**ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE ARCILLAS MODIFICADAS COMO UNA POSIBLE ALTERNATIVA EN LA REMOCION DE CARGA ORGÁNICA EN AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS EMPRESAS ALIVAL Y LÁCTEOS CRUZ DE ORIENTE DEL MUNICIPIO DE PASTO**

**MARGOTH GONZÁLEZ BENAVIDES**

**JEAN PAUL TUPAZ FLÓREZ**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**

**SAN JUAN DE PASTO**

**2010**

**ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE ARCILLAS MODIFICADAS COMO UNA POSIBLE ALTERNATIVA EN LA REMOCION DE CARGA ORGÁNICA EN AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS EMPRESAS ALIVAL Y LÁCTEOS CRUZ DE ORIENTE DEL MUNICIPIO DE PASTO**

**MARGOTH GONZÁLEZ BENAVIDES**

**JEAN PAUL TUPAZ FLÓREZ**

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de

**Ingeniero Agroindustrial**

Asesora:

**SONIA XIMENA DELGADO JOJOA M.Sc.**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**

**SAN JUAN DE PASTO**

**2010**

**“Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado son responsabilidad exclusiva de sus autores”**

**Art. 1º del Acuerdo No. 324 de Octubre 11 de 1966, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño**

Nota de aceptación

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Director

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Jurado

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Jurado

San Juan de Pasto, Noviembre de 2010

**AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por permitir la realización de este trabajo de grado, por sus bendiciones y su constante compañía.

A M.Sc Sonia Ximena Delgado Jojoa, directora de este trabajo de grado, por su constante orientación, dedicación y paciencia a lo largo de la elaboración de la propuesta, consecución de recursos y ejecución del mismo. Mil gracias por brindarnos su confianza, su respaldo y por transmitirnos además, la perseverancia y el empeño siempre necesarios.

A nuestros Jurados las Docentes Olga Lucía Benavidez y Yolanda Lagos por sus valiosos aportes y por que sin su ayuda hubiese sido muy difícil alcanzar esta meta.

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño, por el soporte financiero para la realización de parte de esta investigación; Convocatoria trabajos de grado-2009.

A las Empresas ALIVAL, Lácteos Cruz de Oriente y al Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Salamanca – España por la colaboración prestada.

A la facultad de Ingeniería Agroindustrial y su cuerpo de docentes por contribuir a nuestra formación profesional, principalmente al Ingeniero Diego Fernando Mejía España por su interés y preocupación.

A quienes hacen parte de las secciones de Laboratorios Especializados y Laboratorios de Docencia de la Universidad de Nariño que siempre estuvieron dispuestos a proporcionarnos su ayuda, especialmente a María del Rosario Carreño, Mabel Tupáz, David Arturo, Jenny Mera, Mariluz Valencia y Juan Pablo Jiménez, de igual forma al profesor Roberto García a cargo del Laboratorio de Hidráulica de la Facultad de Ingeniería por colaboración técnica y Lidya Caicedo.

A los integrantes del Grupo de Investigaciones en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC), por su amistad y apoyo. En especial a Pedro Fernando Bravo y al M.Sc. Luís Alejandro Galeano por su colaboración en la realización de los estudios de DRX.

A nuestros compañeros y amigos, por su amistad, por todo su valioso apoyo y las constantes palabras de ánimo que nos sirvieron de motivación durante la realización de este trabajo de grado.

A la Universidad de Nariño y a todas las personas que de una u otra manera cooperaron en el exitoso logro de los objetivos propuestos.

**DEDICATORIA**

A Dios porque siempre ha estado presente en mi vida. Que me lleno de fortaleza y me dio la voluntad necesaria para cumplir con este sueño; por permitirme estar junto a personas de las que he aprendido mucho.

A mi querida y bien amada abuela, Margoth Gonzalez de Benavides, quien a pesar de no encontrarse conmigo en este momento es ejemplo de trabajo y fortaleza para los suyos. A ella que es motivo de orgullo y liderazgo para mí.

A mis padres, Yesid Gonzalez y Patricia Benavides; por su enseñanza permanente, por sus constantes consejos y apoyo. A mi madre gracias por ser mi amiga, por ayudarme a salir adelante y no dejarme derrumbar en los momentos difíciles.

A mis hermanos Angela Gonzalez por sus palabras de motivación y a David F. Gonzalez por su amor y alegría. A mi familia, por su amistad y buenos consejos, especialmente a Nelly Benavides por ser la persona que ha estado siempre cuando la he necesitado.

A mis profesores, compañeros y amigos durante la carrera. Gracias por su comprensión, por los momentos compartidos y por hacer mi vida mucho más agradable mientras estuvimos juntos.

A Jean Paul, mi compañero de tesis, por su paciencia, amistad y apoyo. Le deseo mucha suerte en su vida personal y profesional.

Finalmente, gracias a todas las personas quienes con su colaboración hicieron posible la realización de este logro.

**MARGOTH GONZALEZ BENAVIDES**

**DEDICATORIA**

A Dios por que día a día llena de bendiciones mi vida.

A mi familia quienes me llenan de orgullo: mi madre, a quien agradezco ser mi ejemplo de trabajo y fortaleza, ella quien me brinda su amor y comprensión todo el tiempo, ella quien con su prudencia y paciencia se convierte en mi mayor apoyo en los momentos difíciles.

A mis hermanos Fredy, Gabriel y Mabel por su amor, su confianza, por ser mi apoyo constante, mi ejemplo a seguir.

A las personas con quienes a diario conviví, de quienes recibí las palabras adecuadas en el momento oportuno, a quienes estimo y estoy infinitamente agradecido.

Y gracias a todos quienes con su colaboración hicieron posible la realización de este logro.

**JEAN PAUL TUPAZ FLOREZ**

**RESUMEN**

En esta investigación se estudió la disminución de carga orgánica presente en muestras de efluentes provenientes de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente ubicadas en los corregimiento de Catambuco y San Fernando, mediante la aplicación de la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO), en presencia de una bentonita colombiana modificada con hierro como sólido activo; se determinó como variable de respuesta el porcentaje de remoción de DQO. Con el fin de encontrar las mejores condiciones experimentales que favorecieran a la variable de respuesta, fueron establecidas dos variables independientes correlacionadas mediante la aplicación de un diseño experimental 22 tipo screening, en este, se estudió el efecto de dos niveles en dos factores experimentales: carga del catalizador (0,5 y 1.5% p/v) y tiempo de reacción (30 y 90 min.).

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante Análisis elemental por Absorción Atómica, Capacidad de Intercambio Catiónico y Difracción de Rayos X en placa orientada evidenciando una modificación exitosa en la arcilla; permitiendo la apropiación de la técnica CWPO y su activación con el catalizador obtenido. Los ensayos demostraron mejorar la calidad del efluente de interés en términos de disminución del color, olor y cantidad de carga orgánica. A partir de los resultados obtenidos de porcentaje de remoción de DQO fue posible determinar que para la fase heterogénea trabajada en esta investigación las condiciones de operación de 0.5g de carga de catalizador y un tiempo de reacción de 90 min. fueron los valores que permitieron alcanzar la remoción máxima correspondiente al 71%. Finalmente ensayos adicionales corroboran la actividad catalítica de los sólidos modificados.

**ABSTRACT**

In this investigation was studied the decrease of organic load present in samples from effluent from of the companies ALIVAL and Lacteos Cruz de Oriente in the township of Catambuco and San Fernando, trough the application of the wet catalytic oxidation with hydrogen peroxide (CWPO), in presence of a Colombian bentonite modified with iron as a solid asset; was determined as variable of response the removal percentage of DQO. To find the best experimental conditions that favor the response variable, were established two independent variables correlated by applying an experimental designed type screening 22 , in this, was studied the effect to two levels in two experimental factors: load of catalyst (0.5 & 1.5% p/v) and reaction time (30 & 90 min).

The solids were characterized by elemental analysis by Atomic Absorption, Cation exchange capacity and X-ray diffraction plate oriented showing a successful modification focused on clay; allowing the appropriation of the technique CWPO and their activation with the catalyst obtained. The tests demonstrated get better the quality of effluent of interest in terms of decrease of color, smell and amount of organic load. From of the results obtained in percentage of removal of DQO it was possible find that to the phase heterogeneous worked in this investigation, the conditions of operation of 0.5 g of catalyst load and a time of reaction of 90 min. these were the values that allowed achieving maximum removal of 71%. Finally additional test corroborate the catalytic activity of the solids modified.

**CONTENIDO**

**Pág.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **INTRODUCCION** | | **19** |
| **1.** | **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA** | **21** |
| **2.** | **JUSTIFICACION** | **25** |
| **3** | **OBJETIVOS** | **29** |
| **3.1** | **Objetivo General** | **29** |
| **3.2** | **Objetivos Específicos** | **29** |
| **4** | **MARCO REFERENCIAL** | **30** |
| **4.1** | **MARCO TEORICO** | **30** |
| **4.1.1** | **Catálisis Heterogénea** | **30** |
| **4.1.2** | **Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)** | **30** |
| **4.1.3** | **Oxidación Catalítica Húmeda con Peróxido de Hidrogeno CWPO** | **31** |
| **4.1.4** | **Arcillas** | **32** |
| **4.1.4.1** | **Estructura de las Arcillas** | **32** |
| **4.1.4.2** | **Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas** | **33** |
| **4.1.4.2.1** | **Capacidad de Intercambio Catiónico** | **33** |
| **4.1.4.2.2** | **Capacidad de Adsorción y Absorción** | **34** |
| **4.1.4.2.3** | **Hidratación e Hinchamiento** | **34** |
| **4.1.5** | **Arcillas Pilarizadas** | **35** |
| **4.1.6** | **Precursores de Aluminio** | **35** |
| **4.1.7** | **Precursores de Hierro** | **36** |
| **4.1.8** | **Sistemas Metálicos Mixtos** | **37** |
| **4.1.9** | **Variables de Síntesis que Afectan las Propiedades de las Arcillas Pilarizadas** | **37** |
| **4.1.9.1** | **Efecto de la Relación Atómica Nominal (RAN)** | **37** |
| **4.1.9.2** | **Efecto de la Relación de Hidrólisis (RH=OH-/Mn+)** | **37** |
| **4.1.9.3** | **Efecto de la Temperatura y Tiempo de Envejecimiento de la Solución Intercalante** | **38** |
| **4.1.10** | **Proceso Fenton** | **38** |
| **4.1.11** | **Demanda Química de Oxígeno** | **40** |
| **4.1.12** | **Análisis Fisicoquímico** | **41** |
| **4.1.12.1** | **Capacidad de Intercambio Cationico (CIC)** | **41** |
| **4.1.12.2** | **Análisis Elemental por Absorción Atómica (AA)** | **41** |
| **4.1.12.3** | **Difracción de Rayos X (DRX)/Placa Orientada** | **42** |
| **4.2** | **MARCO LEGAL** | **42** |
| **4.2.1** | **Decreto 1594 de 1984** | **42** |
| **4.2.2** | **Decreto 901 del 1 de abril de 1997** | **43** |
| **4.2.3** | **Decreto 3100 de 30 de Octubre 2003** | **43** |
| **4.2.4** | **Decreto 3440 de 2004 (artículo 6º)** | **44** |
| **4.2.5** | **Resolución 1074 de 28 de octubre de 1997** | **44** |
| **4.3** | **ESTADO DEL ARTE** | **44** |
| **4.3.1** | **Tecnologías Convencionales para el Tratamiento de Aguas Residuales** | **45** |
| **4.3.2** | **Aplicación de Arcillas Como Catalizadores en Procesos Industriales** | **46** |
| **4.3.3** | **Aplicación de Arcillas Modificadas/Proceso Fenton** | **46** |
| **4.3.4** | **Uso de las arcillas para depuración de Aguas Residuales** | **47** |
| **5** | **DISEÑO METODOLOGÍCO** | **49** |
| **5.1** | **Preparación de materiales modificados, a partir de una arcilla tipo bentonita por medio del proceso de Intercalación/Pilarización de especies mixtas Al-Fe con su correspondiente caracterización; análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos x en placa orientada (DRX)** | **49** |
| **5.1.1** | **Modificación del Material de Partida** | **49** |
| **5.1.2** | **Caracterización Fisicoquímica de los Materiales** | **51** |
| **5.1.2.1** | **Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica (AA)** | **51** |
| **5.1.2.2** | **Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)** | **51** |
| **5.1.2.3** | **Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX)** | **52** |
| **5.2** | **Evaluación de la remoción de materia orgánica a escala de laboratorio en los vertimientos de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente empleando la arcilla pilarizada y utilizando como variable de seguimiento el porcentaje de remoción de DQO** | **52** |
| **5.3** | **Análisis de la viabilidad del sistema propuesto a través de tecnologías de oxidación avanzada como el CWPO, para el tratamiento de aguas residuales de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente** | **54** |
| **6.** | **RESULTADOS Y ANALISIS** | **55** |
| **6.1** | **Preparación de materiales modificados, a partir de una arcilla tipo bentonita por medio del proceso de intercalación/pilarización de especies mixtas Al-Fe con su correspondiente Caracterización; análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en placa orientada (DRX).** | **55** |
| **6.1.1** | **Análisis Elemental por Absorción Atómica** | **55** |
| **6.1.2** | **Capacidad de Intercambio Catiónico CIC** | **55** |
| **6.1.3** | **Difracción de Rayos X en Placa Orientada** | **56** |
| **6.2** | **Evaluación de la remoción de materia orgánica a escala de laboratorio en los vertimientos de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente empleando la arcilla pilarizada, utilizando como variable de seguimiento el porcentaje de remoción de DQO.** | **57** |
| **6.3** | **Análisis de la viabilidad del sistema propuesto a través de tecnologías de oxidación avanzada como el CWPO, para el tratamiento de aguas residuales de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente.** | **59** |
| **7.** | **CONCLUSIONES** | **61** |
| **8.** | **RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS** | **63** |
| **9.** | **PRODUCTOS DEL TRABAJO** | **64** |
| **BIBLIOGRAFÍA** | | **65** |
| **ANEXOS** | | **70** |

**LISTA DE TABLAS**

**Pág.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Tabla 1.** | Promedio de Carga contaminante emitida por empresas del sector lácteo en Nariño. | **22** |
| **Tabla 2.** | Porcentaje de Remoción en Carga Contaminante para los sistemas de tratamiento FAFA, UASB y Humedal. | **23** |
| **Tabla 3.** | Potenciales Redox de algunos oxidantes | **31** |
| **Tabla 4.** | Valores Mínimos de Cumplimiento Para Algunos Parámetros Establecidos por la Resolución 1074. | **44** |
| **Tabla 5.** | Resultados Análisis Elemental por Absorción Atómica. | **55** |
| **Tabla 6.** | Resultados Capacidad Intercambio Catiónico. | **56** |

**LISTA DE FIGURAS**

**Pág.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Figura 1.** | Estructura Clásica de una Montmorillonita. | **33** |
| **Figura 2.** | Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización. | **34** |
| **Figura 3.** | Esquemas de la estructura del ión de Keggin (Al13)(7+) | **36** |
| Figura 4a. | Esquema de la Reacción para el Proceso Fenton/Iniciación. | **39** |
| Figura 4b. | Esquema de la Reacción para el Proceso Fenton/Propagación. | **39** |
| **Figura 5.** | Diagrama de Flujo del Proceso de Intercalación/Pilarización. | **50** |
| **Figura 6.** | Espectrofotómetro de Absorción Atómica**.** | **51** |
| **Figura 7.** | Montaje Para Determinación de Capacidad de Intercambio Catiónico. | **52** |
| Figura 8. | Montaje Diseño Experimental para Test Catalítico. | **53** |
| Figura 9. | Muestras con K2Cr2O7+H2SO4. | **53** |
| **Figura 10.** | Digestión de Muestras a 150°C. | **53** |
| **Figura 11.** | Análisis por DRX-Placa Orientada Para la Arcilla de Partida. | **57** |
| **Figura 12.** | Comparación de los Difractogramas de Arcilla Natural y Modificada. | **57** |
| **Figura 13.** | Evaluación de la Actividad Catalítica de Al/Fe-BVC en la remoción de DQO de los vertimientos de la Empresa ALIVAL. | **58** |
| **Figura 14.** | Evaluación de la Actividad Catalítica de Al/Fe-BVC en la Remoción de DQO de los vertimientos de la empresa Lácteos Cruz de Oriente. | **58** |
| **Figura 15.** | Resultados del Sistema Propuesto. | **59** |
| **Figura 16.** | Porcentaje de remoción en DQO, con carga de catalizador de 0.1g y 0.3g. | **60** |

**LISTA DE ANEXOS**

**Anexo A.** Curvas de Calibración para Análisis Elemental por Absorción Atómica

**Anexo B.** Calculo de los porcentajes de remoción para la empresa ALIVAL mediante la determinación de la Demanda Química de Oxigeno Alto Rango Técnica Colorimétrica en Agua Λ=600nm Reflujo Cerrado.

**Anexo C.** Calculo de los porcentajes de remoción para la empresa Lácteos Cruz de Oriente mediante la determinación de la Demanda Química de Oxigeno Alto Rango Técnica Colorimétrica en Agua Λ=600nm Reflujo Cerrado.

**Anexo D.** Calculo de porcentajes de remoción de los experimentos con carga de catalizador de 0.1 y 0.3 gramos, mediante la determinación de la Demanda Química de Oxigeno Alto Rango Técnica Colorimétrica en Agua Λ=600nm Reflujo Cerrado.

**ABREVIATURAS**

**AA:** Absorción Atómica.

**BVC:** Bentonita del Valle del Cauca.

**Ca-BVC:** Bentonita del Valle del Cauco Cálcica.

**CIC:**  Capacidad de Intercambio Catiónico.

**CWAO:** Oxidación Catalítica con Aire en Fase Húmeda.

**CWPO:** Oxidación Catalítica con Peróxido en Fase Húmeda.

**DQO:** Demanda Química de Oxigeno.

**DRX:** Difracción de Rayos X.

**FAFA:** Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente.

**GIMFC:** Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis.

**PAOs:** Procesos Avanzados de Oxidación.

**PILCs:** Arcillas Pilarizadas.

**RAN:** Relación Atómica Nominal.

**RH:** Relación de Hidrólisis.

**SST:** Sólidos Suspendidos Totales

**UASB:** Upflow Anaerobic Sludge Blanket

**GLOSARIO**

**ACUOSO.** Sustancia que se encuentra altamente hidratada.

**ARCILLAS.** Constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos que poseen un tamaño de partícula inferior a 2 m.

