





EVALUACIÓN POR CG/DCE DE LA OXIDACIÓN CATALITICA CWPO EN LA  
DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCORADOS Y PCBs  
PRESENTES EN EL LIXIVIADO PRODUCIDO EN EL RELLENO SANITARIO  
ANTANAS DE PASTO

CLAUDIA LORENA BENAVIDES ERASO  
JENNY GEOVANNA ORDOÑEZ BENAVIDES

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2008

EVALUACIÓN POR CG/DCE DE LA OXIDACIÓN CATALITICA CWPO EN LA  
DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCORADOS Y PCBs  
PRESENTES EN EL LIXIVIADO PRODUCIDO EN EL RELLENO SANITARIO  
ANTANAS DE PASTO

CLAUDIA LORENA BENAVIDES ERASO  
JENNY GEOVANNA ORDOÑEZ BENAVIDES

Trabajo de Investigación presentado como requisito parcial  
para optar al título de Químico

Director

Luís Alejandro Galeano. Químico. M.Sc.

Co - Director

Milton Rosero Moreano. Químico. M.Sc.

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2008

“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 2008.

## AGRADECIMIENTOS

Nunca un año se presentó con tantas pruebas y obstáculos, con seguridad podemos decir que los aprendizajes obtenidos en este proceso marcarán nuestro camino de hoy en adelante. Sin duda los mayores agradecimientos serán:

Al director del proyecto Msc. Luís Alejandro Galeano y al co-director del Msc. Milton Rosero Moreano, por su tiempo, esmero y dedicación para ayudarnos alcanzar esta meta, por haber estado siempre dispuestos a aconsejarnos, colaborar y revisar todo aquello en lo que dudamos.

A la Empresa Metropolitana de Aseo EMAS, S.A., E.S.P.

A nuestros jurados: Nelson Hurtado. Ph.D. y Freddy Pantoja. Ph.D. por sus valiosos aportes al trabajo final.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño.

Al Departamento de Química por su cooperación en el desarrollo del trabajo, y a sus docentes por el apoyo y valiosos conocimientos brindados durante el transcurso de nuestra formación profesional.

A la Sección de Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño, por su apoyo y constante ayuda en especial: Germán Chávez, María del Rosario Carreño, Mónica Hernandez, Sandra Espinoza y David Arturo Perdomo.

A Susana Calpa, Johana Tatalchá y Jazmín Figueroa por su desinteresada colaboración en el desarrollo de esta investigación.

Y a todos nuestros amigos Carol, Manu, Alex, William, Jhon, Chucho, Sandra, Jacky, Xime, Joha, Diana, Moni, Anita, Sandrita, Mauri, Marlon, Patty, Liliana y Jenicita, por aconsejarnos, regañarnos, compartir risas y llantos en todo este tiempo, y que de una u otra forma hicieron posible la realización de este trabajo.

Finalmente a todas las personas que se cruzaron en este camino y que nos dieron palabras de aliento y apoyo en el momento en que más lo necesitamos.

## DEDICATORIA

Mis infinitas gracias y alabanzas a mi Dios, el cual me ha dado apoyo, sustento y cuidado amoroso durante toda mi vida y en especial en mis años de carrera universitaria.

No hay palabras que puedan describir mi profundo agradecimiento hacia mis queridos padres

Alirio Ordoñez y Silvia Benavides, que se merecen más que yo el título que obtengo, fueron participes activos en mi formación y en mis valores, los amo a ustedes

y a mi hermano Harry, quienes durante todos estos años confiaron en mí; comprendiendo mis ideales y el tiempo que no estuve con ellos.

Gracias a Juan Sebastian, mi niño, mi cable a tierra y mi sol, en los momentos mas difíciles de mi vida.

Para Gabriel, el hombre que me apoyó, por su infinito amor, cariño, comprensión y apoyo,

por soportar estos años lejos de él, por acompañarme en los buenos y malos momentos,

por ayudarme a que este instante llegara.

A ti abuelito Edelberto, tú que siempre al verme preguntabas cuánto me faltaba para graduarme, por ser mi fortaleza y mi maestro, gracias por el cariño, paciencia y esfuerzo de toda la vida.

A mi Tío Armando, Esperanza, Diana, Valeria, Richard y, Catherine, quienes me han enseñado el valor de la familia, gracias por ser amigos, cómplices y hermanos,

por acompañarme y ser el reemplazo de mis padres en su ausencia momentánea.

A todos mis tíos, María Eugenia, Omar, Diógenes y Ricardo, primos Jhonny y Wilson, gracias por estar conmigo y de una u otra manera formar parte de esta meta alcanzada.

Jenny Geovanna Ordóñez Benavides

“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece” Fil. 4:13



## DEDICATORIA

Iniciar fue decisivo, mantenerse fue un reto, llegar es emocionante, de cada paso quedaron los recuerdos, satisfacción y emociones, es el momento de agradecer y dedicar este triunfo.

A Dios por iluminarme y darme la fortaleza en los momentos difíciles, por cobijarme con su dulce compañía y su hermosa sombra.

A mis padres Edgar Benavides y Rocío Eraso, a ellos les debo todo lo que soy; gracias a su esfuerzo he finalizado este proceso superando todas las adversidades, son ustedes quienes verdaderamente son dueños de este título, sin su apoyo no lo habría logrado, mil gracias por ser mis guías, y por ser para mí un ejemplo de trabajo, esfuerzo y dedicación. A ustedes les dedico el esfuerzo de mis años de estudio y de un aprendizaje que siempre llevaré grabado en mi corazón, porque como siempre me lo dicen, la educación es la única herencia que me dejarán, mil gracias porque por fin cobraré mi fortuna en sabiduría y lucharé por un futuro aún mucho mejor.

