02500                       |
| 15     | 100                   | 20,0                             | 0,02700                       |

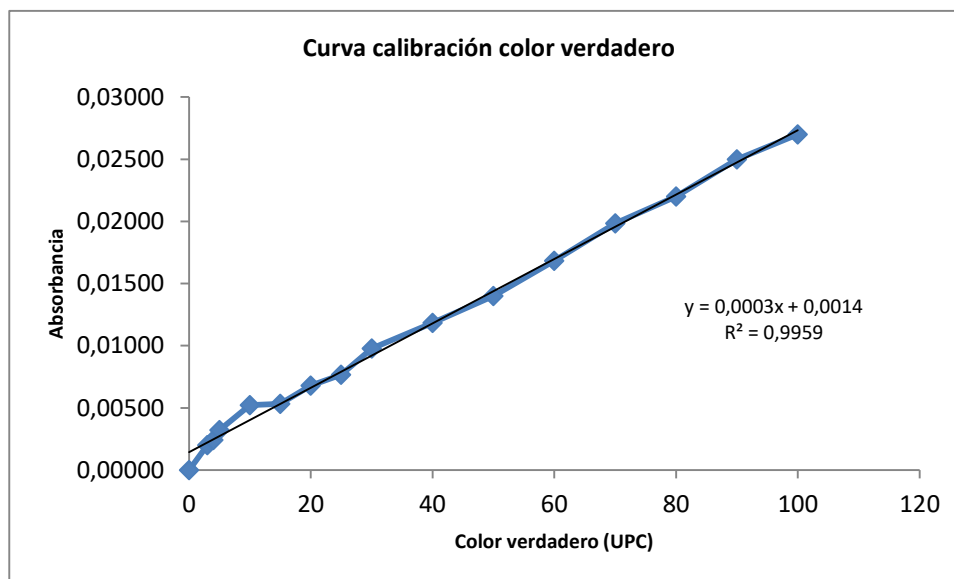
Características de linealidad del método

En seguida se recoge los datos de linealidad de la curva de calibración obtenida aplicando el procedimiento para la determinación de color verdadero por el método colorimétrico. El límite de detección y cuantificación fueron calculados usando el método de Miller para un nivel de confianza del 95 %.

Características de linealidad de color verdadero

| Linealidad R <sup>2</sup> | Límite de detección (UPC) | Límite de cuantificación (UPC) |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 0,9959                    | 13,44                     | 23,10                          |

Curva de calibración color verdadero



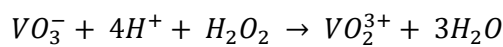
#### ANEXO 4



## RECTA DE CALIBRACIÓN DETERMINACIÓN DE PERÓXIDO REMANENTE POR EL MÉTODO DEL METAVANADATO

Inicialmente se propuso la determinación del peróxido remanente de acuerdo a la metodología descrita por Nogueira *et al*<sup>100</sup>. Se midió la absorbancia a 450 nm de una solución color rojo- anaranjado que se obtuvo de la reacción del metavanadato con el peróxido de hidrógeno en medio ácido.

Reacción estequiométrica:



Se tomó un volumen de 8 mL de muestra con peróxido.

Se añadió 1,0 mL de una disolución de metavanadato de amonio 0,06 M y se completó con agua destilada en un balón aforado (25mL).

Después de agitar la mezcla se determinó la absorbancia a 450 nm. Luego de asegurar que el valor de la absorbancia obtenida estuviera dentro del rango de 0,1 y 1,0. Si el valor de la absorbancia no se encontraba dentro de este rango, se modificaba el volumen de muestra añadida. Este método se descartó debido a que las concentraciones de peróxido que se utilizaron finalmente en el trabajo eran mayores al límite superior del rango operativo lineal del método; por tal razón entonces se adoptó el método de yodometría.

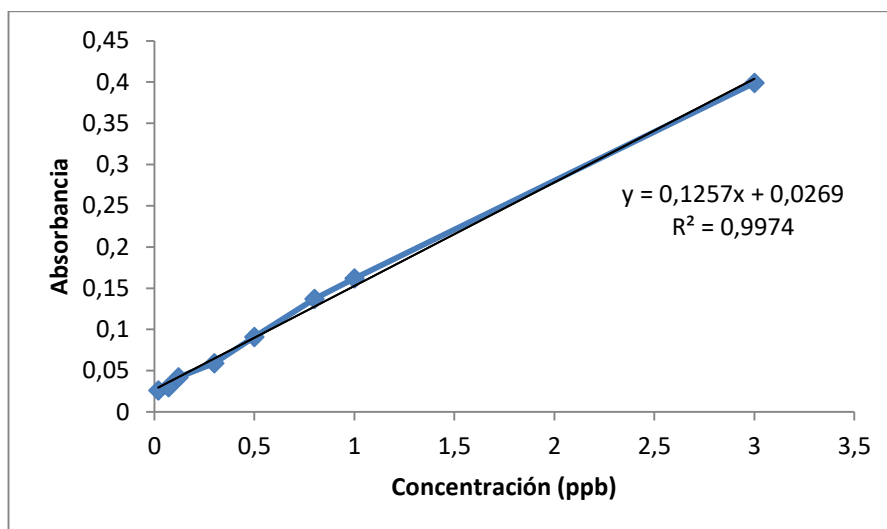
Curva de calibración metavanadato

---

<sup>100</sup> Nogueira R.F., Oliveira M.C., Paterlini W.C. Talanta, 66 (2005) 86–91.