**CARGA INTERLAMINAR.** Carga negativa producto de la sustitución isomorfica de los cationes fácilmente intercambiables presentes en las láminas de las arcillas.

**CATALIZADOR.** Sustancia con la cual se modifica la velocidad de una reacción química in situ.

**CATALISIS HETEROGENEA.** La catálisis heterogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en dos fases diferentes.

**FILOSILICATOS.** Productos finales de la meteorización de silicatos.

**HOMOIONIZACION CALCICA.** Proceso por el cual se permite asegurar que los cationes de intercambio sean en su mayoría Ca+.

**INTERCALACION/PILARIZACION.** Proceso de intercambio de los cationes interlaminares de compensación por polihidroxicatiónes inorgánicos de mayor tamaño.

**LAMINAS TETRAEDRICAS.** Laminas constituidas por tetraedros de silicio en forma de (TO4)4 con cuatro oxígenos equidistantes en sus vértices.

**LAMINAS OCTAEDRICAS.** Laminas conformadas por un átomo central correspondiente a un catión metálico, generalmente Al, Fe o Mg hexacoordinados con aniones como O2-, OH- Y F-.

**POLIHIDROXICATION.** Especie pilarizante de oxihidróxidos metálicos de gran tamaño, que produce amplias distancias interlaminares cuando se intercala en un aluminosilicato de estructura apropiada.

**SOLUCION INTERCALANTE.** Solución precursora en la cual se promueve la formación de los polihidroxicationes que van a ingresar en la estructura interlaminar de la arcilla.

**SUSTITUCION ISOMORFICA.** Se presenta cuando se intercambian cationes presentes en las laminas de la arcilla por otros de similar tamaño y diferente carga; dicha sustitución puede ocurrir en las laminas tetraédricas y/u octaédricas generando cargas parciales negativas en la superficie, que logran ser balanceadas mediante el ingreso en el espacio interlaminar, de cationes con diferentes grados de hidratación como el Na+, K+, Ca2+ y Mg2+.

**INTRODUCCIÓN**

La industria de los derivados lácteos en el municipio de Pasto es una de las principales fuentes de ingreso para los actores de la cadena láctea en esta región. En el desarrollo de esta actividad se utiliza de manera excesiva e inadecuada el recurso hídrico afectando directamente y de forma irreversible el ecosistema incumpliendo con la normatividad vigente. El presente trabajo de grado se encuentra enmarcado dentro de la línea de catálisis ambiental de orden heterogéneo encaminado hacia el estudio de nuevas técnicas para la remediación de la contaminación presente en los recursos hídricos, fomentando el desarrollo e implementación de tecnologías más limpias.

Existen alternativas en el mercado que permiten mitigar el impacto ambiental generado por esta clase de industria, pero que por su elevado coste e infraestructura son de difícil consecución para las medianas y pequeñas empresas. Tecnologías alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos[[1]](#footnote-1), emplean arcillas modificadas las cuales son una solución atractiva y eficaz para la recuperación de aguas contaminadas, porque evita los inconvenientes asociados a la introducción de especies activas en fase homogénea que deben ser retiradas al final, y la formación de subproductos nocivos durante el tratamiento, por su parte, el catalizador sólido es fácilmente recuperable del efluente, mientras mantiene disponibles las especies activas durante numerosos ciclos de reacción, reduciendo considerablemente los costos de adquisición y operación. Los tratamientos biológicos, aunque permiten tratar la mayor parte de los contaminantes orgánicos a un costo muy reducido, necesitan de un considerable espacio físico y conducen a la formación de una cantidad importante de lodos que deben ser retirados y tratados posteriormente. Por último, la arcilla natural empleada para la preparación del catalizador es una materia prima de bajo costo y alta disponibilidad en el país, lo que en consecuencia conferirle valor agregado a este tipo de minerales en el ámbito local.

La tecnología probada es la “Oxidación Catalítica Húmeda con Peróxido” conocida como CWPO el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante permite llevar a cabo la reacción de oxidación a condiciones ambientales de presión y temperatura. Inmerso en esta tecnología existe un proceso de oxidación avanzada conocido como Proceso Fenton que consiste en la generación de radicales hidroxilo partiendo de peróxido de hidrógeno, la consecución de este radical se logra por un catión metálico (Hierro). Las Arcillas Pilarizadas tienen la capacidad de servir como soportes de metales u óxidos metálicos mediante la generación de pilares metálicos, de esa manera se provee al sistema un catalizador que potencia la generación del radical Hidroxilo. Para la apropiación de la tecnología CWPO se trabajó con materiales que permiten la generación de especies oxidantes, la preparación de estos consiste en la modificación de arcillas vía intercalación–pilarización con sistemas mixtos de metales como catalizadores que activan el peróxido de hidrógeno hacia especies radicales altamente reactivas; el tratamiento térmico posterior al proceso de intercalación de los materiales lleva a las denominadas arcillas pilarizadas a aumentar significativamente el potencial catalítico. En consecuencia, los sólidos trabajados obtienen nuevas características las cuales se determinaron con sus respectivos análisis fisicoquímicos.

Los resultados obtenidos por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis - GIMFC en investigaciones anteriores han permitido obtener materiales mas activos y estables, además de explorar la actividad catalítica en diferentes matrices, tal es el caso del convenio con EMPOPASTO, el trabajo realizado con el relleno sanitario ANTANAS y ahora se apuesta a la investigación en una matriz con contenido real como lo son los efluentes provenientes de las industrias lácteas, los cuales se caracterizan por su alta carga en materia orgánica. Mediante la utilización de estas arcillas se evaluó el porcentaje de remoción en carga contaminante alcanzado para los vertimientos de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente.

Con este trabajo se propuso una alternativa para los procesadores de lácteos de nuestra región, que cumpla con los parámetros exigidos por las autoridades ambientales, contribuya a la recuperación de nuestras fuentes hídricas y ostente condiciones económicamente reproducibles que permitan demostrar la viabilidad de esta propuesta. Igualmente, se busca aportar resultados y conocimiento significativo que sirvan de base para la realización de nuevos trabajos de grado orientados a solucionar la problemática generada en otras cadenas productivas.

1. **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La producción de leche en Colombia ha crecido durante los últimos 20 años, al punto que actualmente se autoabastece; el volumen total de producción pasó de 5.734 millones de litros en 1999 a 6.725 millones en el 2007[[2]](#footnote-2). De igual forma, la producción de quesos en el país se ha incrementado en su variedad y calidad, cubriendo la demanda interna y generando excedentes para la exportación, posicionando productos en mercados internacionales competitivos[[3]](#footnote-3). Según el DANE, la producción de quesos en el 2002 fue de 27.410.817 kilogramos y ascendió a 34.579.565 kilogramos en el 2006[[4]](#footnote-4), demostrando un crecimiento de 5.2% por año.

El problema medioambiental más importante de la industria láctea es la generación de aguas residuales, tanto por su volumen como por la carga contaminante asociada (fundamentalmente orgánica). Se ha estimado que, en las aguas residuales de una industria láctea el 90% de la DQO es atribuible a componentes de la leche y sólo el 10% a suciedad presente en el área de trabajo. Se estima que el volumen de aguas residuales generado por una empresa láctea oscila entre 2 y 6 litros de agua por cada litro de leche procesado[[5]](#footnote-5).

En el departamento de Nariño se encuentran desde micro y fami empresas dedicadas al acopio, enfriamiento y transformación de leche, hasta grandes industrias de reconocida trayectoria nacional, las cuales afectan directamente el ecosistema de la zona; por lo que se requiere un adecuado aprovechamiento y manejo a través de la conservación de sus recursos naturales.

La actividad económica de elaboración de quesos y otros derivados lácteos, se ha convertido con el transcurrir de los años, en una base de sustento no solo para propietarios y operarios de las empresas transformadoras de leche sino del sinnúmero de empleos indirectos resultado de la comercialización y acopio de esta cadena. De ahí que su desaparición, causaría un gran impacto social, marcado por el desempleo, aumento de la pobreza e inseguridad de la región[[6]](#footnote-6).

Dentro del PIB agropecuario en Nariño, el subsector pecuario fue el de mayor crecimiento durante el 2008 con una tasa de 7,46%, y el producto que contribuyó en mayor medida con este crecimiento fue la leche (10,64%)[[7]](#footnote-7). No obstante, el deterioro ambiental que presenta este sector económico y productivo sobre el aire, suelo y principalmente sobre el agua, es notorio y difícil de manejar si se tiene en cuenta la proliferación de establecimientos artesanales que de manera atomizada vierten sus residuos sin control alguno en municipios como Guachucal, Cumbal, Pupiales y Pasto en el departamento de Nariño. El sector lácteo se ha convertido en una base económica y social de la región, lo que se refleja en la existencia de cerca de 104 establecimientos, solo en los municipios mencionados; sin embargo, el bajo nivel tecnológico, sanitario y de manejo del recurso hídrico que se emplea en los procesos de elaboración de las pequeñas industrias, se presenta como uno de los principales obstáculos para un desarrollo sostenible de la cadena láctea. De los establecimientos lácteos acogidos en el convenio de producción más limpia con el sector lácteo (104 establecimientos), tan solo 4 de estos cuya capacidad de producción es mayor a 10000 L/día están tramitando permiso de vertimientos; las empresas restantes que representan aprox. el 96% de la población no lo hacen, generando contaminación masiva en las aguas debido a que los vertimientos se realizan a sistemas de alcantarillado, quebradas y demás fuentes acuíferas de la zona sin un adecuado tratamiento y como se puede observar en la tabla 1, los niveles de carga orgánica contaminante emitidos por la empresas del sector lácteo, en su mayoría superan los rangos permitidos por la resolución 1074/97 emitido por El Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural[[8]](#footnote-8).

**Tabla 1:** Promedio de Carga contaminante emitida por empresas del sector lácteo en Nariño

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Parámetro** | **Unidad de Medida** | **Promedio carga contaminante \*** | **Máximo Permitido\*\*** |
| pH |  | 6.8 | 5 – 9 |
| Sólidos Totales | mg/L | 7407,7 | 800 (SST) |
| DBO | mg O2/L | 6196,2 | 1000 |
| DQO | mg O2/L | 11498,2 | 2000 |
| Grasas y Aceites | mg/L | 1263,5 | 100 |
| **\*** Resultado del análisis de vertimientos de 10 empresas representativas del sector.  \*\* Según lo estipulado en la resolución 1074 de 28 de octubre de 1997 | | | |

**Fuente:** Ventanilla Ambiental-Corponariño, 2008

Según Folleco C. (2005)[[9]](#footnote-9), los tratamientos de aguas residuales existentes consisten en un conjunto de procesos y operaciones unitarias que se realizan en una estructura adecuada para que por medio de procesos físicos, químicos y/o biológicos se remuevan contaminantes de tal manera que su uso o disposición final pueda ocurrir de acuerdo con las reglas y criterios definidos por las autoridades ambientales. Corponariño en asesoría con la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira y el Ministerio de Medio Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, realizó un estudio de diferentes alternativas técnicas de tratamiento de los vertimientos lácteos provenientes de las micro y famiempresas de acopio y enfriamiento de leche o procesamiento de quesos, mediante el análisis de los parámetros citados en la tabla 2. Se preseleccionaron tres alternativas que cumplían con los criterios de eficiencia, economía, sencillez de operación y de construcción, las cuales se montaron de manera independiente y fueron[[10]](#footnote-10):

* Tanque de homogenización – tanque séptico – filtro anaerobio de flujo ascendente (FAFA) – sedimentador secundario.
* Tanque de homogenización – tanque séptico – Humedal.
* Tanque de homogenización – tanque séptico – Manto de lodos (UASB) - sedimentador secundario.

**Tabla 2:** Porcentaje de Remoción en Carga Contaminante para los Sistemas de Tratamiento FAFA, UASB y Humedal

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Parámetro Evaluado** | **Tanque Séptico (%)** | **FAFA (%)** | **Manto Lodos UASB (%)** | **Humedal (%)** |
| DQO | 50 | 30 | 60 | 70 |
| DBO | 60 | 20 | 50 | 53 |
| Sólidos Totales | 35 | 33 | 41 | 78 |
| Sólidos Suspendidos | 70 | 70 | 52 | 42 |

**Fuente:** Ventanilla Ambiental- CORPONARIÑO.

Como se puede observar en la tabla 2 ninguno de los sistemas propuestos alcanza los requerimientos exigidos por la norma vigente (Remoción >80% en carga), y necesitan la tenencia de terreno disponible y accesible. Si bien, los sistemas propuestos son de bajo costo económico, el espacio físico de los establecimientos que laboran en la zona urbana de los municipios mencionados es reducido y no permiten la incorporación de sistemas de tratamiento como los ya mencionados.

La legislación ambiental es cada día más restrictiva en cuanto al manejo de contaminantes presentes en diversos efluentes acuosos; lo cual justifica la investigación de métodos alternativos de tratamiento como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), aplicados a este tipo de afluentes. Dichos procesos avanzados de oxidación tienen en común su capacidad para la generación in-situ de radicales hidroxilo como especies poderosamente oxidantes. La oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO), es un ejemplo de un PAO que permite la generación de las especies reactivas bajo condiciones de presión y temperatura muy suaves (condiciones ambientales)[[11]](#footnote-11), previa obtención de un catalizador activo apropiado para éste propósito. Las arcillas naturales de origen colombiano, han mostrado excelentes eficiencias catalíticas en la remoción de carga orgánica y carga orgánica tóxica como la representada por fenoles, ácidos orgánicos no degradables; con lo cual se constituyen en sólidos activos en la aplicación de la tecnología CWPO.

El GIMFC de la Universidad de Nariño tiene experiencia en la obtención de éste tipo de catalizadores, y adelanta actualmente estudios adicionales para optimizar las condiciones de preparación de los materiales más activos y sus recientes investigaciones presentan promisorios resultados para diferentes tipos de aguas residuales de orden industrial[[12]](#footnote-12).

Debido a las características que presentan los vertimientos de las empresas lácteas y a los factores contaminantes asociados, se debe buscar posibles alternativas que ayuden a disminuir el impacto ambiental que se causa en los diferentes cuerpos de agua. Por esta razón el estudio de arcillas modificadas como alternativa en la adsorción de carga orgánica es una posible solución a los problemas de impacto ambiental presentados dentro de esta cadena productiva. Los resultados obtenidos serán evaluados para su potencial adaptación y adecuación en el proceso a nivel industrial de los vertimientos para el tratamiento de aguas residuales de las empresas Alival y Lácteos Cruz de Oriente.

**2. JUSTIFICACIÓN**

El procesamiento de leche demanda una gran cantidad del recurso agua, el cual muchas veces no es utilizado en forma racional, exponiéndose al desperdicio tanto por su mal manejo como por falta de accesorios de control, de mantenimiento o por la presencia de fugas en las redes de suministro.

En las empresas procesadoras de quesos (campesino, doble crema y cuajada) el agua es utilizada principalmente para el lavado de equipos, instalaciones físicas, lavado de productos (desuerado), y enfriamiento, entre otros. En particular las que producen queso campesino, doble crema y cuajada, se recibe leche todos los días del año motivo por el cual se trabaja de lunes a domingo (se descansa 2 o 3 días por año) generando vertimientos de aguas residuales continuamente. La jornada generalmente comienza con la recepción de leche y lavado de cantinas y no con un aseo general de las instalaciones dejando esta actividad por lo general al finalizar labores, estas dos operaciones generan los mayores caudales al cuerpo receptor; durante las 6.5 horas que dura una jornada promedio se generan además residuos líquidos de manera no continua de bajos caudales y en cantidades variables. Las medianas y pequeñas empresas se caracterizan por no contar con instalaciones adecuadas para la actividad productiva a la que se dedican, se observa desorden y generalmente el área de proceso es contigua a la vivienda; en algunos casos existen instalaciones de tubería independiente para las áreas de proceso que de igual forma convergen en una sola cajilla y luego al alcantarillado. La Cooperativa Lácteos Cruz de Oriente ejemplifica el panorama antes descrito y a diferencia de la mayoría, su sistema de drenaje permitió llevar a cabo el muestreo de sus vertimientos. Las grandes empresas procesadoras de derivados lácteos, dedican gran parte de su producción al acopio, enfriamiento y pasteurización de leche; el agua se emplea para el lavado de equipos, cantinas, instalaciones físicas, producción de vapor y enfriamiento. Las plantas de enfriamiento y pasteurización como Alival son empresas que a diferencia de las queseras tienen menor carga orgánica en sus vertimientos ya que no se practica desuerado y su planta física es diseñada para tal fin; pero que manejan mayor cantidad de materia prima y de igual forma tienen que cumplir con la normatividad vigente en cuanto al tratamiento de sus vertimientos[[13]](#footnote-13).

Estas aguas residuales se han convertido en un importante problema social y económico, motivo por el cual modernos estándares de calidad y medio ambiente están siendo progresivamente más restrictivos ya que en muchos casos estos efluentes son renuentes al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera opción. En la búsqueda de alternativas que permitan mitigar este impacto existen incentivos como ahorro de capital mediante el apoyo de investigaciones encaminadas a la exploración de iniciativas económicas que posibiliten una degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad, sin producir efectos colaterales que trasladan el problema pero no lo resuelven[[14]](#footnote-14).

En la mayoría de los casos la elección del sistema de tratamiento de efluentes no se realiza con el empleo de una mirada holística que abarque todas las áreas involucradas, sino que se basa exclusivamente en criterios económicos y técnicos. Sin embargo, la elección del sistema de tratamiento de efluentes, debe basarse en la comparación y evaluación de múltiples criterios que deben ser tenidos en cuenta en conjunto: económicos, sociales, ambientales, técnicos, entre otros. Las alternativas que actualmente se encuentran en el mercado demandan una gran inversión de capital, los avances tecnológicos están basados en plantas de tratamiento biológico que generan lodos los cuales deben ser tratados para lograr su transformación en un lodo inocuo y los sistemas mas económicos necesitan de espacio físico.

En los procesos de adsorción de contaminantes juegan un papel importante los sólidos con textura y porosidad adecuada, que no introduzcan otro tipo de contaminación en suelos o aguas y que sean económicamente viables. Estas características son frecuentemente encontradas en arcillas naturales, preferiblemente esmectitas debido a su capacidad de inflado en medios húmedos y su capacidad de intercambio catiónico. Las arcillas tipo esmectitas son frecuentemente estudiadas en procesos de adsorción de contaminantes, tanto inorgánicos como orgánicos[[15]](#footnote-15).