A mis hermanos Rebeca y Cristhian, que amorosamente me brindaron su apoyo incondicional, por escucharme y compartir todas mis alegrías y tristezas, porque nunca dejaron de creer en la realización de este sueño aparentemente inalcanzable, pero gracias a ellos hoy puedo sentirlo en mis manos.

A Javier Ignacio, que con tu amor cambiaste mi manera de ver la vida, te agradezco fielmente por todas las atenciones, detalles y palabras de aliento cuando más las necesitaba, gracias por acompañarme y ser mi apoyo en todo momento, por ayudarme y hasta regañarme, porque tu mi vida también eres parte de este logro.

A todos los compañeros, amigos y personas que levantaron mi rostro y me ayudaron a tomar nuevas fuerzas cuando me vi agotada.

Todos ustedes llenaron mi corazón y me dieron una lección de vida, haciéndome ver que “el mejor acero se hace al fuego más ardiente y a los golpes más fuertes”.

Claudia Lorena Benavides Eraso

Todo lo puedo en Cristo que me fortalece” Fil. 4:13

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	Pág 19
1. MARCO DE REFERENCIA	21
1.1 ANTECEDENTES	21
1.2 MARCO CONTEXTUAL	23
1.3 MARCO LEGAL	23
1.4 MARCO TEÓRICO	23
1.4.1 Relleno Sanitario	23
1.4.2 Lixiviados	24
1.4.3 Tratamiento Microbiológico y Físicoquímico de Lixiviados	24
1.4.4 Sistema de Tratamiento de Lixiviados en el Relleno Sanitario Antanas	25
1.4.4.1 Laguna de aireación	25
1.4.4.2 Aireador	26
1.4.4.3 Laguna Anaerobia	26
1.4.4.4 Tratamiento Físicoquímico	26
1.4.4.4.1 Acondicionamiento o corrección de pH	26
1.4.4.4.2 Unidad de coagulación	27
1.4.4.4.3 Etapa de Floculación	27
1.4.4.4.4 Unidad de Sedimentación	27
1.4.4.5 Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente FAFA	28
1.4.5 Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs)	28

1.4.5.1	Compuestos Organoclorados	29
1.4.5.2	Bifenilos Policlorados (PCBs)	30
1.4.6	Estrategias para la degradación Química de Sustancias Orgánicas	31
1.4.6.1	Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)	31
1.4.6.2	Oxidación Catalítica en Fase Húmeda con Peróxido de Hidrógeno	33
1.4.6.3	Reacción de Fenton	34
1.4.7	Catálisis Heterogénea	37
1.4.8	Arcillas Pilarizadas	37
1.4.9	Metodologías usadas en la caracterización de OCs y PCBs	38
1.4.9.1	Extracción en Fase Sólida (EFS)	38
1.4.9.2	Detector de Captura de Electrones (DCE)	39
1.4.10	Método Yodométrico para la determinación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	39
2.	METODOLOGÍA	40
2.1	CARACTERIZACION INICIAL DE PCBs Y OCs	40
2.1.1	Equipos	40
2.1.2	Toma de muestras	40
2.1.3	Preparación de muestras	41
2.1.3.1	Tratamiento preliminar	41
2.1.3.2	Extracción en Fase Sólida	42
2.2	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	44
2.3	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA ARCILLA MODIFICADA	45
2.3.1	Ensayos catalíticos	45

2.3.2 Evaluación de Variables de Reacción	46
2.3.2.1 Variables de reacción	46
2.3.2.2. Variables de respuesta	47
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1. CARACTERIZACIÓN INICIAL DE PCBs Y OCs	48
3.2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR	50
3.2.1. Análisis Químico Elemental	50
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX-polvo)	50
3.3. EVALUACIÓN CATALITICA DE LA ARCILLA MODIFICADA	51
3.2.3. Características del lixiviado	51
3.3.2. Seguimiento a PCBs Seleccionados, en los Ensayos Catalíticos	51
3.3.2.1. Correlación de Variables de Reacción frente a la Eficiencia de Eliminación de PCB Seleccionados	54
3.3.3. Seguimiento a OCs Seleccionados, en los Ensayos Catalíticos	57
3.4. CORRELACIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN FRENTE A REMANENTES DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62
3.5. CORRELACIÓN ENTRE LA CARGA ORGÁNICA Y CONCENTRACIÓN DE PCBs Y OCs	65
4. CONCLUSIONES	67
5. RECOMENDACIONES	69
6. BIBLIOGRAFÍA	70
7. ANEXOS	74

## LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Condiciones cromatográficas para identificar OCs PCBs	40
Tabla 2. Variables de Reacción	46
Tabla 3. Tiempos de retención patrones de PCBs y OCs, tiempos de retención analitos de muestra, concentraciones y valores admisibles.	49
Tabla 4. Tiempos de retención de patrones y analitos de muestra de PCBs y OCs, concentraciones y límites admisibles.	49
Tabla 5. Análisis Químico Elemental de la Arcilla modificada	50
Tabla 6. Seguimiento de PCBs en CWPO.	52
Tabla 7. Niveles y Factores del Diseño Experimental.	54
Tabla 8. Diseño Experimental con Variables Codificadas.	55
Tabla 9. Respuesta optimizada para PCBs a 2,34M - 4,68M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	57
Tabla 10. Seguimiento de OCs en CWPO.	59
Tabla 11. Correlación entre carga orgánica y Concentración de PCBs y OCs.	65