| Patrón | Concentración (ppb) | Volumen (mL) | Absorbancia |
|--------|---------------------|--------------|-------------|
| 2      | 0,02                | 4            | 0,026       |
| 4      | 0,07                | 15           | 0,030       |
| 5      | 0,12                | 25           | 0,042       |
| 6      | 0,30                | 60           | 0,059       |
| 7      | 0,50                | 100          | 0,091       |
| 8      | 0,80                | 160          | 0,137       |
| 9      | 1,0                 | 200          | 0,162       |
| 10     | 3,0                 | 600          | 0,399       |

Curva de calibración metavanadato



Características de linealidad metavanadato

| Linealidad $R^2$ | Límite de detección (ppb) | Límite de cuantificación (ppb) |
|------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 0,9974           | 0,42                      | 1,40                           |

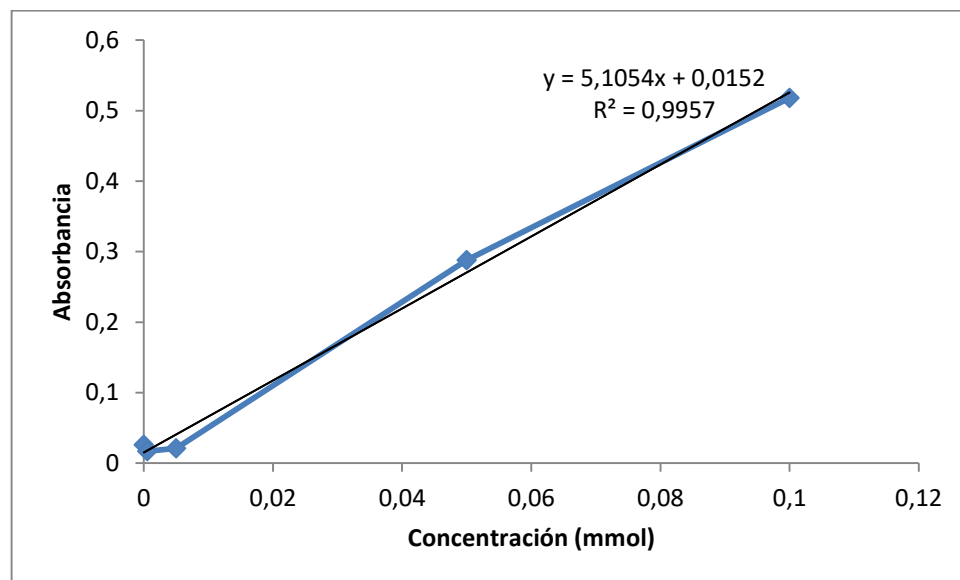
## ANEXO 5

## RECTA DE CALIBRACIÓN YODOMETRÍA

Curva de calibración yodometría

| Patrón | Concentración (mM) | Absorbancia |
|--------|--------------------|-------------|
| B      | 0                  | 0,026       |
| 1      | 0,0005             | 0,017       |
| 2      | 0,005              | 0,021       |
| 3      | 0,05               | 0,288       |
| 4      | 0,1                | 0,518       |

Curva de calibración yodometría



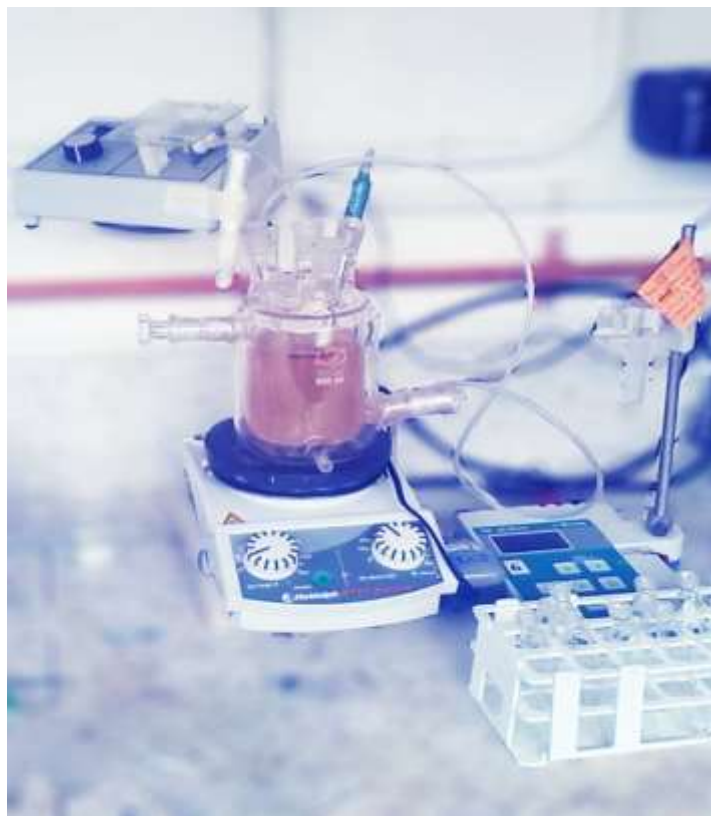
Características de linealidad yodometría