Las arcillas pilarizadas (PILCs) constituyen una de las series más extensamente estudiadas en la última década entre los materiales microporosos. Son obtenidas por la intercalación de un polioxication inorgánico en la interlamina de las arcillas. Este método implica el intercambio de los cationes interlaminares de compensación por complejos poliméricos obtenidos por la hidrólisis básica de cationes metálicos, secado y calcinación, para generar así materiales con “pilares” estables del o los óxidos metálicos separando las láminas que evitan el colapso y crean espacios interlaminar e interpilar de dimensiones moleculares. El sólido final tiene por ende propiedades de tamiz molecular[[16]](#footnote-16). Una alternativa para reducir la severidad de las condiciones de reacción es la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (catalytic weit peroxide oxidation, CWPO), la cual encuentra diversas variantes. De entre ellas el reactivo Fenton es una de las opciones más destacadas. En este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de ión ferroso produciendo radicales hidroxilo, los cuales tiene una gran capacidad de oxidación. La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos.

Se ha estudiado la modificación de arcillas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación de fenol en solución acuosa diluida, los cuales muestran un excelente desempeño en la oxidación catalítica de soluciones acuosas con contenidos medios de material orgánico se alcanza 100% de conversión de fenol en t< 1 hora[[17]](#footnote-17). Igualmente se reportó la adición de cerio al sistema mixto de Al-Fe, el cual tiene un efecto favorable en la modificación de una bentonita colombiana, incrementando el espaciado basal y la actividad catalítica (conversión del 100% de fenol en una hora)[[18]](#footnote-18).

Por otro lado, dichos materiales son de interés particular en Colombia, ya que su variedad en la conformación geológica, topográfica y climática le permite contar con una gran diversidad de yacimientos de minerales arcillosos los cuales, en sinergia con el conocimiento fundamental, podrán generar nuevos materiales elaborados científicamente y ofrecer al sector productivo soporte y alternativas de alta calidad tecnológica a bajo costo[[19]](#footnote-19).

Es así que el presente estudio buscó evaluar el efecto en el tratamiento de vertimientos de industrias lácteas con arcillas modificadas sobre los niveles de remoción en carga orgánica. Esta alternativa pretende generar tentativos planes de acción para promover el mejoramiento ambiental e incrementar los ingresos y competitividad de la cadena láctea. La utilización de alternativas de remoción usando procesos avanzados de oxidación (PAO) los cuales tratan contaminantes orgánicos tóxicos no biodegradables contenidos en los efluentes industriales, son una buena alternativa a las técnicas ya existentes como la incineración, floculación, precipitación, adsorción, osmosis inversa y/o tratamientos químicos. Los PAOs emplean un catalizador apropiado que realiza la oxidación en condiciones de operación menos extremas disminuyendo los tiempos de residencia, y permitiendo que el tratamiento de efluentes con cargas diluidas de tóxicos o materia orgánica, sea económicamente viable[[20]](#footnote-20).

Entre los procesos avanzados de oxidación se encuentra el proceso Fenton, el cual procede bajo presiones y temperaturas ambientales y comprende la formación de radicales hidroxilo OH•. Este método combina la acción de un agente oxidante junto con la de un catalizador[[21]](#footnote-21)-[[22]](#footnote-22). Dicho tratamiento puede llevar a la mineralización completa de los contaminantes hasta CO2 y agua.

Esta propuesta estuvo encaminada a la aplicación de métodos alternativos de oxidación química estudiados en el GIMFC, y la viabilidad de implementar este proceso al tratamiento de vertimientos emitidos por las empresas lácteas ALIVAL y lácteos CRUZ DE ORIENTE del municipio de Pasto (Nariño). Para esto, se llevó a cabo la determinación de las condiciones óptimas de obtención del catalizador activo, así como de las condiciones de reacción que optimicen el gasto del agente oxidante y su efectividad empleando el seguimiento de DQO como variable de seguimiento de remoción de materia orgánica debido a la posibilidad de análisis en las instalaciones del laboratorio GIMFC y que este método ya esta estandarizado y validado por el grupo de investigación.

La escala a nivel de laboratorio no permite realizar el seguimiento mediante la variable DBO5, ya que para cuantificar esta variable es necesario un volumen de muestra 10 veces mayor al volumen que se necesita para realizar cada test catalítico. Se debe tener en cuenta que aun cuando las pruebas de DBO se realicen siguiendo un procedimiento riguroso y preciso, por su misma naturaleza los resultados suelen variar en un rango mucho más amplio que el de cualquier otro parámetro en Calidad de Aguas. Las muestras no estériles, provenientes de industrias papeleras, de alimentos, vinícolas, cerveceras o de jabones, así como los efluentes domésticos, deben preservarse por refrigeración y analizarse inmediatamente o dentro de las siguientes 24 horas posteriores al muestreo. Puesto que las pruebas de DBO exigen la realización de réplicas y diluciones, es aconsejable tomar por lo menos un litro de muestra para muestreos puntuales[[23]](#footnote-23). Es por ello que el grado de variación aceptable para éstas mediciones, en publicaciones tan prestigiosas como el “Standar Methods for Analysis of water and wastewater” llega hasta el 25%.

**3. OBJETIVOS**

**3.1 GENERAL**

Estudiar el efecto de la utilización de Arcillas pilarizadas tipo Bentonita como una posible alternativa para el tratamiento de los vertimientos emitidos por las empresas lácteasALIVAL y lácteos CRUZ DE ORIENTE del municipio de pasto (Nariño).

**3.2 ESPECÍFICOS**

* Preparar materiales modificados, a partir de una arcilla tipo bentonita por medio de proceso de intercalación/pilarización de especies mixtas Al-Fe con su correspondiente Caracterización: Análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC), y difracción de rayos X placa orientada (DRX).
* Evaluar la remoción de materia orgánica a escala de laboratorio en los vertimientos de las empresas Alival y Lácteos Cruz de Oriente empleando la arcilla pilarizada, utilizando como variable de seguimiento el porcentaje de remoción de DQO.
* Análizar la viabilidad del sistema propuesto a través de tecnologías de oxidación avanzada como el CWPO, para el tratamiento de aguas residuales de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente.

**4. MARCO REFERENCIAL**

**4.1 MARCO TEÓRICO**

**4.1.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

En este tipo de catálisis, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos, en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en esta interfase y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron; como ocurre en dos fases, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente sobre el sólido[[24]](#footnote-24). Las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, refleja su química, sitios activos, superficie específica, estabilidad química y térmica, entre otras. Estos sólidos pueden ser metales de transición Fe, Ni, Pt, Ag, Rh, Ru que son buenos catalizadores debido a que su superficie interactúa fácilmente con la de los hidrocarburos.

**4.1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)**

La oxidación de compuestos orgánicos presentes en medio acuoso se puede emplear para descomponer totalmente los contaminantes hasta CO2 o para transformarlos en subproductos menos tóxicos y refractarios, que se puedan eliminar mediante tratamientos convencionales más económicos. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los PAOs se definen como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH•)[[25]](#footnote-25),[[26]](#footnote-26). Este radical puede ser generado por diferentes métodos, incluyendo los fotoquímicos y otras formas de suministrar energía, y exhibe una alta velocidad de reacción en la oxidación de materia orgánica, combinada con una baja selectividad de ataque respecto al sustrato.

Dentro de las ventajas de las PAOs sobre los métodos convencionales de eliminación se encuentran las siguientes:

* No se limitan a cambiar de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en la adsorción sobre carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
* Usualmente no generan lodos, que a su vez exigen un proceso adicional de tratamiento y/o disposición.
* Son muy útiles para tratar contaminantes refractarios que por su alta toxicidad y estructura química resisten otros métodos de tratamiento convencionales, como los biológicos.
* Sirven para eliminar contaminantes aún en muy bajos niveles de concentración (por ejemplo, ppb).
* No se forman subproductos nocivos de reacción. Pues la única reacción colateral posible del agente oxidante solo contempla la formación de agua y oxígeno.
* Consumen mucho menos energía que otros métodos como la incineración o los métodos térmicos de separación.

Los PAOs se pueden emplear como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como proceso de postratamiento para efectuar un mejoramiento de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La mayoría de los PAOs puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, combinados entre ellos o articulados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos[[27]](#footnote-27). La alta eficiencia de estos procesos se debe a que las reacciones involucradas poseen una mayor factibilidad termodinámica (Tabla 3) y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales hidroxilo (OH•). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar unas 106 a 1012 veces más rápido que oxidantes reconocidos como el ozono (O3).

**Tabla 3.** Potenciales Redox de algunos oxidantes[[28]](#footnote-28)

|  |  |
| --- | --- |
| **Especie** | **Eº (V,25 ºC)** |
| Flúor | 3.03 |
| Radical Hidroxilo | 2.80 |
| Oxigeno Atómico | 2.42 |
| Ozono | 2.07 |
| Peróxido de Hidrogeno | 1.78 |

**4.1.3 OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDROGENO CWPO.**

Entre los procesos alternativos se encuentra la oxidación catalítica húmeda con aire (CWAO); usando aire u oxígeno como agente oxidante, este método es eficiente para alcanzar una alta conversión de contaminantes orgánicos, pero infortunadamente requiere el empleo de altas temperaturas y presiones que incrementan los costos. En contraste, el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante permite llevar a cabo la reacción de oxidación a condiciones ambientales de presión y temperatura, disminuyendo notablemente los costos de operación. Algunos estudios han mostrado resultados prometedores en la descomposición catalítica de fenol en medio acuoso, empleando arcillas modificadas con Al/Fe y Al/Cu como sólidos activos[[29]](#footnote-29).

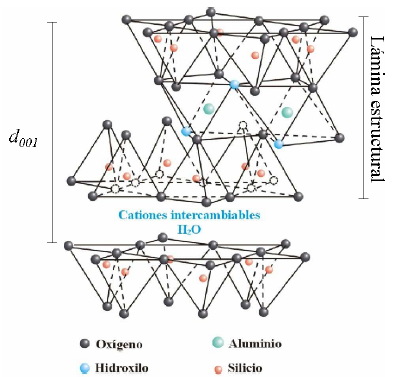
**4.1.4 ARCILLAS**

Las arcillas son materiales cristalinos constituidos por aluminosilicatos o silicatos magnésicos hidratados con tamaño de partícula menor a 2μm, muy atractivos como catalizadores gracias a la selectividad de forma y acidez, lo que permite obtenerlas en un amplio rango de actividad. Pueden servir como soportes de metales u óxidos metálicos, de esa manera la fase activa puede estar altamente dispersa, a través del sistema de poros del soporte. Las arcillas son empleadas desde mucho tiempo atrás en catálisis heterogénea porque son materiales naturales disponibles, su acidez es variable, tienen capacidad de intercambio iónico y por ende de inserción de iones metálicos, además de una alta capacidad para incorporar especies poliméricas simples o mixtas[[30]](#footnote-30).

**4.1.4.1 Estructura de las Arcillas.** Las arcillas son filosilicatos laminares cuya estructura cristalina resulta de la asociación de dos entidades: tetraedros de silicatos que se estructuran en una red hexagonal bidimensional unidos entre sí por tres de sus vértices, y capas octaédricas en las cuales un catión Al3+ o Mg2+ principalmente, está rodeado por seis grupos hidroxilos ocasionalmente sustituidos por átomos de oxígeno. La combinación capas tetraédricas y octaédricas conduce a la formación de láminas elementales que se apilan consecutivamente para constituir la arcilla, generando estructuras que caracterizan diferente tipo de filosilicatos; las arcillas tipo 1:1 se caracterizan porque los oxígenos apicales (no compartidos) de la lámina de tetraedros, entran a ocupar posiciones correspondientes a los grupos OH- libres de una lámina de octaedros, quedando la estructura elemental formada por una capa doble de tetraedros – octaedros (T-O).

Las arcillas del tipo 2:1 se caracterizan por láminas elementales compuestas de una capa octaédrica localizada entre dos capas tetraédricas (T-O-T). En estas arcillas los oxígenos apicales de las capas de tetraedros ubicados en forma opuesta, ocupan posiciones correspondientes a los grupos OH- de la capa octaédrica. A este grupo de arcillas pertenecen los grupos de esméctitas, illitas, cloritas y vermiculitas[[31]](#footnote-31),[[32]](#footnote-32). Un grupo particular de esmectitas se conocen como montmorillonitas (ver Figura 1), poseen una capa octaédrica de aluminio con pocas sustituciones de aluminio por magnesio; las sustituciones de silicio por otros metales en la capa tetraédrica son muy limitadas también. Este tipo de esmectitas poseen la capacidad de alojar cationes intercambiables hidratados con un número variable de moléculas de agua en sus espacios interlaminares.

Figura 1. Estructura Clásica de una Montmorillonita

****

**Fuente: FIGUERAS, F. "Pillared Clays as Catalysis"**

**4.1.4.2 Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas.** Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente de:

* Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2µm)
* Su morfología laminar (filosilicatos)
* Las sustituciones isomórficas, que en algunas familias de filosilicatos dan lugar a la aparición de carga negativa en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan una elevada área superficial que les permite interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, exhibiendo comportamiento plástico en suspensiones acuosas con elevada proporción sólido/líquido; son capaces de hincharse también en suspensiones acuosas, dependiendo fundamentalmente de la naturaleza de los cationes de intercambio. La existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes; a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico.

**4.1.4.2.1 Capacidad de Intercambio Catiónico.** Las esmectitas son capaces de intercambiar fácilmente los iones disponibles en las soluciones acuosas envolventes, por los de los espacios interlaminares. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

* Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
* Enlaces insaturados en los bordes y superficie externa.
* Disociación de grupos hidroxilo accesibles.

**4.1.4.2.2**  **Capacidad de Adsorción y Absorción.** Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

**4.1.4.2.3 Hidratación e Hinchamiento.** La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación se observan con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación y de hinchamiento en que se encuentran las láminas sí está estrechamente ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda incluso llegar a disociar completamente unas láminas de otras[[33]](#footnote-33).

**Figura 2.** Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización



**Fuente: FIGUERAS, F. "Pillared Clays as Catalysis"**

**4.1.5 ARCILLAS PILARIZADAS**

Las arcillas pilarizadas (PILCs) representan una nueva clase de sólidos microporosos funcionales en un amplio rango de aplicaciones catalíticas, de adsorción y separación. La preparación de una arcilla pilarizada consiste básicamente en la expansión de sus láminas por la inserción de un polihidroxicatión metálico de gran tamaño, donde uno de los mas conocidos y utilizados es el ion Keggin[Al13O4(OH)24(OH2)12]**7+**. Luego esta estructura se somete a un proceso de calentamiento para transformar estos polihidroxicationes en óxidos los cuales forman una serie de pilares dentro de la región ínterlaminar de la arcilla generando una estructura rígida, la cual tendrá una mayor estabilidad térmica[[34]](#footnote-34).

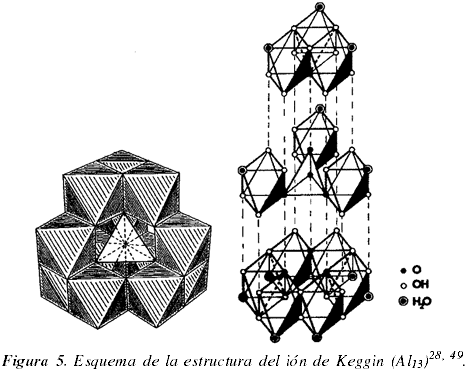
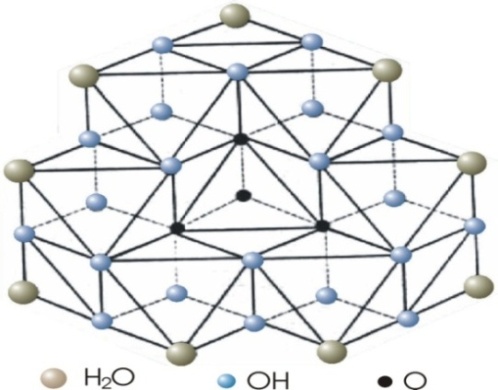
Estos agregados de óxidos metálicos son llamados pilares, y son lo suficientemente rígidos para evitar el colapso de los espacios interlaminares después de la calcinación, como también para generar microporos característicos. Las arcillas pilarizadas presentan centros ácidos en la superficie de las láminas y en los pilares, lo que les hace aptos para su aplicación en catálisis.

La estructura porosa y las propiedades fisicoquímicas del producto pueden ser alteradas y controladas por varios parámetros de síntesis, como son: naturaleza de la arcilla de partida, el tipo de agente pilarizante, grado de hidrólisis de la solución intercalante, concentración de precursores y suspensión arcillosa durante el proceso de intercalación, y finalmente la forma de secado y temperatura de calcinación. Además de la actividad catalítica intrínseca asociada a los óxidos metálicos estabilizados como pilares, las arcillas pilarizadas cuentan con sitios ácidos de importancia para ciertas reacciones. Como resultado del proceso de intercalación-pilarización, hay un incremento en el espaciado basal *d001* observable por DRX, y un incremento en el área superficial; el concepto de arcilla pilarizada supone que estos dos criterios se satisfacen de manera simultánea. El interés por estos materiales ha crecido enormemente desde su introducción a finales de los años 70, y se han preparado PILCs a partir de polihidroxicationes de Zr, Fe, Ni, Cu, Cr, y Al entre otros; las PILCs de aluminio muestran una notable estabilidad y acidez, y son de lejos las más estudiadas. Haciendo variar el tamaño de los pilares y la densidad de su distribución, es posible alterar el área superficial y el tamaño de poros, lo que permite acondicionar el sólido para reacciones catalíticas específicas[[35]](#footnote-35).

**4.1.6** **PRECURSORES DE ALUMINIO.**

Los pilares de Aluminio son capaces de soportar temperaturas superiores a 500°C sin colapsar, generando espaciados basales entre 18 y 22Å y superficies específicas mayores a 200m2/g en la estructura laminar; esto se debe a la alta simetría del ión Keggin, con todos los iones Al3+ a la misma distancia de sus vecinos, que genera una estructura de aproximadamente 8,8Å de eje diagonal. Principalmente dos tipos de reactivos pilarizantes a base de aluminio han sido utilizados en la pilarización de arcilla. El primero consiste en una solución conocida como clorhidrato de aluminio (Al-clorhydrol) que es un producto comercial preparado por reacción de AlCl3 acuoso con Al metálico, mientras que el segundo consiste en una solución hidrolizada de base/AlCl3 preparado a relaciones molares OH-/Al3+ entre 1,0 y 2,5[[36]](#footnote-36).