## LISTA DE FIGURAS

	Pàg
Figura 1. Diagrama de flujo del tratamiento de lixiviados en el RSA.	25
Figura 2. Laguna Aerobia y Laguna Anaerobia del RSA	26
Figura 3. Tratamiento Físicoquímico de lixiviados del RSA	27
Figura 4. Fórmula estructural de OCs.	30
Figura 5. Fórmula estructural de PCBs Seleccionados	30
Figura 6. Esquema extracción en fase sólida (EFS).	41
Figura 7. Diagrama de EFS para PCBs y OCs.	44
Figura 8. Diagrama de obtención de la Arcilla Modificada.	45
Figura 9. Esquema del Reactor Semibatch.	47
Figura 10. DRX de la arcilla modificada.	51
Figura 11. Cromatograma de PCBs a la entrada del reactor CWPO.	53
Figura 12. Cromatograma de PCBs a la salida del reactor CWPO.	53
Figura 13. Superficie de respuesta de remoción de PCBs totales [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=2,34M.	55
Figura 14. Superficie de respuesta de remoción de PCBs totales [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4,68M.	56
Figura 15. Cromatograma de OCs a la entrada del reactor CWPO.	60
Figura 16. Cromatograma de OCs a la salida del reactor CWPO.	60
Figura 17. Interconversión del Hexaclorociclohexano en sus isómeros.	61
Figura 18. Reacción de epoxidación del heptacloro.	61
Figura 19. Reacción de epoxidación del Aldrín.	62
Figura 20. Oxidación de endosulfan a sulfato de endosulfan	62
Figura 21. Superficie de respuesta para la concentración peróxido remanente a [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,34M.	63
Figura 22. Superficie de respuesta para la concentración peróxido remanente a [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 4,68M.	63

## LISTA DE ANEXOS

- Anexo A. Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los PCBs y OCs.
- Anexo B. Ecuaciones de calibración utilizadas para la determinación de OCs y PCBs
- Anexo C. Cromatogramas de Patrones de PCBs y OCs

## ABREVIATURAS

COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes.
CG	Cromatografía de Gases.
EFS	Extracción en Fase Sólida.
DCE	Detector de Captura de Electrones.
PCBs	Bifenilos policlorados.
OCs	Compuestos Organoclorados
EMAS	Empresa Metropolitana de Aseo.
DQO	Demanda Química de Oxígeno.
EPA	Agencia Norteamericana de Protección Ambiental.
RSA	Relleno Sanitario Antanas
CWPO	Oxidación Catalítica en Fase Húmeda con Peróxido de Hidrógeno
PCEOC	Porcentaje de la cantidad estequiometrcia teórica para la oxidación cuantitativa del [50 y 100] % de materia orgánica.



## RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación oxidativa de PCBs y compuestos organoclorados determinados, presentes en lixiviados provenientes del Relleno Sanitario Antanas (RSA) de Pasto, mediante la tecnología CWPO; los compuestos de interés fueron analizados por CG/DCE, mientras la muestra de lixiviado era tratada con una disolución de peróxido de hidrógeno en un reactor semibatch a condiciones de presión y temperatura ambiente de la ciudad de Pasto ( $\sim 0,71$  atm;  $\sim 16^\circ\text{C}$ ), en presencia de un arcilla modificada con Fe como catalizador activo.

Los resultados de esta investigación muestran que la tecnología CWPO a las condiciones experimentales suaves de presión y temperatura estudiadas, es potencialmente aplicable sobre matrices altamente contaminantes como los lixiviados de relleno sanitario, logrando degradar, aunque de forma diferencial, carga orgánica altamente tóxica y refractaria, como compuestos tipo PCBs y OCs. Se registraron remociones superiores al 90% en PCBs y del orden del 40% en OCs en 4h de reacción, respecto a las concentraciones que de esos mismos compuestos se observan a la salida del filtro anaeróbico de flujo ascendente (FAFA), después de pasar también por las etapas de tratamiento microbiológico y fisicoquímico convencional disponibles en el actual sistema de tratamiento del RSA.

Se estableció el efecto de 2 variables de reacción: *i*) velocidad de adición de agente oxidante, y *ii*) carga de catalizador, a 2 concentraciones de agente oxidante [2,34 y 4,68].M correspondientes al 50 o 100% respectivamente, del PCEOC de una carga de DQO teórica de 5.000 mgO<sub>2</sub>/L para todos los lixiviados de entrada. Los resultados de esta investigación demostraron que los máximos de eliminación de PCBs suceden a velocidades lentas de adición de agente oxidante, cargas de catalizador altas y concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno comportamiento que también lo refleja las concentraciones de peróxido remanente en el medio de reacción.

## ABSTRACT

In this work the degradation was studied oxidativa of PCBs and composed organoclorados specific, present in leached originating from the Sanitary landfill Antanas (RSA) of Pasture, by means of the technology CWPO; the composed of interest were analyzed by CG/DCE, while the sample of leached was treated with a dissolution of hydrogen peroxide in a reactor semibatch to conditions of pressure and room temperature of the city of Pasture (~0,71atm; ~16°C), presence of a clay modified with iron as active catalyser.