| Linealidad $R^2$ | Límite de detección (mM) | Límite de cuantificación (mM) |
|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 0,9957           | 0,01                     | 0,03                          |

## ANEXO 6

## MONTAJE ENSAYOS DE LABORATORIO Y CATALIZADOR CONFORMADO

Montaje experimental ensayos catalíticos



Conformado del catalizador en extrusados (ensayos piloto)



Díámetro: 10 mm  
Longitud: 10 mm

**ANEXO 7  
MATRIZ DE EXPERIMENTOS**

| Test catalítico | Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mg/L) | Carga de catalizador<br>(g/L) | Color inicial<br>(UPC) | % Eliminación<br>color | % Eliminación UV <sub>254</sub> | % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------------|--|-------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| N1              | 0,01909  | 0,5                           | 20                     | 127,9                  | 88,2                            | 70,6                            |
| N2              | 0,05728  | 0,5                           | 20                     | 123,9                  | 92,9                            | 45,2                            |
| N3              | 0,01909  | 5                             | 20                     | 145,5                  | 98,7                            | 84,0                            |
| N4              | 0,05728  | 5                             | 20                     | 162,8                  | 96,9                            | 83,8                            |
| N5              | 0,01909  | 0,5                           | 60                     | 94,3                   | 94,0                            | 63,9                            |
| N6              | 0,05728  | 0,5                           | 60                     | 102,2                  | 88,6                            | 45,4                            |
| N7              | 0,01909  | 5                             | 60                     | 114,4                  | 94,0                            | 87,5                            |
| N8              | 0,05728  | 5                             | 60                     | 116,5                  | 96,39                           | 77,9                            |
| N9              | 0,01909  | 0,5                           | 20                     | 127,9                  | 88,4                            | 79,4                            |
| N10             | 0,05728  | 0,5                           | 20                     | 131,6                  | 92,1                            | 49,4                            |
| N11             | 0,01909  | 5                             | 20                     | 151,5                  | 94,3                            | 88,1                            |
| N12             | 0,05728  | 5                             | 20                     | 160,3                  | 93,8                            | 78,5                            |
| N13             | 0,01909  | 0,5                           | 60                     | 86,7                   | 93,8                            | 44,8                            |
| N14             | 0,05728  | 0,5                           | 60                     | 96,8                   | 85,7                            | 41,9                            |
| N15             | 0,01909  | 5                             | 60                     | 121,4                  | 94,2                            | 83,1                            |
| N16             | 0,05728  | 5                             | 60                     | 116,5                  | 96,4                            | 93,1                            |
| N17             | 0,01909  | 2,75                          | 40                     | 150,7                  | 96,9                            | 87,3                            |
| N18             | 0,05728  | 2,75                          | 40                     | 158,7                  | 66,7                            | 69,5                            |
| N19             | 0,03819  | 0,5                           | 40                     | 102,9                  | 98,3                            | 81,3                            |
| N20             | 0,03819  | 5                             | 40                     | 110,3                  | 93,7                            | 89,9                            |
| N21             | 0,03819  | 2,75                          | 20                     | 151,5                  | 93,3                            | 79,0                            |
| N22             | 0,03819  | 2,75                          | 60                     | 106,8                  | 85,5                            | 86,4                            |
| N23             | 0,03819  | 2,75                          | 40                     | 119,0                  | 100,0                           | 88,5                            |
| N24             | 0,03819  | 2,75                          | 40                     | 103,2                  | 96,7                            | 75,1                            |
| N25             | 0,03819  | 2,75                          | 40                     | 102,7                  | 100,0                           | 92,7                            |
| N26             | 0,03819  | 2,75                          | 40                     | 110,29                 | 94,7                            | 64,9                            |
| N27             | 0,03819  | 2,75                          | 40                     | 103,2                  | 96,4                            | 78,6                            |