Figura 3. Esquemas de la estructura del ión de Keggin (Al13)(7+)



**Fuente:** <http://al-quimicos.blogspot.com/2007/04/algo-sobre-polioxometalatos.html>

La forma exacta de todas estas especies no ha sido plenamente establecida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ión de Keggin [Al13O4(OH)24.12H 2O]+7(Figura No. 3). En la estructura de este ión un átomo de aluminio ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO4) y los doce átomos restantes ocupan posiciones octaédricas conformadas por grupos OH- y moléculas de H2O. El tamaño de este catión es compatible con la distancia de entre 8 a 10Å, usualmente observada para la expansión de las esmectitas pilarizadas[[37]](#footnote-37),[[38]](#footnote-38).

* + 1. **PRECURSORES DE HIERRO.**

Se sabe que la hidrólisis del Fe3+ es similar a la del Al3+ y Cr3+, formando cationes poliméricos[[39]](#footnote-39). No obstante, las disoluciones de este elemento son más proclives a desestabilizarse y producir oxihidróxidos precipitados. Por esto se han llevado a cabo estudios de hidrólisis de Fe(NO3)3 con adición de Na2CO3[[40]](#footnote-40), y otros empleando el precursor organometálico [Fe(OCOCH3)7OH]+ como agente pilarizante[[41]](#footnote-41). Para reacciones tipo Fenton en fase heterogénea, se ha observado que la mejor forma de estabilizar las especies activas del metal sobre el aluminosilicato contempla su incorporación mediante soluciones mixtas Al/Fe[[42]](#footnote-42).

* + 1. **SISTEMAS METÁLICOS MIXTOS.**

La estructura química de los pilares estabilizados en un aluminosilicato puede contener uno o más metales. Los pilares mixtos se obtienen por hidrólisis simultánea de disoluciones ácidas conteniendo dos o más cationes metálicos. Algunos sistemas estudiados incluyen mezclas Al-Cu, Al-Ni, Al-Si, Al-Mg, Al- Fe, Al-Cr, Al-Zr y Si-Ti, además de sistemas que contienen cationes trivalentes de tierras raras como La3+ y Ce3+ [[43]](#footnote-43).

La introducción de pilares mixtos dentro de las arcillas presenta tres ventajas: a) estos crean un enrejado bidimensional de poros accesibles en los espacios interlaminares, b) Le confieren estabilidad térmica al material, incrementando el rango de aplicación hasta más altas temperaturas, y c) Permiten la introducción en el mismo paso, de metales activos químicamente vinculados a los óxidos del metal más abundante en el precursor de intercalación, en algunos sistemas mediante la sustitución isomórfica en algunos sitios del oligocatión[[44]](#footnote-44). Los polioxocationes de aluminio han sido extensamente estudiados y tienen la propiedad de formarse fácilmente sin dañar la estructura de la arcilla; se usan frecuentemente como molde para la incorporación de otros metales, puesto que en la estructura tipo Keggin, en algunos casos se logra enclaustrar el metal activo, manteniéndolo embebido dentro de su estructura, a diferencia de lo que ocurre cuando se adiciona el metal activo únicamente por impregnación al pilar ya formado. De esta manera, al emplear pilares mixtos de aluminio con otro metal activo, se obtienen mejores propiedades catalíticas en las arcillas pilarizadas, que cuando se modifican los materiales con un solo metal[[45]](#footnote-45).

* + 1. **VARIABLES DE SÍNTESIS QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS PILARIZADAS.**

**4.1.9.1**  **Efecto de la Relación Atómica Nominal (RAN).** Como lo sugieren anteriores trabajos[[46]](#footnote-46), en los sistemas metálicos mixtos es conveniente estudiar el rango de relaciones atómicas nominales de los metales activos en valores pequeños, digamos por debajo del 10%, con el fin de desfavorecer la disposición de especies metálicas altamente agregadas de baja estabilidad sobre los aluminosilicatos.

**4.1.9.2 Efecto de la Relación de Hidrólisis (RH=OH-/Mn+).**  En la literatura se indica que a valores de RH inferiores a 1,0 los cationes metálicos son hidrolizados a productos primarios con bajo peso molecular y de un tamaño pequeño, de los cuales muy poco podría ser intercalado en las láminas de la arcilla para generar expansión. Por otro lado, a valores de RH mayores a 2,5, los cationes hidratados tienden a agregarse, resultando conglomerados (“clústers”) de gran tamaño y/o carga positiva reducida, que tienden a permanecer fuera de la zona interlaminar del material a promover la exfoliación de la estructura[[47]](#footnote-47).

**4.1.9.3 Efecto de la temperatura y tiempo de envejecimiento de la solución intercalante.** El envejecimiento de la solución intercalante es un paso importante porque proporciona las condiciones de temperatura apropiadas para que la distribución de tamaños y carga en las especies hidrolizadas sea lo más homogénea posible, promoviendo a la vez el predominio de policationes tipo Keggin en la disolución[[48]](#footnote-48). Sin embargo, temperaturas muy elevadas o tiempos muy prolongados de envejecimiento pueden inducir a la desestabilización de las especies en disolución.

**4.1.10 PROCESO FENTON**

Existe un gran incentivo para la búsqueda de alternativas económicas que posibiliten una degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad, sin producir efectos colaterales. El método elegido debe armonizar la economía del proceso, con la facilidad de operación en ambientes industriales, sin comprometer la efectividad del tratamiento que garantiza una descarga segura del efluente. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento con agentes químicos que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos: dióxido de carbono y agua. En este caso, el proceso de oxidación avanzada conocido como proceso Fenton; en este, la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), típicamente a presión y temperatura atmosférica. Siguiendo una apropiada política para el agregado del reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura apropiada, el proceso puede alcanzar una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento[[49]](#footnote-49).

En el esquema de reacción indicado más adelante (Figuras 4a) se resume el mecanismo ampliamente aceptado para la activación del peróxido de hidrógeno por iones metálicos como el Fe2+ (proceso Fenton). Los pasos de iniciación consisten en la generación del radical hidroxilo catalizada por el catión metálico el cual, como se ilustra para el caso del hierro, puede estar en sus dos estados de oxidación. La primera reacción es más rápida que la segunda, pero la formación del radical peroxilo (HO2**•**)por el Fe3+ también conlleva a la descomposición del sustrato orgánico mediante la generación de radicales R**•**. El ataque de los radicales HO**•** sobre las moléculas orgánicas suele ocurrir sobre el enlace C—H, bien sea por extracción de un átomo de hidrógeno (como se ilustra en la tercera reacción) o por adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos, en cuyo caso se forman hidroxiradicales orgánicos también muy reactivos[[50]](#footnote-50).

Figura 4a. Esquema de la Reacción para el Proceso Fenton/Iniciación

**Fe2+ + H2O2 HO•  + Fe3+ + OH•**

**Pasos de Iniciacion Fe3+ + H2O2  HO2• + Fe2+ + H+**

**RH + HO•  R• + H2O**

**RH + HO2• R• + H2O2**

***Donde RH representa la Molecula Organica***

Figura 4b. Esquema de la Reacción para el Proceso Fenton/Propagación

**R• + O2 ROO•**

**Pasos de Propagacion ROO• + RH ROOH + R•**

**ROOH + Fe2+  RO• + Fe3+ + OH-**

**ROOH + Fe3+  ROO• + Fe2+ + H+**

***Donde RH representa la Molecula Organica***

**Fuente:** INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional

En el esquema (figura 4b) se observa igualmente como la presencia de oxígeno molecular puede incrementar la velocidad de los pasos de propagación, ya que la adición de O2 a los radicales orgánicos se hace muy rápidamente, y los radicales peroxilo generados agilizan la reacción mediante la formación de nuevos radicales orgánicos R**.** y la oxidación-reducción del metal activo[[51]](#footnote-51).

De todos los procesos avanzados de oxidación, la activación del peróxido de hidrógeno mediante un catalizador sólido (oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno CWPO), resulta ser el proceso más promisorio económica y tecnológicamente[[52]](#footnote-52),[[53]](#footnote-53). Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

**4.1.11 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).**

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/L O2). La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua, mientras el nitrógeno orgánico se convierte en amoniaco. La DQO se usa para comprobar la carga orgánica de aguas residuales que, o no son biodegradables o contienen compuestos que inhiben la actividad de los microorganismos. El valor de la DQO es siempre superior al de la DBO5 porque muchas sustancias orgánicas son susceptibles de oxidarse químicamente, pero no biológicamente.

La mayor parte de la materia orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. La muestra se somete a un reflujo abierto o cerrado, con un exceso de dicromato de potasio (K2Cr2O7).

La reacción que ocurre en presencia de materia orgánica es la siguiente:

2 K2Cr2O7 + 8H2SO4 + 3C 2K2SO4 + 2Cr2 (SO4) 3 + 8H2O + 3CO2

Bajo una prolongada ebullición puede ocurrir la siguiente reacción:

2 K2Cr2O7 + 8H2SO4 2K2SO4 + 2Cr2 (SO4) 3 + 8H2O + 3O2

La anterior reacción da lugar a un falso consumo de dicromato, es decir parte de éste se reduce, aún en ausencia de materia orgánica. Este exceso de dicromato se puede determinar fotométricamente, midiendo a una longitud de onda de 600nm y determinando de forma indirecta el oxigeno consumido. Se hace una curva de calibración con patrones de ftalato ácido de potasio, en la cual se interpolan los datos de absorbancia obtenidos para cada muestra[[54]](#footnote-54).

El peróxido de hidrógeno interfiere en la medida de DQO. Para evitar esta interferencia, se emplea como técnica la adición de Bisulfito de Sodio (NaHSO3) en el mismo momento en que se toma la muestra, la cantidad necesaria de NaHSO3 para destruir el H2O2 residual[[55]](#footnote-55).

**4.1.12 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DE MATERIALES**

En la modificación estructural de arcillas, las características fisicoquímicas de los materiales de partida permiten pronosticar el potencial éxito de las modificaciones buscadas, y contemplan entre otros, análisis químico elemental por Absorción Atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX-polvo). Por su parte, las arcillas pilarizadas deben sus propiedades fundamentalmente al grado de expansión que experimenten ante la intercalación, la eficiencia de inserción del sistema metálico, el grado de compensación de la carga interlaminar alcanzado y el incremento en la superficie específica por generación de canales microporosos accesibles.

**4.1.12.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)**

Esta propiedad permite determinar la capacidad que tiene la arcilla de adsorber cationes fácilmente intercambiables a un determinado pH, y se calcula mediante el reemplazo de sus cationes por los de una solución salina que contiene un catión indicador, el cual se cuantifica posteriormente por alguna metodología estandarizada. El resultado se expresa en miliequivalentes de carga positiva por cada 100g de material. De igual manera, la determinación de la CIC residual (CIC después de la modificación), es un indicativo del grado de modificación alcanzado mediante intercalación/pilarización. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes[[56]](#footnote-56):

* Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
* Enlaces insaturados en los bordes y superficie externa.
* Disociación de grupos hidroxilo accesibles.

**4.1.12.2 Análisis Elemental por Absorción Atómica (AA)**

Este análisis permite cuantificar los elementos (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K) constituyentes de las arcilla de partida, además de hacer un seguimiento a la cantidad de metal activo (Fe) que se fija en las estructuras; para ello se realiza una digestión previa con ácido fluorhídrico. La metodología esta estandarizada por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC del Departamento de Química de la Universidad de Nariño.

La espectrometría de absorción atómica es un método instrumental que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Se emplean principalmente radiaciones del espectro ultravioleta (UV) y visible y Rayos X. La espectrometría de absorción atómica consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra. La técnica de atomización más usada es la absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire de acetileno u óxido nitroso-acetileno.

**4.1.12.3 Difracción de Rayos X (DRX)/Placa Orientada**

Con este análisis se puede comparar el patrón de difracción obtenido para la muestra de partida con los patrones de fases conocidas, con fines de identificación cualitativa, pero también se puede hacer un seguimiento a los cambios que experimenta el espaciado basal como consecuencia del proceso de intercalación/ pilarización. En la medida en que la modificación se lleva a cabo, la expansión de la estructura ocasiona un corrimiento en la señal d*001*, que corresponde al espaciado basal de los materiales hacia ángulos de reflexión inferiores[[57]](#footnote-57).

La difracción de rayos X es, básicamente, un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en unas direcciones concretas del espacio, y puede considerarse desde dos aproximaciones: por una parte, se puede analizar a partir de la dirección de los rayos difractados. Esta dirección depende del tamaño y de la forma del cristal. Por otro lado se puede abordar el estudio analizando la intensidad de la radiación difractada. Esta intensidad se relaciona con el grado de cristalinidad de los planos en la fase que está difractando la radiación.

En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos-X permiten determinar la distancia interlaminar (*d001*) y su variación debido al quimismo de la región interlaminar. Los difractogramas de rayos-X permiten también observar el grado de distribución de los pilares mediante la intensidad y agudeza del pico correspondiente al plano (*d001*).

**4.2 MARCO LEGAL**

**4.2.1 Decreto 1594 de 1984 emitido por El Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural.**

***CAPITULO VI.*** Del Vertimiento de los Residuos Líquidos

***Artículo 60****:* Se prohíbe todo vertimiento de residuos líquidos a las calles, calzadas y canales o sistemas de alcantarillado para aguas lluvias, cuando quiera que existan en forma separada o tengan esta única destinación.

***Artículo 72****:* Todo vertimiento a un cuerpo de agua deberá cumplir, por lo menos, con las siguientes normas:

pH: 5.0 a 9.0 unidades

Temperatura < 40°C

Material flotante Ausente

Grasas y aceites: Remoción > 80% en carga

Sólidos suspendidos industriales: Remoción > 80% en carga

Demanda bioquímica de oxígeno: Remoción > 80% en carga

Así mismo se establecen parámetros de cumplimiento para descargas de otras sustancias de interés. Para legalizar un vertimiento, es procedente tramitar el permiso de vertimientos ante Corponariño, mediante el cual se controla que las descargas se realicen bajo las condiciones de tratamiento de exige el Decreto.

***Artículo 113:*** Las personas naturales o jurídicas que recolecten, transporten y dispongan residuos líquidos provenientes de terceros, deberán cumplir con las normas de vertimiento y obtener el permiso correspondiente. El generador de los residuos líquidos no queda eximido de la presente disposición y deberá responder conjunta y solidariamente con las personas naturales o jurídicas que efectúen las acciones referidas.

**Parágrafo:** El Ministerio de Salud y las EMAR fijarán al usuario, en cada caso, los requisitos y condiciones necesarios para la obtención del respectivo permiso de vertimiento a que hace referencia este artículo.

**4.2.2 Decreto 901 del 1 de abril de 1997 (**resolución 0372 de 1998**)** **emitido por El Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial**

El citado Decreto ordena al Ministerio fijar la tarifa mínima de la tasa retributiva por vertimientos puntuales como precio unitario mínimo, expresado en menos pesos por unidad de carga contaminante, estimado con base en los costos de remoción de los contaminantes en el efluente.Que se hace necesario actualizar las tarifas establecidas en la mencionada resolución y señalar un mecanismo constante para su incremento anual que asegure el mantenimiento del valor real de la tarifa.

**ARTÍCULO 1o.-** Establecer en cuarenta y seis pesos con cincuenta centavos por kilogramo de carga contaminante ($ 46.50/kg), el valor de la tarifa mínima de la tasa retributiva por vertimientos puntuales de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

**ARTÍCULO 2o.-** Establecer en diecinueve pesos con noventa centavos por kilogramo de carga contaminante ($ 19.90/kg), el valor de la tarifa mínima de la tasa retributiva por vertimientos puntuales de Sólidos Suspendidos Totales (SST).

**4.2.3 Decreto 3100 de 30 de Octubre 2003 emitido por Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial**

*ARTÍCULO**3****.*** *Del cobro de la Tasa Retributiva.* Las Autoridades Ambientales Competentes (en nuestro caso CORPONARIÑO) cobrarán la tasa retributiva por los vertimientos puntuales realizados a los cuerpos de agua en el área de su jurisdicción, de acuerdo a los Planes de Ordenamiento del Recurso establecidos en el Decreto 1594 de 1984 o en aquellas normas que lo modifiquen o sustituyan.

***CAPITULO III.*** Calculo de la Tarifa de las Tasas Retributivas por Vertimientos y de la Tarifa Regional

*ARTICULO 5.-* Tarifa mínima de la Tasa (Tm). El Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial establecerá anualmente, mediante resolución, el valor de la tarifa mínima de la tasa retributiva para los parámetros sobre los cuales se cobrará dicha tasa, basado en los costos directos de remoción de las sustancias nocivas presentes en los vertimientos de agua, los cuales forman parte de los costos de recuperación del recurso afectado.

***CAPITULO IV.*** Sobre el Recaudo de las Tasas Retributivas.

*ARTÍCULO 18*.- Sujeto Pasivo de la Tasa. <Artículo modificado por el artículo 4 del Decreto 3440 de 2004. El nuevo texto es el siguiente:> Están obligados al pago de la presente tasa todos los usuarios que realicen vertimientos puntuales.

Cuando el usuario vierte a una red de alcantarillado, la Autoridad Ambiental Competente cobrará la tasa únicamente a la entidad que presta dicho servicio, sin perjuicio de lo consagrado en el artículo 113 del Decreto 1594 de 1984 o la norma que lo modifique o sustituya.

**4.2.4 Decreto 3440 de 2004 (articulo 6°) emitido por Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial**

Artículo 26.*Forma de Cobro.* La tasa retributiva se causará mensualmente por la carga contaminante total vertida, y la cobrará la Autoridad Ambiental Competente mediante factura, cuenta de cobro, o cualquier otro documento de conformidad con las normas tributarias y contables, con la periodicidad que esta determine".

**4.2.5 Resolución 1074 de 28 de octubre de 1997 emitido por El Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural.**

**Articulo 3.** Todo vertimiento de residuos líquidos a la red de alcantarillado publico y/o a un cuerpo de agua, deberá cumplir con los estándares establecidos en la siguiente tabla. Hemos seleccionado algunos de los parámetros en los cuales, los vertimientos de empresas lácteas afectan en mayor medida al medio ambiente.

**Tabla 3.** Valores Mínimos de Cumplimiento Para Algunos Parámetros Establecidos por la Resolución 1074

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Parámetro** | **Unidad de Medida** | **Máximo Permitido** |
| pH |  | 5 – 9 |
| Sólidos Totales | mg/L | 800 (SST) |
| DBO | mg O2/L | 1000 |
| DQO | mg O2/L | 2000 |
| Grasas y Aceites | mg/L | 100 |

**4.3 ESTADO DEL ARTE**

En la composición de la leche además de agua se encuentran grasas, proteínas (tanto en solución como en suspensión), azúcares y sales minerales. Los productos lácteos además de los elementos presentes en la leche pueden contener azúcar, sal, colorantes, estabilizantes, etc., dependiendo de la naturaleza y tipo de producto y de la tecnología de producción empleada[[58]](#footnote-58). Todos estos componentes aparecen en las aguas residuales en mayor o menor cantidad, bien por disolución o por arrastre de los mismos con las aguas de limpieza[[59]](#footnote-59).