The results of this investigation show that the technology CWPO to the smooth experimental conditions of pressure and temperature studied, is potentially applicable on headquarters highly contaminants as them leached of sanitary lanfill, managing to degrade, although of differential form, highly toxic organic load and fireproof, like composed type PCBs and OCs. Removals over the 90% were registered in PCBs and on the order of the 40% in OCs in 4h of reaction, with respect to the concentrations that of those same composed they are observed on the way out of the filter anaeróbio of ascending flow (FAFA), after passing also by the phases of processing microbiológico and physiochemical conventional available in the current system of processing of the RSA.

The effect of 2 variables of reaction was established: i) agent addition velocity oxidante, and ii) load of catalyser, to 2 concentrations of agent oxidante [2,34 and 4,68].M pertaining to the 50 or 100% respectively, of the PCEOC of a load of DQO theoretical of 5,000 mgO<sub>2</sub>/L for all them leached of entrance. The results of this investigation showed that the maximums of elimination of PCBs happen to slow velocities of addition of agent oxidante, loads of high catalyser and low concentrations of hydrogen peroxide behavior that also reflects it the concentrations of remaining peroxide in the middle of reaction.

## INTRODUCCIÓN

El relleno sanitario Antanas, además de recibir residuos sólidos de la ciudad de Pasto, los recibe de las poblaciones de Imues, Guaitarilla, Nariño, Tangua, Buesaco y Funes, las cuales son zonas agrícolas y por tanto se ve incrementada la cantidad de residuos procedentes de campos de cultivo, instalaciones ganaderas y bodegas entre otros. Este tipo de residuos junto con los de talleres de reparación podrían ser los responsables de que se originen lixiviados que acumulan sustancias altamente tóxicas como los compuestos organoclorados (OCs) y bifenilos policlorados (PCBs).

Estudios realizados por el grupo de investigación “Estudio de Sistemas Contaminantes” de la Universidad de Nariño, sobre la presencia de compuestos organoclorados y bifenilos policlorados en lixiviados del RSA de Pasto, mostraron que existen algunos de estos compuestos tóxicos que persisten en los lixiviados aún después del tratamiento biológico y fisicoquímico al que son sometidos [1,2]. Las concentraciones de estos compuestos sobrepasan o son muy cercanas a los límites establecidos por la EPA [3,4] y el Ministerio del Medio Ambiente Colombiano. Los OCs y los PCBs son considerados compuestos muy peligrosos debido a su alto grado de persistencia en el medio ambiente, por su capacidad de bioacumularse en las cadenas alimenticias, no degradarse en el ambiente y causar efectos adversos o tóxicos en organismos expuestos a los mismos. Así, la presencia de estos compuestos en los lixiviados puede generar un impacto ambiental directo en el sitio de disposición final y posiblemente también sobre las fuentes de agua aledañas.

Por otro lado, las tecnologías avanzadas de oxidación se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes, siendo muy útiles para degradar compuestos refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente los biológicos; aunque una buena proporción de la carga orgánica se puede oxidar hasta  $\text{CO}_2$  por medio de estos métodos, su aplicación sobre efluentes caracterizados por una alta carga orgánica, como los lixiviados, se podría volver más viable económicamente si se promueve más bien su degradación parcial hasta subproductos menos tóxicos, que permitan retroalimentar el efluente a la unidad de tratamiento microbiológico disponible.

---

<sup>1</sup>BASTIDAS, A; BENAVIDES, Y; BRAVO, L. Universidad de Nariño 2005, p 140.

<sup>2</sup> MELO, D; MONCAYO, L. Universidad de Nariño 2005, p 120.

<sup>3</sup> EPA. Washington, D.C, 1995.

<sup>4</sup>MINISTERIO COLOMBIANO DE VIVIENDA, AMBIENTE Y DESARROLLO TERRITORIAL. Colombia 1984.

De las tecnologías avanzadas de oxidación, la activación del peróxido de hidrogeno con un catalizador sólido (oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrogeno CWPO), es uno de los procesos más eficientes económica y tecnológicamente para tratar ese tipo de sustancias biorefractarias en medio acuoso [5,6], gracias principalmente a su operatividad bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, la fácil separación física del catalizador sólido desde el efluente, la accesibilidad a este mediante métodos de química topotáctica aplicados sobre aluminosilicatos baratos y disponibles y, finalmente, la alta eficiencia en la activación catalítica específica del agente oxidante hacia especies transitorias de enorme reactividad.

Las arcillas modificadas vía intercalación-pilarización constituyen actualmente una de las familias de sólidos estructurados con mayor espectro aplicativo. En tal sentido, existen trabajos recientes que señalan un alto desempeño de las arcillas pilarizadas con Al/Fe, como catalizadores activos en la eliminación tipo Fenton de compuestos biorefractarios con peróxido de hidrógeno, en condiciones muy suaves de presión y temperatura [7,8].

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se evaluó la eficiencia de la tecnología CWPO bajo condiciones ambientales de presión y temperatura de la ciudad de Pasto, en la degradación de OCs y PCBs seleccionados por su alta incidencia en lixiviados del RSA. Para esto se preparó una arcilla pilarizada con Al/Fe como catalizador activo, se estudió el efecto de 3 variables de reacción de potencial impacto sobre la viabilidad económica de aplicar la tecnología en el tratamiento de lixiviados, se hizo el seguimiento a los analitos de interés mediante CG/DCE, y a la concentración remanente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción.

---

<sup>5</sup> YANG Y., HILDEBRAND F. (2006) 364–369.