## DATOS COMPLETOS ENSAYOS CATALÍTICOS DISEÑO EXPERIMENTAL Y ENSAYOS ESCALA PILOTO

### Resultados ensayo catalítico N1

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. Color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem. (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem.) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,011        | 32          | 0               | 0,034             | 0                           | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,005        | 12          | 63              | 0,016             | 53                          | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 88                          | 0,357                                   | 6,695E-05                                       | 0,013389744                      | 0,013607   | 98                   |
| 45     | 0,002        | 2           | 95              | 0,005             | 85                          | 0,386                                   | 7,263E-05                                       | 0,014525796                      | 0,016404   | 89                   |
| 60     | 0,003        | 5           | 84              | 0,005             | 85                          | 0,421                                   | 7,948E-05                                       | 0,015896893                      | 0,019226   | 83                   |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 88                          | 0,413                                   | 7,792E-05                                       | 0,015583500                      | 0,022074   | 71                   |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

### Resultados de los parámetros ensayo catalítico N2

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REM (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (M) (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REM-) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,010        | 29          | 0               | 0,035             | 0                           | -                                       | -  | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 94                          | -                                       | -  | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,001        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,345                                   | 0,0646   | 0,0258393                        | 0,0398744  | 65                   |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,357                                   | 0,06695  | 0,0267795                        | 0,0480688  | 56                   |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 91                          | 0,376                                   | 0,07067  | 0,0282681                        | 0,0563387  | 50                   |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 94                          | 0,352                                   | 0,06597  | 0,0263877                        | 0,0646852  | 41                   |

Condiciones: Color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

## Resultados de los parámetros del test N3

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,01         | 29          | 0               | 0,032             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,003        | 5           | 81              | 0,000             | 100,00                      | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100,00                      | 0,439                                   | 83,01  | 0,016602                         | 0,013607306   | 122,0                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100,00                      | 0,507                                   | 96,33  | 0,019266                         | 0,01640367  | 117,4                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100,00                      | 0,865                                   | 166,5  | 0,03329                          | 0,019225806   | 173,2                |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,001             | 96,88                       | 0,466                                   | 88,3   | 0,01766                          | 0,022074074   | 80,0                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N4

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,003        | 5           | 0               | 0,032             | 0                           | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100                         | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100                         | 0,968                                   | 0,19   | 0,037325                         | 0,03987   | 93,6                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100                         | 0,608                                   | 0,12   | 0,023222                         | 0,04807   | 48,3                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 94                          | 0,648                                   | 0,12   | 0,049579                         | 0,05634   | 88,0                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,001             | 97                          | 0,711                                   | 0,14   | 0,054515                         | 0,06469   | 84,3                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N5

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | COLOR (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,020        | 60          | 0,00            | 0,084             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,007        | 17          | 71,82           | 0,018             | 78,57                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,009        | 23          | 60,77           | 0,015             | 82,14                       | 0,680                                   | 0,13  | 0,026043                         | 0,013607   | 191,4                |
| 45     | 0,003        | 4           | 93,92           | 0,002             | 97,62                       | 0,722                                   | 0,138   | 0,027688                         | 0,016404   | 168,8                |
| 60     | 0,002        | 2           | 96,69           | 0,007             | 91,67                       | 0,773                                   | 0,148   | 0,029686                         | 0,019226   | 154,4                |
| 75     | 0,002        | 0           | 100,00          | 0,006             | 93,45                       | 0,891                                   | 0,172   | 0,034309                         | 0,022074   | 155,4                |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N6

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. uv <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,020        | 62          | 0               | 0,082             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,006        | 15          | 75              | 0,012             | 85,37                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,004        | 9           | 86              | 0,005             | 93,90                       | 0,310                                   | 0,0577  | 0,0230971                        | 0,039874   | 57,9                 |
| 45     | 0,003        | 5           | 91              | 0,007             | 91,46                       | 0,359                                   | 0,0673  | 0,0269362                        | 0,048069   | 56,0                 |
| 60     | 0,002        | 2           | 97              | 0,009             | 89,02                       | 0,364                                   | 0,0683  | 0,0273279                        | 0,056339   | 48,5                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,007             | 91,46                       | 0,418                                   | 0,0789  | 0,0315587                        | 0,064685   | 48,8                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.



## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N7

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,02         | 62          | 0               | 0,080             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,001        | 0           | 100             | 0,009             | 88,75                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,002        | 2           | 97              | 0,005             | 93,75                       | 0,331                                   | 0,062   | 0,0123712                        | 0,013607   | 90,9                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,006             | 92,50                       | 0,424                                   | 0,08  | 0,0160144                        | 0,016404   | 97,6                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 96,25                       | 0,454                                   | 0,086   | 0,0171896                        | 0,019226   | 89,4                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,005             | 93,75                       | 0,535                                   | 0,1   | 0,0203628                        | 0,022074   | 92,2                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N8