**4.3.1 Tecnologías Convencionales para el Tratamiento de Aguas Residuales.**

El tratamiento biológico en estos vertimientos que contienen contaminantes orgánicos es factible y para intentar obtener una oxidación de toda la carga orgánica presente, se utiliza como alternativa su eliminación a través de procesos biológicos naturales o artificiales, entre los que se puede mencionar[[60]](#footnote-60):

* Tanque de homogenización – tanque séptico – filtro anaerobio de flujo ascendente (FAFA) – sedimentador secundario.
* Tanque de homogenización – tanque séptico – Humedal.
* Tanque de homogenización – tanque séptico – Manto de lodos (UASB) - sedimentador secundario.

Los sistemas mencionados cuentan con algunas desventajas como: espacio insuficiente para los humedales, baja eficiencia en comparación con tecnologías convencionales, en climas fríos se reduce la tasa de remoción de DBO5, sensibilidad de los componentes biológicos y proliferación de mosquitos entre otros. Si bien, los sistemas propuestos son de bajo costo económico, son inadaptables en establecimientos que laboran en la zona urbana de los municipios mencionados[[61]](#footnote-61).

Actualmente, existen diversas tecnologías que han demostrado su potencial para tratar efluentes industriales. La mayoría de ellas están basadas en la oxidación del contaminante orgánico, como es el caso de la oxidación húmeda con aire[[62]](#footnote-62), la electro-oxidación[[63]](#footnote-63), la degradación H2O2/UV[[64]](#footnote-64) y la degradación por sonoquímica[[65]](#footnote-65) se encuentran entre las técnicas convencionales para lograr la oxidación de compuestos orgánicos. Sin embargo, estas técnicas pueden resultar demasiado costosas cuando se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de toda la carga orgánica presente.

La oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO) es aplicada satisfactoriamente empleando diferentes sólidos activos para catalizar la reacción; entre los más estudiados están las arcillas pilarizadas (PILCs), las que han mostrado un excelente resultado, ya que el radical hidroxilo que se genera en el proceso se caracteriza por una elevada reactividad y baja selectividad de ataque sobre un amplio espectro de moléculas orgánicas[[66]](#footnote-66),[[67]](#footnote-67).

**4.3.2 Aplicación de Arcillas Como Catalizadores en Procesos Industriales**

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones muy estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica). Sin embargo, en el caso de las bentonitas si tiene gran importancia el quimismo del espacio interlaminar y sus propiedades fisicoquímicas. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, entre otras[[68]](#footnote-68).

**4.3.3 Aplicación de Arcillas Modificadas/Proceso Fenton**

Entre las aplicaciones más importantes se encuentra su empleo en el campo de la adsorción, lo cual está relacionado con su alta capacidad de intercambio iónico. Los vertimientos industriales constituyen un problema ambiental por la alta presencia de materia orgánica con un efecto nocivo al medio ambiente. La adsorción de contaminantes orgánicos contenidos en las emisiones líquidas mediante arcillas modificadas ha demostrado ser eficaz.

La inmovilización de especies de hierro soportadas en una matriz sólida apropiada, se convierten en una alternativa favorable en la implementación de un proceso Fenton modificado[[69]](#footnote-69). Sólidos como las arcillas naturales ofrecen efectivas propiedades catalíticas y de adsorción, siendo al mismo tiempo económicamente atractivas. El proceso Fenton a menudo ha sido empleado para tratar aguas negras industriales. Muchos contaminantes comunes incluyendo fenoles, compuestos orgánicos clorados, metanol, butanol, methyl *tert*-butyl ether (MTBE)[[70]](#footnote-70) pueden ser oxidados en pocas horas utilizando un sistema catalítico con la relación estequiométrica apropiada catalizador/peróxido de hidrógeno. Con el reactivo de Fenton se han tratado efluentes de la industria de explosivos[[71]](#footnote-71), aguas residuales de molienda de olivos[[72]](#footnote-72), y efluentes de plantas de lejía entre otras, con la ventaja de operar a condiciones ambientales de temperatura y presión.

**4.3.4 Uso de las arcillas para depuración de Aguas Residuales**

*Andrade y col[[73]](#footnote-73),* evaluaron la eficacia de las arcillas especiales para la remoción de metales pesados de aguas residuales, se muestrearon y caracterizaron varios tipos de arcillas y las aguas de tres efluentes residuales industriales. Las arcillas seleccionadas fueron: sepiolita, bentonita magnésica, bentonita alumínica y paligorskita. Las aguas residuales se hicieron circular a través de lechos de cada una de las arcillas, manteniendo un tiempo de contacto de tres horas. Se analizó el contenido de metales pesados disueltos en las aguas antes y después de pasar a través de cada lecho. Los resultados presentados  permiten concluir que la sepiolita y en menor medida, la bentonita magnésica son eficaces para reducir la concentración de metales pesados en aguas residuales industriales.

La preparación y aplicación de filtros de adsorción a base de arcillas modificadas por termoactivación muestran que es posible fabricar filtros porosos a partir de arcilla montmorillonita, esta técnica fue aplicada a la industria textil en el Perú, la cual, es una de las actividades económicas más importantes pero también una de las principales fuentes de contaminación de las aguas.  Una causa de este efecto son las sustancias que le confieren coloración a sus efluentes líquidos que pueden tener un efecto inhibidor sobre la fotosíntesis. Se encontró que la adsorción del colorante rhodamine B del efluente textil M4 así como del azul de metileno fue prácticamente total en los filtros (100 %)[[74]](#footnote-74). En este mismo país se realizó un estudio para tratar surfactantes anionicos, los cuales tienen propiedades detersivas, pero dependiendo de las condiciones del agua se convierten en no biodegradables y los floculantes utilizados para solucionar este inconveniente son de elevado costo y aumentan los componentes químicos en el residuo. Se concluyó que la arcilla tratada por intercambio catiónico posee una gran capacidad de retención del surfactante debido a la hidrofobicidad de este material y a la interacción electrostática entre el compuesto de amonio cuaternario y el surfactante aniónico. Con esta arcilla, la remoción del adsorbato en mención fue de 45,5 %[[75]](#footnote-75).

El estudio de un filtro percolador o columna empacada para el tratamiento biológico de las aguas residuales de la industria láctea, utilizando como medio de empaque esferas de arcilla altamente porosas para facilitar la adhesión de la biopelícula, se llevó a cabo por *Mares y col[[76]](#footnote-76)*. En el diseño experimental se utilizó un arreglo factorial de 3 x 3; en el cual se observó un máximo de remoción de 72% y 68% (al cabo de 7 días) para las variables de DBO5 y DQO respectivamente.

Con el fin de optimizar el tratamiento que se realiza sobre los lixiviados del Relleno Sanitario Antanas (Pasto), se aplicó el proceso avanzado de oxidación (PAO), empleando como catalizador una arcilla modificada con el sistema metálico mixto Al/Fe y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La tecnología probada es la CWPO y mediante el diseño experimental se observó que se podían obtener porcentajes de remoción del 53.99% adicional para DQO en los efluentes provenientes del sistema convencional[[77]](#footnote-77).

El grupo de investigacion en Materiales Funcionales y Catalisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño, adelanta estudios adicionales para optimizar las condiciones de preparación de materiales más activos, a partir de minerales de origén colombiano; actualmente se trabaja en la optización de variables para la preparación de una bentonita colombiana pilarizada con Al/Fe y su aplicacion en la oxidacion catalítica de materia orgánica presente en el agua natural para consumo en la ciudad de Pasto. Los estudios en procesos avanzados de oxidación (PAOs) son extensos como ya se mencionó, en ellos el proceso CWPO es aplicado satisfactoriamente, empleando diversos sólidos activos para catalizar dicha reacción, entre los que principalmente las PILCs modificadas con Al/Fe han mostrado un excelente desempeño. Estos estudios se realizaron para la remoción de compuestos altamente refractarios como el fenol y el naranja de metilo en medio acuoso diluido, el cual presenta una alta incidencia en efluentes industriales[[78]](#footnote-78),[[79]](#footnote-79). En este orden de ideas, resulta atractivo estudiar la preparación de arcillas mixtas Al/Fe concentradas, con las condiciones óptimas encontradas para este sistema metálico sobre la bentonita del Valle del Cauca por el grupo GIMFC de la Universidad de Nariño, y aplicarlo a los vertimientos emitidos por las empresas procesadoras de lácteos de nuestra región.

**5. DISEÑO METODOLOGICO**

**5.1 Preparación de materiales modificados, a partir de una arcilla tipo bentonita por medio del proceso de intercalación/pilarización de especies mixtas Al-Fe con su correspondiente Caracterización; análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en placa orientada (DRX).**

Se trabajo con el protocolo previamente estandarizado y establecido por el **GIMFC** de la Universidad de Nariño, el cual ha venido desarrollando diversas investigaciones con respecto a la modificación de arcillas, en especial Bentonita del Valle del Cauca y su respectiva caracterización fisicoquímica de estos sólidos modificados[[80]](#footnote-80).

**5.1.1 Modificación del Material de Partida**

Se empleó como mineral de partida una bentonita cálcica (sonoita) proveniente del Valle del Cauca-Colombia (CaBV) sin tratamiento previo. El sólido se hinchó en suspensión al 25%(p/v) en agua por 17 horas con agitación constante a temperatura ambiente; también se preparó la solución intercalante en cantidad suficiente para proporcionar 20 meq M+/g de arcilla mezclando soluciones de AlCl3 (0,18M) y FeCl3 (0,02M) una relación molar de hidrólisis OH-/(Al+Fe) igual a 2,5. Esta solución se hidrolizó con NaOH (0,2M) adicionándolo gota a gota a la solución intercalante la cual se encontraba a una temperatura de 600C y en agitación constante, finalizada la adición del NaOH se dejo envejecer la solución intercalante por 17 horas a las condiciones anteriormente mencionadas.

Una vez realizado este procedimiento se dejó enfriar la solución intercalante por 2 horas, luego se adicionó gota a gota con fuerte agitación y a temperatura ambiente sobre la suspensión de la arcilla; posteriormente esta mezcla se dejó envejecer por 17 horas a temperatura ambiente y agitación constante. Pasado este periodo de tiempo se lavó la arcilla intercalada por filtración con agua destilada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de 20µS/cm y se dejó secar a 60°C. Finalmente se calcino la arcilla a 400°C por 2 horas.

**Figura 5.** Diagrama de Flujo del Proceso de Intercalación/Pilarización

**Preparación de FeCl3 0,02 M**

**Preparación de AlCl3  0,18 M**

**Preparación de NaOH 0,2 M**

*Adicionar por goteo 416.7mL de NaOH a la solución de Al/Fe*

*Pesar 5 g de Sonoita*

*Someter la suspensión a 300 rpm y por tiempo de 17 Horas*

*Aforar hasta 20 mL*

*Someter la solución intercalante a 60 ºC, 300 rpm por 17 Horas*

|  |  |
| --- | --- |
| Convenciones | |
|  | Operación |
|  | Opr/ con demora |
|  | Inspección |
|  | Almacenaje |
|  | Línea de Proceso |
|  | Agitación |
| Fuego1.jpg | Calentamiento |

*Pesar 4.0 g NaOH*

*Pesar 0.835 g AlCl3*

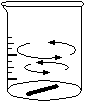
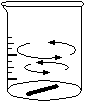
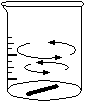
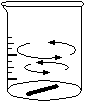
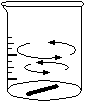
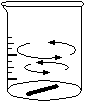
*Pesar 0.273 g FeCl3*

*Aforar a 500 mL*

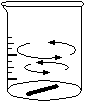
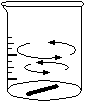
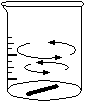
*Aforar a 250 mL*

*Aforar a 50 mL*

*Mezclar 181.5mL de AlCl3 con 33.3mL de FeCl3*

**Fuego1.jpgFuego1.jpgFuego1.jpg**

*Adicionar por goteo la sln intercalante a la arcilla, con agitación de 300 rpm*

****

*Lavar hasta una conductividad de 20 μS/cm*

****

*Calcinar a 400 ºC por tiempo de 2 horas*

*Almacenar*

**5.1.2 Caracterización Fisicoquímica de los Materiales**

Los análisis fisicoquímicos como; Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Análisis Elemental por Absorción Atómica (AA) y Difracción de Rayos X (DRX) para la caracterización de las arcillas, se realizaron en muestras de arcilla natural y arcilla pilarizada con especies mixtas de Al/Fe.

**5.1.2.1 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica (AA)**

Para dicha determinación se utilizó un equipo de absorción atómica (AA) Perkin Elmer 2380 ubicado en los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño y los datos arrojados por el mismo permitieron cuantificar el contenido en peso de Al, Si, Fe, Na y Ca.

**Digestión ácida con Acido Fluorhidrico (HF):** Las muestras deben estar completamente secas y tamizadas a malla 60. Se pesó 0.05g de muestra en un envase plástico y se agregaron 4mL de HF al 40% y 1mL de HNO3 concentrado, se tapó y agitó.

Se dejó reaccionar la muestra con el ácido, una vez que la reacción completó una noche, se sometió a agitación con posterior calentamiento a baño maría por 30 minutos y se dejó enfriar, teniendo presente que el tubo debe estar parcialmente tapado. Después se agregaron 50mL de solución saturada de H3BO3, se tapó el envase, se agitó y se dejó reposar durante 1 hora, agitándolo ocasionalmente; a continuación se añadieron 45mL de agua destilada y desmineralizada, finalmente se agitó vigorosamente la solución y se determinó por espectrofotometría de absorción atómica los elementos de interés.

Figura 6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica

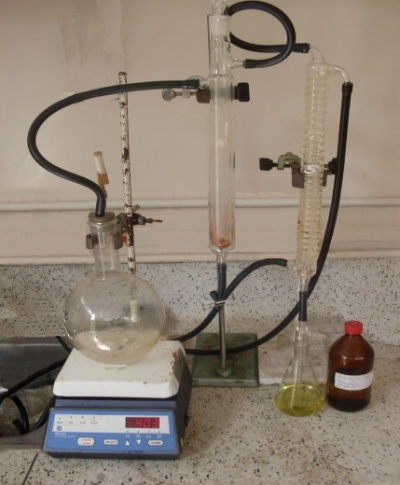
**Fuente:** Esta Investigación

**5.1.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)**

**Intercambio Intensivo con Amonio:** Se sometió a reflujo 0.5 g de arcilla suspendida en 22.5 mL de C2H4O2·N H3 2M a una temperatura de 280ºC y 100 rpm durante 12 horas. Posteriormente se retiró por centrifugación la solución sobrenadante y se lavó el exceso de C2H4O2·H3N sobre el sólido resultante con agua destilada por centrifugación

**Análisis microkjeldahl:** Se procedió a determinar la cantidad de Nitrógeno (NH4+) intercambiado en la arcilla. En un tubo se agregó 0.2 g de arcilla y se adicionó 2 mL de NaOH 10M, y por arrastre de vapor se recibió el NH3 (g) en 100 mL de solución de H3BO3 al 4% con 3 gotas del indicador verde bromocresol. Finalmente se retrovaloró la solución resultante con H2SO4 0.02N hasta viraje de color azul a color amarillo. Los montajes para llevar a cabo el arrastre por vapor y titulación se realizaron en el laboratorio del GIMFC en la Universidad de Nariño.

Figura 7. Montaje Para Determinación de CIC

****

**Fuente:** Esta Investigación

**5.1.2.3 Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX)**

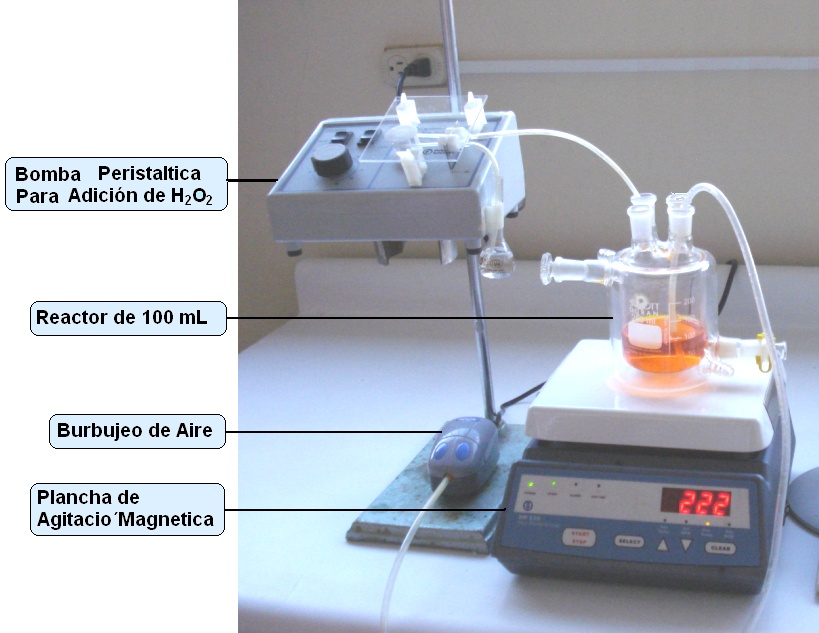
Los sólidos fueron caracterizados teniendo en cuenta las siguientes condiciones: velocidad de barrido de 2º2ө/minutos, empleando radiación filtrada CuK(alpha) con longitud de onda de 1.5418 Armstrong en un difractómetro Siemens D-500 operado a 40kV y 30mA y se aplicó difracción de rayos X en placa orientada entre 2,0 y 65,0 º2ө para la arcilla de partida y entre 2,0 y 30,0 º2ө para la arcilla modificada. El equipo se encuentra ubicado en las instalaciones de la Universidad de Salamanca – España

**5.2 Evaluación de la remoción de materia orgánica a escala de laboratorio en los vertimientos de las empresas Alival y Lácteos Cruz de Oriente empleando la arcilla pilarizada, utilizando como variable de seguimiento el porcentaje de remoción de DQO.**

Se aplicó un diseño experimental tipo screening de 22; donde se tomaron como factores de seguimiento la carga del catalizador (g de bentonita modificada) y el tiempo de reacción (min). Los valores asignados para el seguimiento se tomaron con base en reportes exitosos de los trabajos realizados por *Del Rosario[[81]](#footnote-81)* y *Silva L.*[[82]](#footnote-82) *(Anexo B)* y la reproducibilidad del sistema en un ámbito real. El diseño experimental se completó con la asignación de dos niveles un mínimo y un máximo para cada variable de seguimiento. Se realizaron 4 experimentos por empresa y un duplicado por cada experimento.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente, en un reactor de vidrio con capacidad de 100 mL; se preparó una mezcla de efluente (mL) + arcilla (g), con burbujeo continuo de aire y agitación magnética de 250 rpm. Se tomó como tiempo cero la adición inicial de H2O2, luego se tomaron muestras de la solución de acuerdo al tiempo estipulado por el diseño experimental. Se empleó como variable de respuesta para los análisis de las muestras tomadas en los test catalíticos el porcentaje de remoción de DQO.