<sup>6</sup> GIROTO J., GUARDANI R., TEIXEIRA A., NASCIMENTO C. (2006) 523-532.

<sup>7</sup> DAZA C., MORENO S., MOLINA R.,(2004) 265-270.

<sup>8</sup> MINGLIANG L., DEREK B., PETER B., (2008) p 6

## 1. MARCO DE REFERENCIA

### 1.1. ANTECEDENTES

La oxidación total de compuestos orgánicos en efluentes acuosos se puede usar para descomponer directamente los contaminantes hasta  $\text{CO}_2$  o transformarlos en subproductos menos tóxicos que se puedan eliminar luego por tratamiento biológico. En el campo de la purificación de agua muchas tecnologías han sido desarrolladas usando radiación UV y/u oxidantes para la generación de radicales hidróxilo, las cuales degradan rápidamente los contaminantes orgánicos. Estas se denominan tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), y se han venido implementando cada vez más en el tratamiento de aguas residuales municipales de diferente tipo. [9].

Entre estas tecnologías se encuentra la oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO) usando aire u oxígeno como agente oxidante; éste método es eficiente para alcanzar una alta conversión de contaminantes orgánicos, pero infortunadamente las altas temperaturas y presiones de trabajo incrementan considerablemente los costos de operación y diseño. En contraste, el uso de peróxido de hidrógeno (proceso CWPO) permite llevar a cabo la reacción de oxidación a condiciones ambientales de presión y temperatura disminuyendo notablemente los costos. No obstante, para que su aplicación sobre sistemas reales sea económicamente atractiva, es indispensable optimizar las condiciones de reacción que maximicen el grado de aprovechamiento del agente oxidante por parte del catalizador. Estudios empleando arcillas modificadas como catalizadores activos, han puesto en evidencia el gran potencial de estos materiales como catalizadores activos en la resolución de problemas ambientales [10].

Se han probado numerosos catalizadores de óxidos metálicos soportados en diversas matrices, para la activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9]. Generalmente, activar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  involucra el uso de iones metálicos, principalmente Cu, Fe y Mn. El soporte puede elegirse entre los que corrientemente se emplean en catálisis en fase heterogénea y en el tratamiento de aguas por filtración, pero las arcillas modificadas han resultado especialmente atractivas para este propósito [11].

<sup>9</sup> BOULE P., BAHNEMANN D., ROBERTSON P., 2006, p 363.

<sup>10</sup> MORENO, S. Ciudad Universitaria. Bogotá. Colombia. 1997.

<sup>11</sup> ZHAO S., BAO Y., GUO W., LEE F., ( 2006) p 3.

H.J.H Fenton descubrió en 1894, que varios metales en presencia de peróxido de hidrógeno tienen una actividad catalítica suficiente para generar radicales hidróxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) altamente reactivos. Los radicales hidróxilo tienen un alto poder oxidante, razón por la cual la eficiencia de remoción de agentes químicos susceptibles de oxidación por esta vía, es usualmente superior al 99% [12].

En la reacción de Fenton, el peróxido de hidrógeno es adicionado al agua residual en presencia de sales metálicas, preferiblemente de hierro (II), generando radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), como especies oxidantes claves en el proceso oxidativo [13,14], aunque especies de hierro en alto estado de oxidación alcoxiradicales ( $\text{RO}^\bullet$ ) se ha propuesto que también juegan un papel importante [15,16].

El proceso Fenton ha resultado efectivo en la degradación de compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azoicos, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído, entre otros. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico y las parafinas. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza en seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente el reactivo Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y, más recientemente, en el tratamiento de lixiviados [17,18].

Con respecto al tratamiento de lixiviados mediante el proceso Fenton, se ha logrado mejorar la calidad del lixiviado en términos de contenido orgánico, olor, y color. La mayor importancia del proceso Fenton radica en que se pueden eliminar perceptiblemente los compuestos orgánicos refractarios y tóxicos, y aumentar la biodegradabilidad de la carga orgánica en general; se ha reportado una remoción de DQO entre el 45% y el 85% y cocientes de biodegradabilidad iniciales de 0,10 que valores superiores a 0,14 hasta 0,60 dependiendo de las características del lixiviado y de la dosis del reactivo Fenton. Se ha documentado una decoloración eficiente de hasta el 92% en el tratamiento Fenton de un lixiviado maduro [19].

<sup>12</sup> XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. 2006. EXPO Guadalajara.

<sup>13</sup> BARB W., BAXENDALE J., GEORGE P., HARGRAVE K., (1951) 462–616.

<sup>14</sup> YAMAZAKI I., PIETTE L., J., (1991) 7588–7593.

<sup>15</sup> SHELDON R., KOCHI J., (1980).

<sup>16</sup> BUDA F., ENSING B., GRBNAU M., GUERENDS E., (2001) 2775–2783.

<sup>17</sup> YANG Y., HILDEBRAND F., (2006) 364–369.

<sup>18</sup> DENG Y., ENGLEHARDT D., (2006) 3683 – 3694.

<sup>19</sup> LAU L., WANG P., CHIU S., FANG H., J., (2002) 388–392.