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,082             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,004             | 95,12                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,007             | 91,46                       | 0,331                                   | 0,061856  | 0,0247424                        | 0,039855   | 62,1                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,004             | 95,12                       | 0,424                                   | 0,080072  | 0,0320288                        | 0,048046   | 66,7                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 93,90                       | 0,454                                   | 0,085948  | 0,0343793                        | 0,056312   | 61,1                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 96,34                       | 0,535                                   | 0,10181   | 0,0407255                        | 0,064654   | 63,0                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N9

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,01         | 29          | 0               | 0,035             | 0                           | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,005        | 12          | 58              | 0,006             | 83                          | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,001        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,334                                   | 0,0624   | 0,0124887                        | 0,01361   | 91,8                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,351                                   | 0,0658   | 0,0131547                        | 0,0164  | 80,2                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,007             | 80                          | 0,421                                   | 0,0795   | 0,0158969                        | 0,01923   | 82,7                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,513                                   | 0,0975   | 0,0195009                        | 0,02207   | 88,3                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N10

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,009        | 25          | 0               | 0,038             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,004        | 9           | 66              | 0,002             | 94,74                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89,47                       | 0,352                                   | 0,066  | 0,02639                          | 0,03987   | 66,2                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 92,11                       | 0,384                                   | 0,0722   | 0,02889                          | 0,04807   | 60,1                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 92,11                       | 0,411                                   | 0,0775   | 0,03101                          | 0,05634   | 55,0                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 92,11                       | 0,423                                   | 0,0799   | 0,03195                          | 0,06469   | 49,4                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

## Resultados de los parámetros ensayo catalítico N11

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (10/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,008        | 22          | 0               | 0,035             | 0                           | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,001        | 0           | 100             | 0,005             | 86                          | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,367                                   | 0,069  | 0,013781                         | 0,01361   | 101,3                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,004             | 89                          | 0,486                                   | 0,092  | 0,018443                         | 0,0164  | 112,4                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 91                          | 0,521                                   | 0,099  | 0,019814                         | 0,01923   | 103,1                |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 94                          | 0,513                                   | 0,098  | 0,019501                         | 0,02207   | 88,3                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N12

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,008        | 22          | 0               | 0,032             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 90,63                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 90,63                       | 0,481                                   | 0,091  | 0,03649                          | 0,03987   | 91,5                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 93,75                       | 0,549                                   | 0,1  | 0,04182                          | 0,04807   | 87,0                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,005             | 84,38                       | 0,619                                   | 0,12   | 0,04731                          | 0,05634   | 84,0                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 90,63                       | 0,621                                   | 0,12   | 0,04746                          | 0,06469   | 73,4                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N13

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A(455 nm)    | COLOR (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,082             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,008        | 20          | 70,39           | 0,0105            | 87,20                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,010        | 27          | 60,68           | 0,008             | 90,24                       | 0,605                                   | 0,12  | 0,0231                           | 0,01361  | 169,8                |
| 45     | 0,003        | 5           | 92,23           | 0,005             | 93,90                       | 0,654                                   | 0,13  | 0,02502                          | 0,0164   | 152,6                |
| 60     | 0,001        | 0           | 100,00          | 0,006             | 92,68                       | 0,690                                   | 0,13  | 0,02643                          | 0,01923  | 137,5                |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,004             | 95,12                       | 0,741                                   | 0,14  | 0,02843                          | 0,02207  | 128,8                |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N14

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (253 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (355 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,020        | 62          | 0,00            | 0,084             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,002        | 2           | 96,77           | 0,011             | 86,90                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,003        | 5           | 91,40           | 0,016             | 80,95                       | 0,968                                   | 0,19  | 0,03732519                       | 0,039874   | 93,6                 |
| 45     | 0,003        | 5           | 91,40           | 0,013             | 84,52                       | 0,608                                   | 0,12  | 0,02322247                       | 0,048069   | 48,3                 |
| 60     | 0,003        | 5           | 91,40           | 0,013             | 84,52                       | 0,648                                   | 0,12  | 0,02478944                       | 0,056339   | 44,0                 |
| 75     | 0,002        | 2           | 96,77           | 0,012             | 85,71                       | 0,711                                   | 0,14  | 0,02725741                       | 0,064685   | 42,1                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N15

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,086             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,007             | 91,86                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,002        | 2           | 97,09           | 0,007             | 91,86                       | 0,354                                   | 0,0664  | 0,013272                         | 0,0136073  | 97,5                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,008             | 90,70                       | 0,410                                   | 0,0773  | 0,015466                         | 0,0164037  | 94,3                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,006             | 93,02                       | 0,481                                   | 0,0912  | 0,018247                         | 0,0192258  | 94,9                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 94,19                       | 0,484                                   | 0,0918  | 0,018365                         | 0,0220741  | 83,2                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N16