Figura 8. Montaje Diseño Experimental para Test Catalítico



**Fuente:** Esta Investigación

La determinación de la Demanda Química de Oxigeno se realizó por el método Colorimétrico a Reflujo Cerrado, se tomaron muestras de cada test catalítico en 30 y 90 minutos de la reacción CWPO y se adicionó NaHSO3 para detener la reacción, las muestras obtenidas se microfiltraron en una membrana Millipore® (acetato de celulosa) de 0,45µm de diámetro de poro para recuperar el catalizador y evitar que éste interfiriera en la determinación de las lecturas; en tubos de digestión (20 x 150 mm) se recolectaron 2,5 mL de muestra, 3,5 mL de solución de digestión y 1,5 mL de H2SO4.

La digestión se llevó a cabo a una temperatura de 150ºC, finalmente se dejó enfriar las muestras y se determinó la absorbancia a una longitud de onda de 600nm en un espectrofotómetro UV-VIS. El mismo procedimiento se realizó con el blanco y con cada una de las muestras tomadas en los diferentes test catalíticos realizados.

Figura 10. Digestión de Muestras a 150°C

Figura 9. Muestras con K2Cr2O7+H2SO4



**Fuente:** Esta Investigación **Fuente:** Esta Investigación

Se recolectaron un total de 108 datos correspondientes a diluciones, duplicados y replicas hechas a cada muestra. Las lecturas de absorbancia obtenidas fueron trasladadas a valores de DQO mediante una curva de calibración para rango alto, estandarizada en los Laboratorios especializados - UDENAR.

**5.3 Análisis de la viabilidad del sistema propuesto a través de tecnologías de oxidación avanzada como el CWPO, para el tratamiento de aguas residuales de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente**

Una vez obtenidos los resultados, se propuso evaluar la viabilidad a través de pruebas adicionales para valorar la incidencia de la carga del catalizador a menor concentración, aplicando el método procedimental de los anteriores experimentos, sabiendo que el comportamiento catalítico es mejor a bajas concentraciones de catalizador y que los mejores resultados se obtuvieron a un tiempo de reacción de 90 min., se trabajo con estas condiciones donde la variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de DQO y los resultados fueron registrados en cada una de las pruebas para su posterior análisis.

Basados en la normatividad colombiana se argumentó la realización de un diagnostico comparativo con respecto a otros sistemas de tratamiento de efluentes existentes en el mercado, para profundizar en la viabilidad del sistema desarrollado en esta investigación.

**6. RESULTADOS Y ANALISIS**

**6.1 Preparación de materiales modificados, a partir de una arcilla tipo bentonita por medio del proceso de intercalación/pilarización de especies mixtas Al-Fe con su correspondiente Caracterización; análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en placa orientada (DRX).**

Durante el hinchamiento de la arcilla se consiguió una mezcla densa grisácea; al mezclar las sales de los metales para preparar la solución intercalante se obtuvo una solución de color amarillo claro, característica de las sales de Fe3+. En la hidrolisis, no se vio precipitación alguna obteniendo una solución intercalante homogénea de color naranja. Los siguientes análisis fisicoquímicos permitieron evaluar el procedimiento al cual fue sometida la arcilla:

**6.1.1 Análisis Elemental por Absorción Atómica**

Con el análisis químico elemental por absorción atómica de las arcillas antes y después de la modificación, es posible evaluar los cambios en la cantidad de los materiales presentes en los sólidos. Este análisis permite entonces obtener información de la eficiencia de la inserción de las especies de Al/Fe. La tabla 4 reporta la composición metálica de los materiales de partida y de las arcillas modificadas.

**Tabla 4;** Resultados Análisis Elemental por Absorción Atómica.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Muestra Bentonita Valle del Cauca (BVC)** | **Hierro (Fe) %** | **Aluminio (Al) %** | **Silicio (Si) %** | **Sodio**  **(Na) %** | **Calcio (Ca) %** |
| Arcilla Natural Cálcica | 3.14 | 9.80 | 22.60 | ----- | 0.95 |
| Arcilla Modificada | 3.82 | 13.40 | 21.80 | 0.69 |

Los resultados evidencian en primer lugar, que en los sólidos modificados ocurrió un cambio significativo en la composición química con respecto a los materiales de partida; muestran además, incrementos significativos en la concentración de hierro y aluminio, lo que confirma la inserción de estos metales en el material de partida. Se puede observar un declive en los valores reportados para el calcio demostrando la facultad de las arcillas para permitir un intercambio catiónico entre los cationes calcio y los sistemas metálicos de Al/Fe. Se reporta como imperceptible para sodio ya que la arcilla de partida es una bentonita cálcica con trazas de sodio muy bajas y la curva de calibración no permite registrar estos valores.

**6.1.2 Capacidad de Intercambio Catiónico CIC**

Al conocer la cantidad de cationes intercambiables presentes antes y después de la modificación en la arcilla, se calculó la proporción de carga neutralizada por los oligocationes intercalados y la eficiencia del proceso de intercambio catiónico. Esto se puede expresar como porcentaje de carga compensada, y se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

De donde *CICI* corresponde a la CIC de la arcilla natural y *CICR* a la de los materiales modificados.

**Tabla 5;** Resultados Capacidad Intercambio Catiónico en Arcilla Natural y Modificada y Porcentaje de Carga Compensada.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Sólido** | **CIC** | | **% Carga Compensada** |
| **Arcilla Natural** | **Arcilla Modificada** |
| Bentonita Cálcica Valle del Cauca | 70.12 meq/100garcilla | 40.5 meq/100garcilla | 42.24 % |

La tabla 5 muestra como resultado que para la bentonita Valle del Cauca cálcica sin modificar por cada 100 g de arcilla cálcica fue posible insertar 70.12 miliequivalentes de NH3 durante el intercambio intensivo con C2H4O2·N H3. Para la arcilla modificada o pilarizada, el sistema metálico Al/Fe insertado en la arcilla ocupa espacios que antes ocupaban los cationes calcio y por ende se reporta 40.5 miliequivalentes de NH3 que se pueden insertar por cada 100 g de arcilla pilarizada; este valor también evidencia que la mayoría de cationes calcio fueron intercambiados. El porcentaje de carga compensada indica la efectividad con la que se inserta el polihidroxocatión Keggin; la arcilla pilarizada reporta un porcentaje de 42.24 %, resultado que da una medida indirecta de la formación de pilares o que los sitios que antes ocupaban los cationes de calcio en este caso están ocupados por oligomeros de aluminio y permite deducir según la literatura reportada[[83]](#footnote-83) que en dicho porcentaje se puede generar una buena distribución de los mismos.

**6.1.3 Difracción de Rayos X en Placa Orientada**

Los difractogramas obtenidos para los sólidos estudiados exhiben reflexiones características de la estructura cristalina de una bentonita, analizando la figura 11, podemos afirmar que es una arcilla octaédrica y esméctica porque se observan reflexiones características en 61.9 y 5.8 º2ө respectivamente. También se pueden observar reflexiones destacables como la de cuarzo en 26.5 º2ө una fase no expandible pero en este caso una impureza eliminable.

Figura 11. Análisis por DRX-Placa Orientada Para la Arcilla de Partida

**Fuente:** Esta Investigación

El uso de esta técnica se hizo fundamentalmente para confirmar la modificación vía intercalación-pilarización con el sistema metálico de Al/Fe y si se analiza la figura 12 claramente se observa que se condujo a una expansión a nivel nanométrico de las láminas en el aluminosilicato. Este cambio estructural, se ve reflejado en el patrón de difracción del sólido, por medio de un desplazamiento de la señal *d001* hacia ángulos de reflexión menores en la fase esméctica (fase expandible).

**Figura 12.** Comparación de los Difractogramas de Arcilla Natural y Modificada.

**Fuente:** Esta Investigación

Se puede observar que la señal se desplaza hacia ángulos más bajos de reflexión en el material modificado o intercalado; exhibiendo en cada curva picos más sobresalientes entre 5.8 y 4.4 °2θ, equivalentes a espaciados basales expandidos en el material de 15,23 y 20,08 Å, respectivamente. Estos datos ratifican que la fase expandible del material de partida fue intercalada por especies mixtas que lograron incrementar significativamente el espaciado basal del sólido en 4,85 Å.

**6.2 Evaluación de la remoción de materia orgánica a escala de laboratorio en los vertimientos de las empresas Alival y Lácteos Cruz de Oriente empleando la arcilla pilarizada, utilizando como variable de seguimiento el porcentaje de remoción de DQO.**

Con los resultados obtenidos se analizó como incide la carga de catalizador y tiempo de reacción en el porcentaje de remoción de DQO. La figura 12 muestra los resultados de los test catalíticos destacando las condiciones óptimas a las que debe trabajar el sistema de tratamiento para eliminar carga contaminante en las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente.

**Figura 13;** Evaluación de la Actividad Catalítica de Al/Fe-BVC en la remoción de DQO de los vertimientos de la Empresa ALIVAL

**Figura 14;**

Evaluación de la Actividad Catalítica de Al/Fe-BVC en la Remoción de DQO de los vertimientos de la empresa Lácteos Cruz de Oriente

**Fuente:**

Esta Investigación

La concentración inicial en DQO para la empresa ALIVAL fue de 1.606,90 mgO2/L y después de aplicar el tratamiento catalítico se alcanzó una remoción del 71% en carga orgánica, para la empresa Lácteos Cruz de Oriente el mayor porcentaje de remoción de materia orgánica fue de 55,76% partiendo de un DQO inicial de 88.663,79 mgO2/L. Siendo estos los mayores porcentajes obtenidos.

Como se observa en las figuras 14 y 15, la actividad catalítica de los materiales alcanza porcentajes superiores de remoción en condiciones de operación de 0,5 g de carga de catalizador y 90 minutos de tiempo de reacción para ambas empresas, este resultado demuestra que a menor carga de catalizador el porcentaje de remoción en materia orgánica es mayor, cualidad propia de un comportamiento catalítico.

El sistema de tratamiento propuesto permitió trabajar sin tener que mantener control de pH, a temperatura y presión ambiente y en un tiempo de 90 minutos, cada una de ellas limitantes principales de otros sistemas de tratamiento y aun así obtener un 71% de remoción en carga para DQO. Adicionalmente no se requiere de grandes cargas de catalizador, estos resultados orientan a nuevos ensayos con menores cargas de catalizador y/o tiempo mas prolongado de reacción.

Figura 15. Resultados del Sistema Propuesto

****

**Fuente:** Esta Investigación

**6.3 Análisis de la viabilidad del sistema propuesto a través de tecnologías de oxidación avanzada como el CWPO, para el tratamiento de aguas residuales de las empresas ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente.**

Los resultados preliminares demostraron que a menor carga de catalizador se obtiene mayores porcentajes de remoción en DQO. Como se muestra en la figura 13, la utilización de menor cantidad de catalizador (0.3 g y 0.1 g) no tuvo incidencia en la remoción en DQO como se esperaba. Pero de igual forma se observa actividad catalítica por parte de los sólidos representada por un promedio de 34.5% de remoción.

Figura 16. Porcentaje de remoción en DQO, con carga de catalizador de 0.1g y 0.3g

**Fuente:** Esta Investigación

Mediante el análisis a menores cargas de catalizador, condiciones fácilmente aplicables a escala real y la aplicación en los vertimientos de dos empresas que difieren en sus efluentes se buscó la versatilidad del proceso y la concepción de una alternativa económica para las empresas de lácteos, que en su mayoría no cuentan con un sistema de tratamiento para sus efluentes.

La Resolución 1074 emitido por El Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, en su *Articulo 3*, dictamina que todo vertimiento de residuos líquidos a la red de alcantarillado publico y/o a un cuerpo de agua deberá tener como máximo permitido en carga de DQO 2.000 mg O2/L. Esto quiere decir que nuestra propuesta fácilmente cumpliría los requisitos de empresas que en sus aguas residuales tengan un promedio en carga de DQO de 6.000 mg O2/L, como es el caso particular de la empresa ALIVAL.

En la actualidad existe un gran porcentaje de empresas procesadoras de lácteos que generan grandes cargas de materia orgánica contaminante y que la normatividad mediante Decreto 1594 de 1984 les exige tramitar un permiso de vertimientos y para ello deberán cumplir por lo menos con una remoción > 80% en carga para la demanda química de oxígeno, 10 % mas de lo que en los preliminares obtuvimos con nuestro sistema y por lo cual se proyecta buscar la optimización de la propuesta.

**7. CONCLUSIONES**

Se obtuvo con alta eficiencia arcillas modificadas por el proceso intercalación/pilarización con especies mixtas de Al/Fe, que se confirma con la caracterización fisicoquímica de los sólidos de interés. Resultados que se observan de forma más directa en la figura 12. Difractogramas Arcilla Natural y Modificada que muestra un desplazamiento del pico d001 de 4.85Å. Siendo DRX-Placa Orientada la que presento mayor información sobre su intercalación/pilarización.

El Análisis por Absorción Atómica permitió comparar la arcilla natural con respecto a la modificada mediante el análisis del cambio en la composición química de las arcillas, lo cual brinda información sobre el contenido en peso de los cationes presentes en las arcillas, mostrando la eficiencia de inserción de las especies de Al/Fe. Además se confirmó el tipo de bentonita utilizada (cálcica) ya que la concentración de sodio encontrada fue muy baja para ambos casos.

El intercambio de los cationes Ca por los de Al y Fe reflejado en el 42.2% de carga compensada para la arcilla modificada, muestran una buena Capacidad de Intercambio Cationico por parte de estos sólidos, Los valores obtenidos coinciden con investigaciones anteriores en donde se ve la inserción de Al y Fe.

Los mayores porcentajes de remoción en carga de DQO para los efluentes de ALIVAL como para Lácteos Cruz de Oriente se obtuvieron con la menor carga de catalizador (0.5g) lo cual confirma el comportamiento catalítico del sólido modificado. Además resulta fácil la recuperación del catalizador por que se trabaja en fase heterogénea, el cual se reutiliza después de someterse al proceso de calcinación, disminuyendo notoriamente el coste global del tratamiento.

En el diseño experimental se tomó como factor de seguimiento además de la carga de catalizador el tiempo de reacción, el cual en su nivel máximo (90 min) se alcanzo un excelente porcentaje en remoción; periodo de tiempo que se puede incluir en la jornada laboral de cualquier empresa procesadora de lácteos, evitando horarios extendidos de trabajo y/o la contratación de un operario.

La correlación entre los resultados de actividad catalítica de los materiales obtenidos y las condiciones de trabajo bajo parámetros de presión y temperatura ambiente permite que el sistema de tratamiento propuesto sea fácilmente aplicable a escala real, lo cual se ve reflejado en la economía de instalación y sencillez de operación.

Los resultados promisorios que se obtuvieron trabajando con el rango de pH de los efluentes de las empresas lácteas (promedio de 6.8) permitieron demostrar que los sólidos modificados conservan su actividad catalítica en un rango de pH más amplio del que se estipuló en trabajos anteriores, lo que demuestra eficiencia en el sistema propuesto para este tipo de efluentes

Con los resultados obtenidos en este trabajo investigativo, se plantea un sistema de tratamiento de efluentes para empresas procesadoras de lácteos como ALIVAL y Lácteos Cruz de Oriente, que permiten aprovechar de manera adecuada el espacio físico del que disponen e implementar prácticas de producción más limpia, enfocando a los empresarios de nuestra región en un camino globalizado de protección del medio ambiente.

**8. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

Mediante la aplicación del sistema de tratamiento propuesto se consiguió importantes porcentajes de remoción de materia orgánica tanto para ALIVAL como para Lácteos Cruz de Oriente, se recomienda realizar ensayos catalíticos con un tiempo de reacción más prolongado para encontrar unas características de trabajo tales que los sólidos modificados provean un mayor porcentaje de eliminación de carga contaminante en los efluentes tratados.

Para aplicar la técnica CWPO a nivel industrial se hace necesario adelantar estudios previos de escalamiento con volúmenes de efluente de 2, 10 y 50 litros, que busquen establecer la cinética de catálisis del proceso aplicado en esta investigación, de manera que se logre obtener resultados contundentes, ajustando las condiciones de operación para obtener la mayor eficiencia del proceso reflejado en el porcentaje de remoción de materia orgánica contaminante.

Es aconsejable realizar ensayos de la actividad catalítica de las arcillas modificadas mediante la aplicación de nuevas variables de respuesta como DBO5 y grasas y aceites; de igual forma aplicar este sistema de tratamiento para evaluar los porcentajes de remoción en materia orgánica en otras matrices que representen un problema ambiental (centros de sacrificio, aguas mieles, curtiembres, etc.) o sobre matrices en las que se desee mejorar sus propiedades fisicoquímicas (agua de consumo).

Para efluentes de empresas lácteas con alto contenido en carga contaminante se propone evaluar la eficiencia que lograría un acoplamiento de dos o más sistemas de tratamiento; por tanto se sugiere la evaluación de remoción de carga contaminante mediante la aplicación de un pre o post tratamiento físico o biológico junto con la técnica CWPO.

Se sugiere continuar con trabajos a nivel interdisciplinario en esta línea de investigación, que permitan evidenciar y desarrollar nuevos productos en cuanto a la aplicacion de la catálisis heterogénea en remediación ambiental.