## 1.2. MARCO CONTEXTUAL

### Localización.

El relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto está ubicado al nororiente de la ciudad, Km. 9 del perímetro (Chapultepec) vía Pasto- Buesaco, vereda la Josefina del corregimiento Morasurco. Se encuentra a una altura de 2.750 m.s.n.m, posee una temperatura promedio de 12°C y una extensión de 100 hectáreas, de las cuales 1,8 Ha se encuentran actualmente en operación bajo la dirección de la Empresa Metropolitana de Aseo EMAS, S.A. E.S.P. Dicho relleno cuenta con una planta de tratamiento de lixiviados, en donde se realizó el muestreo para los estudios propuestos [20]. El volumen de lixiviados que se producen, en promedio ascienden a 5L/s.

## 1.3. MARCO LEGAL

En la actualidad 140 países tratan de eliminar 12 COPs específicos. Dentro de éstos se encuentran 9 plaguicidas (aldrín, Endrin, Dieldrín, DDT, Heptacloro, Clordano, Toxafeno, Mirex, Hexaclorobenceno), un grupo de contaminantes industriales, conocidos como Bifenilos policlorados (PCBs), y dos subgrupos industriales, las dibenzo-p-dioxinas (dioxinas) y los dibenzo-p-furanos (furanos). [3]

## 1.4. MARCO TEÓRICO.

1.4.1 Relleno Sanitario. El relleno sanitario es una tecnología de disposición final de los desechos sólidos en el suelo. Esta tecnología utiliza principios de ingeniería para confinar los desechos en el área más pequeña posible, cubriéndola con capas de tierra diariamente y compactándolas para reducir su volumen; no obstante, presenta los problemas que pueden causar los líquidos y gases producidos por efecto de descomposición de la materia orgánica.

Dada su capacidad para recibir todo tipo de residuos sólidos urbanos, exceptuando los problemas de cenizas de la incineración y de la materia no susceptible de descomposición en la compostación, la tecnología del relleno sanitario permite la recuperación de gas metano, lo que constituye una fuente alternativa de energía. Sin embargo, si no se toman las debidas precauciones, puede ocurrir una contaminación de aguas subterráneas y superficiales cercanas, debida a la disposición de los lixiviados [21].

<sup>20</sup> EMPRESA METROPOLITANA DE ASEO E.S.P. Pasto: 2001. p 37-39.

<sup>21</sup> SANTOS. B., CABRERA. R. Vertederos, Desgasificación y Lixiviados. México :1998. p 157- 173.



1.4.2. Lixiviados. La descomposición natural de las basuras produce un líquido de olor característico, de color negro, conocido como lixiviado o percolado. De otro lado, las aguas lluvias aumentan el volumen de los lixiviados en una proporción mucho mayor que la que produce la misma humedad de los desechos; si el volumen de este líquido aumenta demasiado, puede causar no sólo problemas en la operación del relleno sino también contaminar las corrientes de agua vecinas [22].

Los lixiviados se componen fundamentalmente de sales de tipo orgánico e inorgánico como fosfatos, cloruros, nitratos, nitritos, cianuros, sulfatos y sulfuros, además de elementos de alto riesgo como los metales pesados: mercurio, cromo, plomo, cadmio, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, selenio, arsénico y otros. Todos los vertederos donde son depositados residuos con un alto contenido en materia orgánica tienen normalmente también una contaminación muy alta. El efecto de un drenaje de estos lixiviados directamente en un canal o río sería la destrucción de toda la flora y fauna en el agua y sus alrededores [21,22].

1.4.3. Tratamiento Microbiológico y Físicoquímico de Lixiviados. Los lixiviados producidos en un relleno sanitario no pueden ser vertidos sin un previo acondicionamiento físicoquímico, ya que deben cumplir con la actual normativa de vertimientos [4], que se espera en un futuro se vuelva cada vez más restrictiva. El objetivo de la planta de tratamiento de lixiviados del RSA es entonces que el efluente obtenido al final del proceso biológico y físicoquímico cumpla con los parámetros establecidos en el Decreto 1594 de 1984 [4].

Una de las soluciones provisionales adoptadas en algunos rellenos sanitarios ha sido el envío de los lixiviados a plantas de tratamiento de aguas servidas, lo que plantea varios inconvenientes. Con frecuencia las características de los lixiviados sobrepasan las posibilidades de tratamiento de estas plantas y, por otro lado, en ciertas épocas del año las plantas de tratamiento de aguas servidas están al límite de su capacidad bien por el fuerte aumento de población flotante, o bien por exceso de lluvia [22].

También se ha sugerido la recirculación de los lixiviados como solución al problema. Sin embargo, ello requiere la impermeabilización del terreno y no soluciona la necesidad de depurar los lixiviados respecto a su contenido de contaminantes muy tóxicos. La solución más adecuada es un tratamiento completo de los lixiviados, que incluya procesos físicos, químicos y microbiológicos, y que los libere en condiciones aptas para su aspersión en el medio circundante, preferiblemente dentro de las instalaciones del relleno.

---

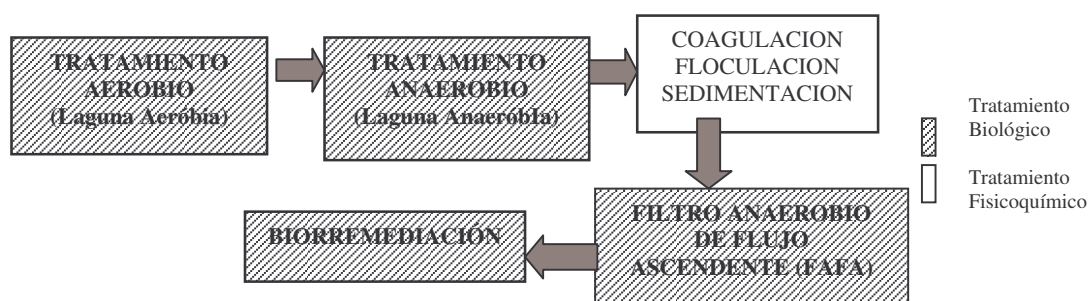
<sup>22</sup> DI IACONI C., RAMADORI R., LOPEZ A., (2006) 118–124.