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,084             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 94,05                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,006             | 92,86                       | 0,544                                   | 0,104   | 0,041431                         | 0,03987  | 103,9                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,006             | 92,86                       | 0,623                                   | 0,119   | 0,04762                          | 0,04807  | 99,1                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 94,05                       | 0,711                                   | 0,136   | 0,054515                         | 0,05634  | 96,8                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 96,43                       | 0,788                                   | 0,151   | 0,060548                         | 0,06469  | 93,6                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N17

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,016        | 49          | 0,00            | 0,065             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,92                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,92                       | 0,398                                   | 0,075  | 0,0149959                        | 0,013607  | 110,2                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,437                                   | 0,083  | 0,0165237                        | 0,016404  | 100,7                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,46                       | 0,526                                   | 0,1  | 0,0200102                        | 0,019226  | 104,1                |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,92                       | 0,508                                   | 0,097  | 0,019305                         | 0,022074  | 87,5                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,01909 M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

#### Resultados de los parámetros ensayo catalítico N18

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,014        | 42          | 0,00            | 0,060             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,33                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,492                                   | 0,093  | 0,0373565                        | 0,039874  | 93,7                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,33                       | 0,558                                   | 0,11   | 0,0425275                        | 0,048069  | 88,5                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 95,00                       | 0,635                                   | 0,12   | 0,0485603                        | 0,056339  | 86,2                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,67                       | 0,591                                   | 0,11   | 0,045113                         | 0,064685  | 69,7                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,05728M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

#### Resultados de los parámetros ensayo catalítico N19

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,015        | 45          | 0,00            | 0,058             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,009             | 84,48                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,007             | 87,93                       | 0,397                                   | 0,075  | 0,02991                          | 0,02717   | 110,1                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 91,38                       | 0,468                                   | 0,089  | 0,03548                          | 0,03276   | 108,3                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,006             | 89,66                       | 0,482                                   | 0,091  | 0,03657                          | 0,03839   | 95,3                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,28                       | 0,473                                   | 0,09   | 0,03587                          | 0,04408   | 81,4                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, dosis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 0,5 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N20

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,015        | 45          | 0,00            | 0,063             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,003        | 5           | 88,24           | 0,004             | 93,65                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | -0,001       | 0           | 100,00          | 0,005             | 92,06                       | 0,404                                   | 0,076  | 0,03046                          | 0,02717   | 112,1                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,004             | 93,65                       | 0,484                                   | 0,092  | 0,03673                          | 0,03276   | 112,1                |
| 60     | 0,003        | 5           | 88,24           | 0,006             | 90,48                       | 0,449                                   | 0,085  | 0,03399                          | 0,03839   | 88,5                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,004             | 93,65                       | 0,522                                   | 0,099  | 0,03971                          | 0,04408   | 90,1                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N21

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,008        | 22          | 0               | 0,030             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100             | 0,000             | 100,00                      | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 90,00                       | 0,375                                   | 0,07   | 0,02819                          | 0,02717   | 103,7                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 93,33                       | 0,413                                   | 0,078  | 0,031167                         | 0,03276   | 95,1                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100             | 0,003             | 90,00                       | 0,450                                   | 0,085  | 0,034066                         | 0,03839   | 88,7                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100             | 0,002             | 93,33                       | 0,460                                   | 0,087  | 0,034849                         | 0,04408   | 79,1                 |

Condiciones: color inicial = 20 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N22

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,083             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,003        | 5           | 92,23           | 0,009             | 89,16                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,008        | 22          | 67,96           | 0,007             | 91,57                       | 0,356                                   | 0,067  | 0,026701                         | 0,02717   | 98,3                 |
| 45     | 0,009        | 25          | 63,11           | 0,006             | 92,77                       | 0,435                                   | 0,082  | 0,032891                         | 0,03276   | 100,4                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 93,98                       | 0,425                                   | 0,08   | 0,032107                         | 0,03839   | 83,6                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,005             | 93,98                       | 0,502                                   | 0,095  | 0,03814                          | 0,04408   | 86,5                 |

Condiciones: color inicial = 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N23



| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,014        | 42          | 0,00            | 0,060             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,67                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,351                                   | 0,0658  | 0,026309                         | 0,02717  | 96,8                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,67                       | 0,405                                   | 0,0764  | 0,03054                          | 0,03276  | 93,2                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,33                       | 0,445                                   | 0,0842  | 0,033674                         | 0,03839  | 87,7                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,514                                   | 0,0977  | 0,03908                          | 0,04408  | 88,7                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

#### Resultados de los parámetros ensayo catalítico N24

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,014        | 42          | 0,00            | 0,060             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 95,00                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,388                                   | 0,073   | 0,0292083                        | 0,02717  | 107,5                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,33                       | 0,459                                   | 0,0869  | 0,034771                         | 0,03276  | 106,1                |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,67                       | 0,502                                   | 0,0954  | 0,03814                          | 0,03839  | 99,3                 |
| 75     | 0,001        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,67                       | 0,438                                   | 0,0828  | 0,0331257                        | 0,04408  | 75,1                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