**9. PRODUCTOS DEL TRABAJO**

A través de este proyecto se logró establecer una nueva alternativa de remediación ambiental en relación al impacto que generan las microempresas procesadoras de lácteos, mediante la aplicación de procesos avanzados de oxidación, con el fin de aportes en el ámbito académico generados a partir de los resultados de esta investigación, como por ejemplo:

* Propuestas de trabajo mancomunado con otras universidades y entidades nacionales en apoyo a este proyecto, pactadas en las mesas de trabajo realizadas el día 18 de Septiembre de 2009 en el Simposio Internacional Ambiental y I Encuentro Centro Occidente, III Sur Occidente de Catálisis.
* Aprobación de beca para la asistencia al curso Gestión Sustentable de Efluentes y Residuos (60 horas) de la Escuela Complutense Latinoamericana en convenio con la Universidad Nacional de Córdoba celebrado en la ciudad de Córdoba – Argentina del 8 al 19 de febrero de 2010.
* Aprobación del anteproyecto por el comité evaluador de la Convocatoria Alberto Quijano para tesis y/o trabajos de grado por la Vicerrectoria de Investigaciones, Posgrados y Relaciones Internacionales – VIPRI mediante acuerdo 050 del 7 de Abril de 2010, del cual se obtuvo financiación para el desarrollo del proyecto
* Divulgación de los resultados mediante ponencia tipo poster en el Simposio Internacional de Nanociencia y Nanotecnología celebrado en la ciudad de Barranquilla - Colombia del 21 al 23 de Octubre de 2010.
* La publicación de un artículo científico en la revista Virtual Pro (revista indexada), esta entre las perspectivas de este trabajo.

**BIBLIOGRAFÍA.**

ADMAIA F., BERNIER A., GRANGE P., *New fronteriers in Catalysis* - Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal. **(1993)** 1629

ANDRADE, L.; COVELO E.; VEGA F., Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales, Inf. tecnol. v.16 n.1 La Serena  **(2005)**

ARAÑA, J.; GONZALEZ, O.; MIRANDA, M.; DOÑA, J.; HERRERA, J.; PEREZ, J. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO2 catalysts. Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalyst content.,Applied catalysis B: Environmental., 36 **(2002)** 113.

BAKSH, M.S.; KIKKINIDES, E.; YANG, R. The Morphology and Structure of Intercallated and Pillared Clays. *Ing. Eng. Chem. Res.,* 31 **(1992)** 2181*.*

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C., TATIBOUET, J.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N.[Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4P40D74-3W&_user=10&_coverDate=12%2F31%2F2000&_alid=980290778&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=42462&_docanchor=&view=c&_ct=45&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=a9554f8dffd5c11b92c60fa6be68c053), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 130,**(2000)**749-754.

BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J.; PAPAYANNAKOS, N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Surface chemistry and catalysis.,* 3 **(2000)** 777–783.

BOULE, P;. BAHNEMANN, D;. ROBERTSON, P. [Environmental Photochemistry Part I](http://www.amazon.com/Environmental-Photochemistry-Part-Handbook-Chemistry/dp/3540002693/ref=sr_1_1/104-0632921-4943965?ie=UTF8&s=books&qid=1175036352&sr=8-1)I. *Ed. Springer. USA*: **(2006)**. 363 p*.*

CARRIAZO, J.; BARRERA, M.; SAAVEDRA, M. Empleo de dos Arcillas Naturales Colombianas en la Eliminación de iones Metálicos en Solución Acuosa. *Scientia et Technica* Año XI No 28 Octubre de **(2005)**.

CARRIAZO, J.; GUELOU, E. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Over Al–Cu or Al–Fe Modified Clays. *Appl. Clay Sci*. 22 **(2003)** 303–308.

CARRIAZO, J.; GUELOU, E.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J. M.; MOLINA, R. MORENO S. Bentonita Colombiana Pilarizada con Al, Al-Fe o Al-Ce-Fe en la Oxidación Catalítica de Fenol en Medio Acuoso Diluido. *Catal, Today,.* 107-108, **(2005),** 126-132.

CARRIAZO, J.; MOLINA, R.; MORENO, S. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. *Rev. Colomb. Quím.*, 36(2) **(2007),** 213-225.

CENTI, G.: CIAMBELLI, P.: PERATHONER, S.; RUSSO, P. Enviromental Catalysis: A Step Forward*. Catal. Today* 75 **(2002)** 3–15*.*

CENTI, G.; PERATHONER, S.; TORRE, T.; VERDUNA, M.G. Catalytic wet oxidation with H2O2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catal. Today* 55 **(2000)** 61.

CENTRO DE ACTIVIDAD REGIONAL PARA LA PRODUCCIÓN LIMPIA (CAR/PL). Prevención de la contaminación en la Industria Láctea. Plan de Acción para el Mediterráneo. Mayo **(2002)**.

CHRISTOSKOVA, S.; STOYANOVA, M.; GEORGIEVA M. Active Oxygen in Oxide Catalytic Systems for Environmental*.* *Monatshefte fur Chemie* 137, 1043–1051 **(2006).**

CORMA, A.; FORNES, V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxicationes de aluminio. *Quimica Nova*, 22 (5) **(1999).**

CORPONARIÑO. Convenio de Producción más Limpia- Sector Lácteo. Practicas de Producción más Limpia para micro y fami empresas del sector lácteo del departamento de Nariño. **(2005)**.

CORPONARIÑO. Fase Diagnostica del Sector Lácteo en los Municipios de Pasto, Pupiales, Cumbal y Guachucal en el Departamento de Nariño. Ventanilla Ambiental. Pasto, **(2008)**.

CUZZOLA, A.; MARISTELLI, B.; SALVADORI, P. [A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H2O2](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF6-44J3VHC-1&_user=10&_coverDate=03%2F08%2F2002&_alid=980275608&_rdoc=19&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5218&_docanchor=&view=c&_ct=20&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=c13198fb7f526dba77e605530fd026fb), *Appl. Catal. B: Env.* 36 **(2002)** 231.

DANE. Encuesta Nacional Manufacturera. Sistema de Consulta. **(2007).**

DEL ROSARIO, J.; TUTALCHA, M. “Evaluación de Una Arcilla Modificada con Hierro en la Oxidación Catalítica de Carga Orgánica Presente en Lixiviados Producidos en el Relleno Sanitario Antanas (RSA) de Pasto”, Trabajo de Grado del Programa de Química, Universidad de Nariño, **(2008)**.

DELGADILLO, S.; SUN, R.; GUTARRA, A. Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos. *Mosaico Cient*. **(2006)**.

DROGUETT, S. Elementos de Catálisis Heterogénea. Washington, **(1983)**

FAJERWERG, K.; DEBELLEFONTAINE, H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst, *Appl. Catal. B: Env.,* 10 **(1996)** L229.

FIGUERAS, F. "Pillared Clays as Catalysis". *CATAL. REV. SCI. ENG.* Vol. 30 **(1988)** pp. 457-499.

FOLLECO, Catalina**. “**Evaluación a Escala Piloto del Tratamiento de Aguas Residuales de la micro industria de lácteos”**.** Trabajo de grado de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Universidad del Valle. **(2005)**.

GALEANO, Alejandro. “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol”. Trabajo de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogota. Colombia **(2003)**.

GALEANO, L.; MORENO, S. Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe y su evaluación en la oxidación catalítica con fenol en solución acuosa diluida, Revista Colombiana de Química,, 31(1) **(2002)** 57-69.

GLAZE, W.; KANG, J.; CHAPIN, D. The Chemistry of Water treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone sci. & Technol,* 9 **(1987)** 335

GOMEZ, S. Estudio de la influencia de la Carga Interlaminar de Esmectitas, Sobre las Propiedades Fisicoquímicas de Arcillas Pilarizadas con el Sistema Al/Fe. Trabajo de Grado del Programa de Química, Universidad de Nariño, **(2007)**.

GUO, J.; MING, S.; CHENG, J. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe–Ti-PILC employing microwave irradiation, Catalysis Communications, 5 **(2004)** 437–440.

HAN, D.; CHA, S.; YANG, H. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H2O2 process and kinetic study, Water Research., 38 **(2004)** 2782-2790.

HUANG, C.; O’MELIA, C.; MORGAN, J. “Aquatic chemistry”, Advances in Chemistry Series ACS, **(1993).**

JONES, W. The Structure And Properties of Pillared *Clays. Catalysis Today 2* **(1988)** pp 357-367.

JUNG-HO, S.; YOUNG-UK, K. Polymorphism in Intercluster Salt System: Two Crystal Structures of [Al13O4(OH)24(H2O)12][H2W12O40](OH) nH2O. *Inorg. Chimica Acta* 358 **(2005)** 310–314.

LEYVA, J.; CARRANZA, M.; ARROYO, M.; FERRERA, J. VILCHES M. M. T., GORDON J. A. O., Efecto Promotor del la (III) Sobre una Montmorillonita Conteniendo Pilares de Aluminio. 12º Simp. *Iberoamer. Catal.* **(1990)** 473.

LIOU, M.; LU, M-C.; CHEN, J. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, Water Res. 37 **(2003)** 3172-3179.

LITTER, M. Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares. Universidad Nacional de General San Martin. Argentina, 2003. pag. 75.

LÓPEZ, S.; OSORIO, G.; GALLARDO, T.; ARELLANO, S. Preparación, Caracterización y efecto de la Temperatura de Fijación del Pilar en la Adsorción de Vapor de Agua de una Arcilla Pilarizada de Al. *Revista de la Sociedad Química de México*. 46 **(2002)** 140-144.

MALLA, P.; KOMARNENI, S. Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite; water-sorption properties.*Clays and Clay Miner*. 38 **(1990)** 363.

MARTÍNEZ, E.; López, G. ”Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-El Proceso Fenton”. INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe, Argentina. **(2002)**.

MAUGANS, C.; AKGERMAN, A. Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO, catalyst *Wat. Res.* 31(12) **(1997)** 3116.

MARES, I.; GARCÍA, B.; RODRÍGUEZ, J.; VALLE, S.; MUÑOZ, R. Chemical Engineering International Symposium. Octubre 22-26, **(2007)**.

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, Agenda Prospectiva de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la Cadena Láctea Colombiana. -Proyecto transición de la agricultura. Bogota DC. **(2007).**

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL. “Anuario estadístico del sector agropecuario y pesquero 2007”. Bogotá, D.C. **(2008)**.

MOKAYA, R.; JONES, W.; PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M. ; LANDAU S. ; RAYTHATHA R. Pillared Layered Materials : Preparation And Properties. *J. Catal* 153 **(1995)** 76.

MOLINA, C.; CASAS, J.; ZAZO, J.; RODRÍGUEZ, J. Comparison of Al-Fe and Zr-Fe Pillared Clays for Catalytic Wet Peroxide Oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 118 **(2006)** 29–35.

NICOLOPOULOS, A.; IGGLESSI-MARKOPOULOUD, O.; PAPAYANNAKOS, N. Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects, Ultrasonics Sonocemistry., 13 **(2006)** 92-97

PADILLA, B.; DIEZ, F.; ORDOÑEZ, S. Tratamiento de Efluentes Acuosos Contaminados con Compuestos Órganoclorados, Ingeniería del Agua., 12(4) **(2005)** 361-375.

PÁLINKÓ, I.; LÁZÁR, K.; KIRICSI, I. Cationic mixed pillared layer clays: Infrared and Mossbauer Characteristics of the Pillaring Agents and Pillared Structures in Fe, Al and Cr, Al Pillared Montmorillonites. *Molec. Struc. J*., 410 (411) **(1997)** 547 – 550.

PICASSO, G.; ROSARIO S. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas, *Rev. Soc. Quím. Perú v.74 n.1* Lima ene./mar. **(2008)**.

PONCELET, G.; SCHULTZ, A. Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems; Setton, R. (Ed) **(1986)** 165.

PRIMO, O. “Mejoras en el Tratamiento de Lixiviados de Vertedero de RSU Mediante Procesos de Oxidación Avanzada”. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica Universidad de Cantabria. Septiembre **(2008).**

PROYECTO: “Bases Para el Desarrollo Social y Competitivo de la Cadena Láctea en el Departamento de Nariño”. CARACTERIZACIÓN DE LA CADENA LÁCTEA EN EL DEPARTAMENTO DE NARIÑO. Cali **(2003)**.

PROYECTO: “Fluoreciencia-Ciencia Para Todos”. Universidad Distrital, Facultad del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Capitulo 18. **(2005).**

QIN, J.; ZHANG, Q.; CHUANG, K. Catalytic wet oxidation of *p*-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B: Env.* 29 **(2001)** 115.

RAJKUMAR, D.; PALENIVELU, K. Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater, *Journal of Hazardous Materiales*, 113 **(2004)** 123-129

RAY, A.; SELVAKUMAR, A.; TAFURI, A. Treatment of MTBE-Contaminated waters with fenton´s reagent, Remediation: the Journal of eviront mental cleanup costs, technologies, and techniques. 12 (3) **(2002)** 81-93.

RED DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN ESTRATÉGICA DEL SECTOR AGROPECUARIO–AGRONET. Boletines de Coyuntura Económica. **(2008)**.

RIVAS, F.; BELTRÁN, F.; GIMENO O.; FRADES J. Treatment of Olive Oil mill Wastewater by Fenton Reagent, *Agric. Food Chem*. 49 **(2001b)** 1873-1880.

SILVA, L.; ENRIQUEZ, J. Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como Sólidos Activos en la Oxidación Catalítica Húmeda de Material Orgánico Biorefractario en Medio Acuoso Diluido. Trabajo de Grado del Departamento de Química de La Universidad de Nariño. **(2008).**

SOUZA, P.; VIEIRA, A. MOTT, C. "Catalysis Today", *Rev. Brasileira de Engenh. Quim.*, 2 **(1988)** 199.

STERTE, J. *Preparation of Catalysis* *V,* Pocalet G., *Stud Surf. Sci. Catal*. **(1991)** 301

SUN G., YAN F., ZHU H., LIU Z., *Preparation of Catalysts IV*., Delmon, B., Ed **(1987)** 649

SUN, M.; INGA, J.; VELIZ, K.; GUTARRA, A. “Preparación de filtros de adsorción a base de arcillas modificadas”, Pontificia Universidad Católica del Perú - Dpto. de Ciencias-Sección Química, Agosto de **(2008).**

VALVERDE, J.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F.; MOLINA, C.; ROMERO, A. Influence of the Synthesis Conditions on the Preparation of Titanium-Pillared Clays Using Hydrolyzed Titanium Ethoxide as the Pillaring Agent *Microporous and Mesoporous Materials.* 54 **(2002)** 155–165.

VELDE B., Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Springer-Verlag(Ed), Berlin Heidelberg **(1995)**.

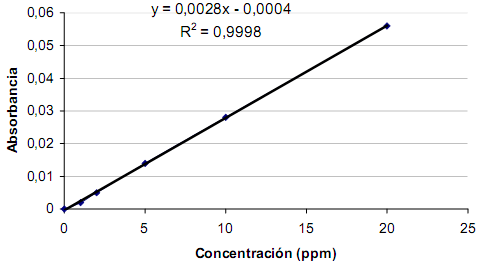
VEISSEYRE, R. Lactología Técnica. Editorial Acribia. Zaragoza España. **(1988)**.

YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation on de Reaction Pathway of oh Radicals Produced by Fenton Oxidation in the condition of waster water treatment, *Water Sci. Technol.* 44 (5) **(2001)** 15-21.

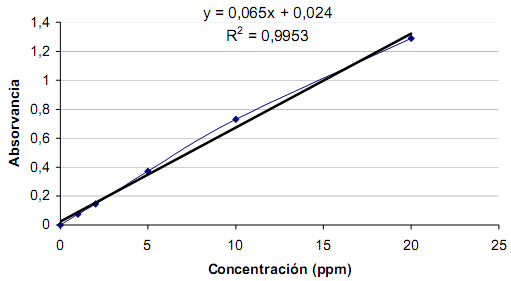
**ANEXOS**

**Anexo A.** Curvas de calibración para Análisis Elemental por Absorción Atómica

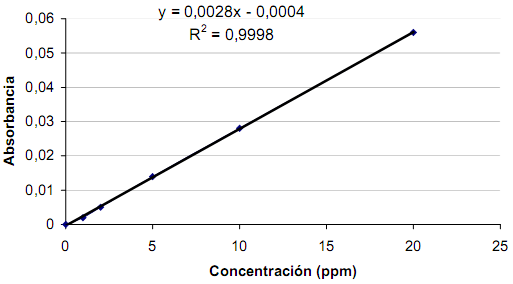
1. Curva de Calibración para Aluminio



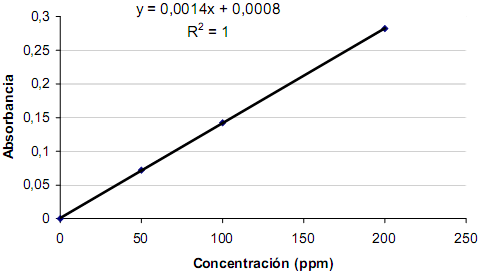
1. Curva de Calibración para Calcio



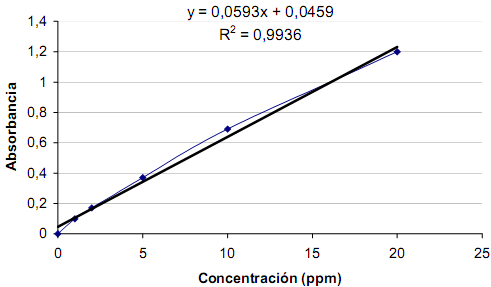
1. Curva de Calibración para Hierro



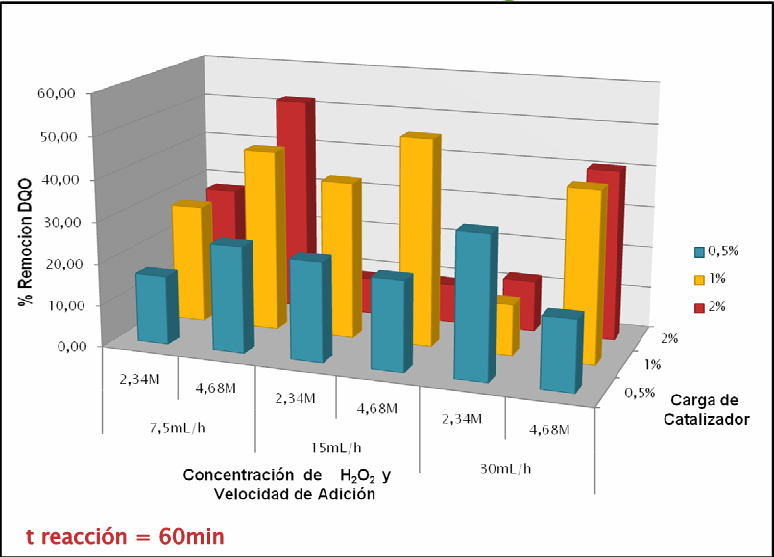
1. Curva de Calibración para Silicio



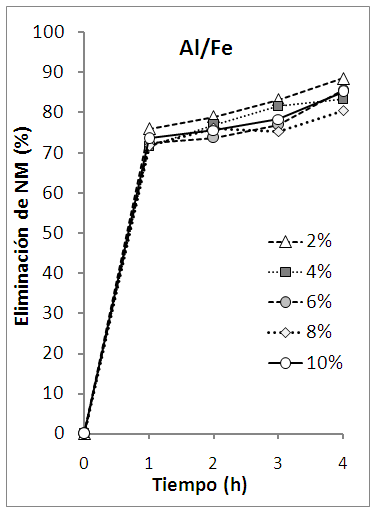
1. Curva de Calibración para Sodio

** Anexo B.**

1. Correlación entre las variables de estudio respecto a la remoción de DQO

****

1. Eliminación de NM en función del tiempo de reacción, con diferentes valores de RAN



**Anexo C.** Volumen de bisulfito necesario para eliminar una determinada concentración de peróxido de hidrógeno.

****

**Anexo F.** Calculo de porcentajes de remoción de los experimentos con carga de catalizador de 0.1 y 0.3 gramos, mediante la determinación de la Demanda Química de Oxigeno Alto Rango Técnica Colorimétrica en Agua Λ=600nm Reflujo Cerrado.