Entre los tratamientos posibles están el biológico y el fisicoquímico o una combinación de los dos. Dada la concentración de contaminantes orgánicos característica en los lixiviados y los costos económicos asociados, el más adecuado es el tratamiento biológico que permite la eliminación de nitrógeno en forma amoniacal y reduce la carga de DBO<sub>5</sub>, mientras el fisicoquímico es indicado para la reducción de DQO, metales y sólidos en suspensión [21].

1.4.4 Sistema de Tratamiento de Lixiviados en el Relleno Sanitario Antanas. El sistema de tratamiento de lixiviados en el relleno sanitario Antanas consta de las siguientes etapas:

Figura 1. Diagrama de flujo del sistema de tratamiento de lixiviados del RSA.



Las etapas de tratamiento del esquema anterior se pueden detallar así [20]:

1.4.4.1 Laguna de aireación. La laguna de aireación funciona como un proceso de lodos activados de baja carga y, sirviendo parte de ella como un decantador secundario donde los lodos se van estabilizando, parte por vía aerobia y parte por vía anaerobia. Con el aporte de materia orgánica a la laguna aireada los microorganismos, principalmente las bacterias, crecen paulatinamente en población de acuerdo con su acción metabólica mientras generan flóculos que sirven como núcleos para separar la contaminación por decantación. Estos procesos de baja carga mineralizan la materia orgánica dando origen a importantes cantidades de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y fosfatos ( $\text{PO}_4^-$ ).

Figura 2. Tratamiento de Lixiviados del Relleno Sanitario Antanas. a) Laguna Aerobia y b) Laguna Anaerobia.



a.

b.

1.4.4.2 Aireador. El aireador instalado en la laguna 1 (Figura 2a) es horizontal de tipo hélice aspirador, pues reúne las especificaciones técnicas para aguas residuales con cargas orgánicas elevadas.

1.4.4.3 Laguna Anaerobia. En esta laguna (Figura 2b), se lleva a cabo un tratamiento biológico donde la digestión del material orgánico es realizada por la acción metabólica de bacterias anaerobias y la estabilización se realiza en dos etapas: Inicialmente, en condiciones ambientales favorables relativas a alcalinidad, pH y concentración de ácidos orgánicos, un grupo de bacterias descomponen moléculas orgánicas a ácidos orgánicos, dióxido de carbono, sulfuros, amoníaco y materia celular. Un segundo grupo de bacterias utilizan los ácidos orgánicos para producir metano, dióxido de carbono y materia celular. La degradación de la materia orgánica es simultánea a las etapas del proceso.

1.4.4.4 Tratamiento Físicoquímico. Las etapas que se cumplen en el tratamiento físicoquímico son, en su orden:

- Corrección de pH
- Dosificación de coagulante
- Coagulación y floculación
- Sedimentación

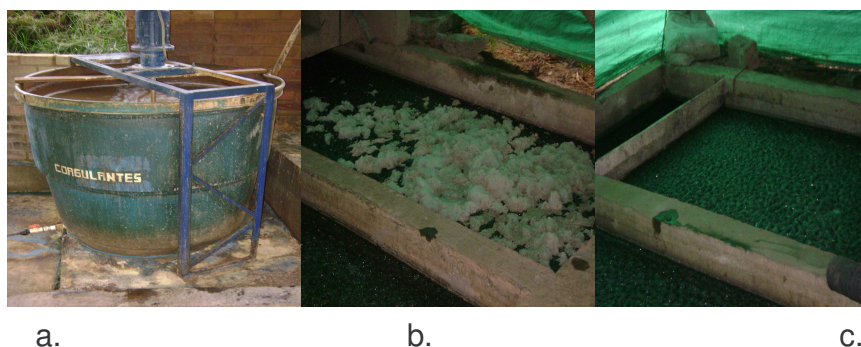
1.4.4.4.1 Acondicionamiento o corrección de pH. Este acondicionamiento se lo realiza mediante la adición de cal con el fin de llevar el pH del lixiviado hasta 6,5 a 7,5 para mejorar la velocidad y eficiencia de la floculación. Para esto el sistema cuenta con un mecanismo de dosificación compuesto por un tanque de mezcla, un agitador de aspas y una bomba dosificadora.

1.4.4.4.2 Unidad de coagulación. Esta conformada por una estructura hidráulica que ocasiona un descenso rápido del líquido de una rampa con ángulo de inclinación igual a 60 grados, con la cual se induce la generación de un salto hidráulico. Esta operación de coagulación es de tipo químico y se utiliza debido a que los líquidos lixiviados tienen sólidos poco biodegradables. En la etapa de coagulación se utiliza sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), por que este compuesto es más efectivo en la coagulación de vertimientos de tipo carbonaceo. El sulfato de aluminio se ioniza en el agua neutralizando las cargas de los coloides haciendo que se aglomeren y formen flóculos fácilmente sedimentables. Los cambios de pH modifican la reactividad entre el coloide y el agente coagulante. Las partículas con cargas negativas coagulan a pH menor de 7,0. Otros factores que inciden en la coagulación y sedimentación de las partículas coloidales son la presencia conjunta de hierro y manganeso, que favorecen la formación del precipitado; igualmente ocurre con la cantidad del agente coagulante, la velocidad de agitación y el tiempo de contacto en que se deja la mezcla para que ocurra la reacción.