#### Resultados de los parámetros ensayo catalítico N25

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,016        | 49          | 0,00            | 0,050             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,005        | 12          | 75,34           | 0,006             | 88,00                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,00                       | 0,310                                   | 0,0577  | 0,023097                         | 0,02717  | 85,0                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,00                       | 0,407                                   | 0,0767  | 0,030697                         | 0,03276  | 93,7                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,439                                   | 0,083   | 0,033204                         | 0,03839  | 86,5                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,538                                   | 0,102   | 0,040961                         | 0,04408  | 92,9                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N26

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,015        | 45          | 0,00            | 0,057             | 0,00                        | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,004        | 9           | 80,88           | 0,002             | 96,49                       | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,001             | 98,25                       | 0,321                                   | 0,06  | 0,023959                         | 0,02717  | 88,2                 |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 94,74                       | 0,332                                   | 0,062   | 0,024821                         | 0,03276  | 75,8                 |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,000             | 100,00                      | 0,395                                   | 0,074   | 0,029757                         | 0,03839  | 77,5                 |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,003             | 94,74                       | 0,380                                   | 0,071   | 0,028582                         | 0,04408  | 64,8                 |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico N27

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |                                  |   |                      |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|---|--|----------------------------------|---|----------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Elimin. UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,014        | 42          | 0,00            | 0,055             | 0,00                        | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 15     | 0,005        | 12          | 71,43           | 0,002             | 96,36                       | -                                       | -  | -                                | -   | -                    |
| 30     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,36                       | 0,279                                   | 0,052  | 0,020668                         | 0,02717   | 76,06263             |
| 45     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,36                       | 0,349                                   | 0,065  | 0,026153                         | 0,03276   | 79,838802            |
| 60     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,36                       | 0,381                                   | 0,072  | 0,02866                          | 0,03839   | 74,649659            |
| 75     | 0,000        | 0           | 100,00          | 0,002             | 96,36                       | 0,458                                   | 0,087  | 0,034693                         | 0,04408   | 78,703457            |

Condiciones: color inicial = 40 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,03819 M, carga de catalizador = 2,75 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico blanco catalizador

| Tiempo | Color 455 nm |             |                 | UV <sub>254</sub> |                                 |
|--------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|
|        | A (455 nm)   | color (UPC) | % Elimin. color | A (254 nm)        | % Eliminación UV <sub>254</sub> |
| 0      | 0,022        | 69          | 0,00            | 0,078             | 0,00                            |
| 15     | 0,013        | 37          | 46,12           | 0,035             | 55,13                           |
| 30     | 0,011        | 30          | 55,83           | 0,032             | 58,97                           |
| 45     | 0,010        | 27          | 60,68           | 0,029             | 62,82                           |
| 60     | 0,009        | 25          | 63,11           | 0,029             | 62,82                           |
| 75     | 0,008        | 21          | 70,15           | 0,027             | 65,38                           |

Condiciones: color inicial- 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,0 M, carga de catalizador = 5,0 g/L.

Resultados de los parámetros ensayo catalítico blanco peróxido

| Tiempo | Color 455 nm |             |                    | UV <sub>254</sub> |                                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |                                  |  |                      |
|--------|--------------|-------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|---|---|----------------------------------|--|----------------------|
|        | A (455 nm)   | Color (UPC) | % Elimin. de color | (A 254 nm)        | % Elimin. De UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen. (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (mM) | Concen. *Dilución (20/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) | % Peróxido remanente |
| 0      | 0,022        | 69          | 0                  | 0,086             | 0,0                            | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 15     | 0,006        | 14          | 80                 | 0,008             | 90,7                           | -                                       | -   | -                                | -  | -                    |
| 30     | 0,003        | 4           | 95                 | 0,003             | 96,5                           | 0,548                                   | 0,1   | 0,041744                         | 0,039874   | 104,7                |
| 45     | 0,000        | 0           | 100                | 0,004             | 95,3                           | 0,639                                   | 0,12  | 0,0488737                        | 0,048069   | 101,7                |
| 60     | 0,001        | 0           | 100                | 0,005             | 94,2                           | 0,705                                   | 0,14  | 0,0540447                        | 0,056339   | 95,9                 |
| 75     | 0,001        | 0           | 100                | 0,004             | 95,3                           | 0,716                                   | 0,14  | 0,0549066                        | 0,064685   | 84,9                 |

Condiciones: color inicial- 60 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- 0,05728 M, carga de catalizador = 0,0 g/L.