|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Muestra de Partida | | 0,096 | 331,03 | 10,00 | 3310,34 |
|  | 0,099 | 341,38 | 10,00 | 3413,79 |
|  | 0,195 | 672,41 | 5,00 | 3362,07 |
|  |  |  |  | **DQO Partida 0,1 g** | | 3362,07 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  | Muestra de Partida | | 0,166 | 572,41 | 10,00 | 5724,14 |
|  | 0,169 | 582,76 | 10,00 | 5827,59 |
|  | 0,315 | 1086,21 | 5,00 | 5431,03 |
|  |  |  |  | **DQO Partida 0,3 g** | | 5660,92 |
|  |  |  |  |

1. DEL ROSARIO, J.; TUTALCHA, M. “Evaluación de Una Arcilla Modificada con Hierro en la Oxidación Catalítica de Carga Orgánica Presente en Lixiviados Producidos en el Relleno Sanitario Antanas (RSA) de Pasto”, Trabajo de Grado del Programa de Química, Universidad de Nariño, (**2008).** [↑](#footnote-ref-1)
2. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL. “Anuario estadístico del sector agropecuario y pesquero 2007”. Bogotá, D.C. (**2008).** [↑](#footnote-ref-2)
3. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL. Agenda Prospectiva de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la Cadena Láctea Colombiana. -Proyecto transición de la agricultura. Bogota DC. (**2007).** [↑](#footnote-ref-3)
4. DANE. Encuesta Nacional Manufacturera. Sistema de Consulta. (**2007).** [↑](#footnote-ref-4)
5. CENTRO DE ACTIVIDAD REGIONAL PARA LA PRODUCCIÓN LIMPIA (CAR/PL). Prevención de la contaminación en la Industria Láctea.. Plan de Acción para el Mediterráneo. Mayo (**2002).** [↑](#footnote-ref-5)
6. PROYECTO: “Bases Para el Desarrollo Social y Competitivo de la Cadena Láctea en el Departamento de Nariño”. Caracterización de la Cadena Láctea en el Departamento de Nariño. Cali (**2003**). [↑](#footnote-ref-6)
7. RED DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN ESTRATÉGICA DEL SECTOR AGROPECUARIO–AGRONET. Boletines de Coyuntura Económica. (**2008).** [↑](#footnote-ref-7)
8. CORPONARIÑO. Fase Diagnostica del Sector Lácteo en los Municipios de Pasto, Pupiales, Cumbal y Guachucal en el Departamento de Nariño. Ventanilla Ambiental. Pasto, (**2008).** [↑](#footnote-ref-8)
9. FOLLECO, Catalina**. “**Evaluación a Escala Piloto del Tratamiento de Aguas Residuales de la micro industria de lácteos”**.** Trabajo de grado de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Universidad del Valle. (**2005).** [↑](#footnote-ref-9)
10. CORPONARIÑO. Convenio de Producción más Limpia- Sector Lácteo. Practicas de Producción más Limpia para micro y fami empresas del sector lácteo del departamento de Nariño. (**2005).** [↑](#footnote-ref-10)
11. BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J.; PAPAYANNAKOS, N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Surface chemistry and catalysis.,* 3 (**2000)** 777–783. [↑](#footnote-ref-11)
12. GALEANO, Alejandro. “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol”. Trabajo de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogota. Colombia (**2003**). [↑](#footnote-ref-12)
13. CORPONARIÑO, *op. cit.*, págs. 32-36 [↑](#footnote-ref-13)
14. MOLINA, C.; CASAS, J.; ZAZO, J.; RODRÍGUEZ, J. Comparison of Al-Fe and Zr-Fe Pillared Clays for Catalytic Wet Peroxide Oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 118 (**2006**) 29–35. [↑](#footnote-ref-14)
15. CARRIAZO, J.; BARRERA, M.; SAAVEDRA, M. Empleo de dos Arcillas Naturales Colombianas en la Eliminación de iones Metálicos en Solución Acuosa. *Scientia et Technica* Año XI No 28 Octubre de (**2005**). [↑](#footnote-ref-15)
16. MALLA, P.; KOMARNENI, S. Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite; water-sorption properties.*Clays and Clay Miner*. 38 (**1990**) 363, [↑](#footnote-ref-16)
17. GALEANO, L.; MORENO, S. Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe y su evaluación en la oxidación catalítica con fenol en solución acuosa diluida, Revista Colombiana de Química,, 31(1)**(2002)**57-69. [↑](#footnote-ref-17)
18. CARRIAZO, J.; GUELOU, E.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J. M.; MOLINA, R. MORENO S. Bentonita colombiana pilarizada con Al, Al-Fe o Al-Ce-Fe en la oxidación catalítica de fenol en medio acuoso diluido.Catal, Today,. 107-108, **(2005),** 126-132. [↑](#footnote-ref-18)
19. CARRIAZO, J.; MOLINA, R.; MORENO, S. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. *Rev. Colomb. Quím.*, 36(2) **(2007)**,213-225 [↑](#footnote-ref-19)
20. MAUGANS, C.; AKGERMAN, A. Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO, catalyst *Wat. Res.* 31(12) **(1997)** 3116. [↑](#footnote-ref-20)
21. QIN, J.; ZHANG, Q.; CHUANG, K. Catalytic wet oxidation of *p*-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B: Env.* 29**(2001)**115. [↑](#footnote-ref-21)
22. CHRISTOSKOVA, S.; STOYANOVA, M.; GEORGIEVA M. Active Oxygen in Oxide Catalytic Systems for Environmental. Monatshefte fur Chemie 137, 1043–1051 (2006). [↑](#footnote-ref-22)
23. PROYECTO: “Fluoreciencia-Ciencia Para Todos”. Universidad Distrital, Facultad del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Capitulo 18. **(2005).** [↑](#footnote-ref-23)
24. DROGUETT, S. Elementos de Catálisis Heterogénea. Washington, **(1983)** [↑](#footnote-ref-24)
25. BOULE, P;. BAHNEMANN, D;. ROBERTSON, P. [Environmental Photochemistry Part I](http://www.amazon.com/Environmental-Photochemistry-Part-Handbook-Chemistry/dp/3540002693/ref=sr_1_1/104-0632921-4943965?ie=UTF8&s=books&qid=1175036352&sr=8-1)I. *Ed. Springer. USA:* **(2006)***. 363 p.* [↑](#footnote-ref-25)
26. GLAZE, W.; KANG, J.; CHAPIN, D. The Chemistry of Water treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. & Technol,* *9****(1987)****335.* [↑](#footnote-ref-26)
27. CENTI, G.: CIAMBELLI, P.: PERATHONER, S.; RUSSO, P. Enviromental Catalysis: A Step Forward. *Catalysis Today.* 75 **(2002)** 3–15 [↑](#footnote-ref-27)
28. LITTER, M. Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares. Universidad Nacional de General San Martin. Argentina, 2003. pag. 75. [↑](#footnote-ref-28)
29. GUO, J.; MING, S.; CHENG, J. Heterogeneous Catalytic Weit Peroxide Oxidation of Phenol Over Delaminated Fe–Ti-PILC Employing Microwave Irradiation, *Catalysis Communications, 5****(2004)****437–440.* [↑](#footnote-ref-29)
30. LÓPEZ, S.; OSORIO, G.; GALLARDO, T.; ARELLANO, S. Preparación, Caracterización y efecto de la Temperatura de Fijación del Pilar en la Adsorción de Vapor de Agua de una Arcilla Pilarizada de Al. *Revista de la Sociedad Química de México. 46****(2002)****140-144.* [↑](#footnote-ref-30)
31. CARRIAZO, J. *op. cit. pag.* 213-225. [↑](#footnote-ref-31)
32. GARAVITO, F. Propiedades Químicas de los Suelos. *Ed. 2 Instituto Geográfico Agustín Codazzi*, *Bogotá, Colombia.* ***(1979).*** *79-86.* [↑](#footnote-ref-32)
33. FIGUERAS, F. "Pillared Clays as Catalysis". *Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 30* ***(1988)*** *pp. 457-499.* [↑](#footnote-ref-33)
34. JONES, W. The Structure And Properties of Pillared *Clays. Catalysis Today 2* ***(1988)*** *pp 357-367*  [↑](#footnote-ref-34)
35. MORENO, S. Recuperación de Aguas Residuales Empleando Sólidos Microporosos del Tipo Zeolita y Arcilla Pilarizada*.* Centro de catálisis. Facultad de ciencias. Departamento de química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia. **(1997).** [↑](#footnote-ref-35)
36. MOKAYA, R.; JONES, W.; PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M. ; LANDAU S. ; RAYTHATHA R. Pillared Layered Materials : Preparation And Properties. *J. Catal* 153 **(1995)** 76. [↑](#footnote-ref-36)
37. SUN G., YAN F., ZHU H., LIU Z., *Preparation of Catalysts IV*., Delmon, B., Ed **(1987)** 649 [↑](#footnote-ref-37)
38. ADMAIA F., BERNIER A., GRANGE P., *New fronteriers in Catalysis* - Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal. **(1993)** 1629. [↑](#footnote-ref-38)
39. BAKSH, M.S.; KIKKINIDES, E.; YANG, R. The Morphology and Structure of Intercallated and Pillared Clays. *Ing. Eng. Chem. Res., 31* ***(1992)*** *2181.* [↑](#footnote-ref-39)
40. YAMANAKA, S.; HATTORI, M. Pillared Clays. *Burch, R. Ed, Catalysis Today, 2* ***(1988)*** *261.* [↑](#footnote-ref-40)
41. ADAMIA, *op. cit. pag,1629* [↑](#footnote-ref-41)
42. PÁLINKÓ, I.; LÁZÁR, K.; KIRICSI, I. Cationic mixed pillared layer clays: Infrared and Mossbauer Characteristics of the Pillaring Agents and Pillared Structures in Fe,Al and Cr,Al Pillared Montmorillonites. *Molec. Struc. J*., 410 (411) **(1997)** 547 – 550. [↑](#footnote-ref-42)
43. STERTE J., *Preparation of Catalysis* *V,* Pocalet G., *Stud Surf. Sci. Catal***. (1991)** 301. [↑](#footnote-ref-43)
44. VALVERDE, J.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F.; MOLINA, C.; ROMERO, A. Influence of the Synthesis Conditions on the Preparation of Titanium-Pillared Clays Using Hydrolyzed Titanium Ethoxide as the Pillaring Agent *Microporous and Mesoporous Materials.* 54 **(2002)** 155–165. [↑](#footnote-ref-44)
45. JUNG-HO, S.; YOUNG-UK, K. Polymorphism in Intercluster Salt System: Two Crystal Structures of [Al13O4(OH)24(H2O)12][H2W12O40](OH) nH2O. *Inorg. Chimica Acta* 358 **(2005)** 310–314. [↑](#footnote-ref-45)
46. GALEANO, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-46)
47. Yuan, P.; Bergaya, F.; Zhou, Q. Synthesis and Characterization of Delaminated Iron-Pillared Clay With Meso-Microporous Structure. *Microporous and Mesoporous Materials,* 88 **(2006)** 8-15. [↑](#footnote-ref-47)
48. CARRIAZO, J.; GUELOU, E. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Over Al–Cu or Al–Fe Modified Clays. *Appl. Clay Sci*. 22 **(2003)** 303– 308. [↑](#footnote-ref-48)
49. MARTÍNEZ, E.; López, G.”Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-El Proceso Fenton”. INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe, Argentina. **(2002)**. [↑](#footnote-ref-49)
50. CUZZOLA, A.; MARISTELLI, B.; SALVADORI, P. [A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H2O2](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF6-44J3VHC-1&_user=10&_coverDate=03%2F08%2F2002&_alid=980275608&_rdoc=19&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5218&_docanchor=&view=c&_ct=20&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=c13198fb7f526dba77e605530fd026fb), *Appl. Catal. B: Env.* 36**(2002)**231. [↑](#footnote-ref-50)
51. FAJERWERG, K.; DEBELLEFONTAINE, H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst, *Appl. Catal. B: Env.,* 10**(1996)**L229. [↑](#footnote-ref-51)
52. BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C., TATIBOUET, J.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N.[Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4P40D74-3W&_user=10&_coverDate=12%2F31%2F2000&_alid=980290778&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=42462&_docanchor=&view=c&_ct=45&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=a9554f8dffd5c11b92c60fa6be68c053), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 130,**(2000)**749-754. [↑](#footnote-ref-52)
53. CENTI, G.; PERATHONER, S.;TORRE, T.; VERDUNA, M. Catalytic wet oxidation with H2O2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catal. Today* 55**(2000)** 61. [↑](#footnote-ref-53)
54. DEL ROSARIO, J., *op. cit.* [↑](#footnote-ref-54)
55. PRIMO, O. “Mejoras en el Tratamiento de Lixiviados de Vertedero de RSU Mediante Procesos de Oxidación Avanzada”. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica Universidad de Cantabria. Septiembre **(2008).** [↑](#footnote-ref-55)
56. GALEANO, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-56)
57. GALEANO, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-57)
58. CORMA, A.; FORNES, V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxicationes de aluminio. Quimica Nova, 22 (5)  **(1999)**. [↑](#footnote-ref-58)
59. CENTRO DE ACTIVIDAD REGIONAL PARA LA PRODUCCIÓN LIMPIA, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-59)
60. CORPONARIÑO. *op. cit. pag.* 33 [↑](#footnote-ref-60)
61. CORPONARIÑO, *op. cit. Pág. 42* [↑](#footnote-ref-61)
62. VEISSEYRE, R. Lactología Técnica. Editorial Acribia. Zaragoza España. **(1988)**. [↑](#footnote-ref-62)
63. PADILLA, B.; DIEZ, F.; ORDOÑEZ, S. Tratamiento de Efluentes Acuosos Contaminados con Compuestos Órganoclorados, Ingeniería del Agua., 12(4) **(2005)** 361-375. [↑](#footnote-ref-63)
64. RAJKUMAR, D.; PALENIVELU, K. Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater, Journal of Hazardous Materiales, 113 **(2004)** 123-129 [↑](#footnote-ref-64)
65. HAN, D.; CHA, S.; YANG, H. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H2O2 process and kinetic study, Water Research., 38 **(2004)** 2782-2790. [↑](#footnote-ref-65)
66. NICOLOPOULOS, A.; IGGLESSI-MARKOPOULOUD, O.; PAPAYANNAKOS, N. Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects, Ultrasonics Sonocemistry., 13 **(2006)** 92-97 [↑](#footnote-ref-66)
67. GUO, *op. cit. Pág. 438.* [↑](#footnote-ref-67)
68. PICASSO, G.; ROSARIO S. Aplicaciones Tecnológicas de las Arcillas Modificadas, *Rev. Soc. Quím. Perú v.74 n.1 Lima ene./mar.* ***(2008).****.* [↑](#footnote-ref-68)
69. CARRIAZO, J.; MOLINA, R.; MORENO, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita Colombiana, Revista Colombiana de Química., 36(2) **(2007),**213-225. [↑](#footnote-ref-69)
70. LIOU, M.; LU, M-C.; CHEN, J. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, Water Res. 37 **(2003)** 3172-3179. [↑](#footnote-ref-70)
71. RIVAS, F.; BELTRÁN, F.; GIMENO O.; FRADES J. Treatment of Olive Oil mill Wastewater by Fenton Reagent, *Agric. Food Chem*. 49 **(2001b)** 1873-1880. [↑](#footnote-ref-71)
72. ANDRADE, L.; COVELO E.; VEGA F., Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales, Inf. tecnol. v.16 n.1 La Serena  **(2005).** [↑](#footnote-ref-72)
73. SUN, M.; INGA, J.; VELIZ, K.; GUTARRA, A. “Preparación de Filtros de Adsorción a Base de Arcillas Modificadas”, Pontificia Universidad Católica del Perú-Dpto. de Ciencias-Sección Química, Agosto de **(2008).** [↑](#footnote-ref-73)
74. RIVAS, *op.cit. págs.* 1873-1880. [↑](#footnote-ref-74)
75. DELGADILLO, S.; SUN, R.; GUTARRA, A. Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos. *Mosaico Cient*. **(2006**). [↑](#footnote-ref-75)
76. MARES, I.; GARCÍA, B.; RODRÍGUEZ, J.; VALLE, S.; MUÑOZ, R. Chemical Engineering International Symposium. Octubre 22-26, **(2007**). [↑](#footnote-ref-76)
77. DEL ROSARIO, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-77)
78. CARRIAZO, *op. cit.* [↑](#footnote-ref-78)
79. SILVA, L.; ENRIQUEZ, J. Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como Sólidos Activos en la Oxidación Catalítica Húmeda de Material Orgánico Biorefractario en Medio Acuoso Diluido. Trabajo *de* Grado del Departamentode Química deLa Universidad de Nariño*.* **(2008).** [↑](#footnote-ref-79)
80. GOMEZ, S. Estudio de la influencia de la Carga Interlaminar de Esmectitas, Sobre las Propiedades Fisicoquímicas de Arcillas Pilarizadas con el Sistema Al/Fe. Trabajo de Grado del Programa de Química, Universidad de Nariño, **(2007).**. [↑](#footnote-ref-80)
81. DEL ROSARIO, *op. cit. Pag 62-64* [↑](#footnote-ref-81)
82. SILVA, L*. op. cit. pag 51* [↑](#footnote-ref-82)
83. VELDE B., Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Springer-Verlag(Ed), Berlin Heidelberg **(1995**). [↑](#footnote-ref-83)