### Resultados de los parámetros ensayo a escala piloto (100 L) rio Pasto

| Tiempo | Color 455 nm             |                |                    | UV <sub>254</sub>        |                                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |   |  |   |
|--------|--------------------------|----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|---|---|--|---|
|        | A (455 nm)<br>(promedio) | color<br>(UPC) | % Elimin.<br>color | A (254 nm)<br>(promedio) | % Elimin.<br>UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen.<br>(H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> )<br>(mM) | Concen.<br>*Dilución<br>(20/0,05) (mL) | Concen. Teórica<br>(H <sub>2</sub> O <sub>2 rem</sub> ) (M) |
| 0      | 0,012                    | 34             | 0                  | 0,040                    | 0                              | -                                       | -   | -                                      | -   |
| 30     | 0,001                    | 0              | 100                | 0,004                    | 91                             | -                                       | -   | -                                      | -   |
| 45     | 0,001                    | 0              | 100                | 0,002                    | 95                             | 0,231                                   | 0,042   | 0,169076                               | 0,013303  |
| 60     | 0,001                    | 0              | 100                | 0,000                    | 100                            | 0,164                                   | 0,029   | 0,174874                               | 0,013303  |
| 75     | 0,002                    | 2              | 94                 | 0,010                    | 76                             | 0,140                                   | 0,024   | 0,146668                               | 0,015204  |
| 90     | 0,005                    | 12             | 64                 | 0,010                    | 75                             | 0,128                                   | 0,022   | 0,132566                               | 0,015204  |
| 120    | 0,003                    | 5              | 84                 | 0,010                    | 76                             | 0,118                                   | 0,02  | 0,120813                               | 0,017104  |
| 150    | 0,001                    | 0              | 100                | 0,005                    | 88                             | 0,237                                   | 0,043   | 0,260665                               | 0,019004  |
| 180    | 0,001                    | 0              | 100                | 0,003                    | 93                             | 0,150                                   | 0,026   | 0,15842                                | 0,020905  |
| 210    | 0,001                    | 0              | 100                | 0,002                    | 96                             | 0,152                                   | 0,027   | 0,160771                               | 0,022805  |
| 240    | 0,000                    | 0              | 100                | 0,001                    | 99                             | 0,162                                   | 0,029   | 0,172523                               | 0,024706  |
| 270    | 0,001                    | 0              | 100                | 0,001                    | 98                             | 0,167                                   | 0,03  | 0,178399                               | 0,026606  |

Condiciones: color inicial = 33,66 UPC, dosis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,026607, carga de catalizador = 0,5 g/L.

### Resultados de los parámetros ensayo escala piloto (100 L) río Piedras.

| Tiempo | Color 455 nm             |                |                       | UV <sub>254</sub>        |                                   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> REMANENTE |  |  |  |
|--------|--------------------------|----------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------------|---|--|--|--|
|        | A (455 nm)<br>(promedio) | color<br>(UPC) | %<br>Elimin.<br>color | A (254 nm)<br>(promedio) | %<br>Elimin.<br>UV <sub>254</sub> | A (350 nm)                              | Concen.<br>(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem)<br>(mM) | Concen.<br>*Dilución<br>(60/0,05) (mL) | Concen. Teórica (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rem)<br>(M) |
| 0      | 0,012                    | 34             | 0                     | 0,060                    | 0                                 | -                                       | -  | -                                      | -  |
| 30     | 0,001                    | 0              | 100                   | 0,013                    | 78                                | -                                       | -  | -                                      | -  |
| 45     | 0,0015                   | 0              | 99                    | 0,005                    | 92                                | 0,130                                   | 0,022486   | 0,26983194                             | 0,0133031  |
| 60     | 0,0015                   | 0              | 99                    | 0,005                    | 92                                | 0,128                                   | 0,0220943  | 0,44188506                             | 0,0133031  |
| 75     | 0,0055                   | 14             | 59                    | 0,006                    | 91                                | 0,143                                   | 0,0250323  | 0,50064637                             | 0,0152035  |
| 90     | 0,0015                   | 0              | 99                    | 0,010                    | 84                                | 0,111                                   | 0,0187644  | 0,37528891                             | 0,0152035  |
| 120    | 0,000                    | 0              | 100                   | 0,006                    | 91                                | 0,270                                   | 0,0499079  | 0,09981588                             | 0,0190044  |
| 150    | 0,000                    | 0              | 100                   | 0,005                    | 92                                | 0,382                                   | 0,0718455  | 0,14369099                             | 0,0209049  |
| 180    | 0,000                    | 0              | 100                   | 0,003                    | 96                                | 0,361                                   | 0,0677322  | 0,06773221                             | 0,0228053  |
| 210    | 0,001                    | 0              | 100                   | 0,003                    | 96                                | 0,371                                   | 0,0696909  | 0,06969092                             | 0,0247057  |
| 240    | 0,001                    | 0              | 100                   | 0,003                    | 96                                | 0,442                                   | 0,0835978  | 0,08359776                             | 0,0266062  |
| 270    | 0,0005                   | 0              | 100                   | 0,002                    | 97                                | 0,455                                   | 0,0861441  | 0,08614408                             | 0,0019004  |

Condiciones: color inicial = 33,66 UPC, concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,026607, carga de catalizador = 0,5 g/L.