1.4.4.4.3 Etapa de Floculación. En la unidad de floculación se busca favorecer el contacto que hay entre las partículas para aumentar su tamaño, el cual a su vez se promueve con una agitación moderada. La sedimentación de los flóculos generalmente ocurre impulsada por su propio peso y se van acumulando al fondo del tanque determinando tres zonas: líquido clarificado, interfase y lodos. El floculador es un tanque de sedimentación que se utiliza para concentrar una suspensión que se ha coagulado; en el fondo quedan los lodos y encima de ellos el efluente claro determinando dos flujos, uno superior correspondiente al efluente y uno inferior que es el de lodos.

1.4.4.4.4 Unidad de Sedimentación. La sedimentación permite la separación de una gran cantidad de sólidos suspendidos más pesados que el agua, presentes en una corriente de agua residual, por acción de la gravedad. Aquí la suspensión se divide en un fluido clarificado y un lodo concentrado fácil de manejar. En la figura 3 se indica el proceso fisicoquímico.

Figura 3. Tratamiento Físicoquímico. a) Coagulación. b) Floculación. c) Sedimentación.



1.4.4.5 Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente FAFA. El filtro anaerobio opera mediante un proceso biológico de depuración de aguas residuales, basado en la retención de la biomasa anaerobia activa a través de la adherencia de los microorganismos a un soporte sólido formando una película biológica y el atrapamiento de los flóculos bacterianos en los intersticios del material relleno o tipo de sustrato. En el FAFA se tienen en cuenta variables de control como la temperatura (35°C), pH (6,0 y 8,0) y características del líquido a tratar.

Anteriormente la Empresa EMAS realizaba una desinfección con cloro al lixiviado del efluente del FAFA para luego conducirlo hacia el sitio de aspersión final (bosque cercano). Actualmente se ha informado por parte de la empresa que se ha sustituido esta etapa por una de bioremediación [20].

1.4.5. Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). En los lixiviados se encuentran comúnmente compuestos orgánicos persistentes COPs, los cuales son compuestos químicos a base de carbono que incluyen químicos industriales como los PCBs, plaguicidas como el DDT, heptacloro, epóxido de heptacloro, entre otros y residuos no deseados como las dioxinas; son principalmente productos y subproductos de la actividad agrícola e industrial, y por definición son compuestos orgánicos muy resistentes a la degradación por medios biológicos, fotolíticos o químicos. Estos suelen ser compuestos halogenados y la mayor parte de las veces clorados, donde el enlace cloro-carbono es muy estable frente a la hidrólisis y cuanto mayor es el número de átomos de cloro, más elevada es la resistencia a la degradación biológica o fotolítica. Debido a su alto grado de halogenación, estas sustancias exhiben una solubilidad muy baja en agua y alta en lípidos, lo que les confiere la propiedad de pasar fácilmente a través de la estructura fosfolipídica de las membranas biológicas y acumularse en los depósitos de grasa; Son generalmente semivolátiles, es decir, se evaporan a una velocidad relativamente lenta, por que entran al aire y viajan largas distancias transportadas por las corrientes de aire, y luego regresan al suelo. En el ambiente se biomagnifican, es decir, pueden aumentar paulatinamente sus concentraciones en factores de varios miles o millones de veces a medida que se mueven hacia los niveles superiores de las cadenas alimenticias. En esencia, la biomagnificación es el resultado de una secuencia de etapas de bioacumulación que ocurren a lo largo de la cadena.

Los COPs son tóxicos para todos los mamíferos, en mayor o menor grado; estos pueden contaminar los alimentos, especialmente los lácteos y la carne, pueden pasar al feto a través de la placenta o ser excretados en la leche materna, producir efectos crónicos como cáncer y malformaciones en animales y seres humanos, contaminan el suelo, la atmósfera, el agua, la flora y la fauna silvestre. Su persistencia se puede reducir parcialmente mediante procesos de transformación en el medio ambiente como: biotransformación, oxidación abiótica e hidrólisis, oxidación química y fotólisis. La importancia relativa de estos procesos depende de la velocidad a la que se producen en condiciones naturales en el medio

ambiente. Dicha velocidad, a su vez, depende de la estructura química y las propiedades de la sustancia y de su distribución en los diversos elementos del medio ambiente [23,24].

1.4.5.1 Compuestos Organoclorados. Los compuestos organoclorados (OCs) son compuestos aryl, carbocíclicos o heterocíclicos de peso molecular entre 291 y 545 gramos que en general actúan como insecticidas de ingestión y de contacto. Se clasifican en 4 grupos [25]:

- Derivados del clorobenceno: DDT, metoxicloro.
- Derivados de ciclohexano ( $C_6H_6Cl_6$ ): HCH, lindano.
- Ciclodienos o derivados del indano: aldrín, dieldrín, clordano, heptacloro.
- Canfenos clorados: clordecona, toxafén.

Los compuestos organoclorados fueron los primeros insecticidas químicos orgánicos utilizados de forma masiva a escala internacional demostrándose altamente eficaces y económicos. Sin embargo, su uso se ha visto muy restringido en los países desarrollados tras comprobarse su capacidad de bioacumulación y persistencia ambiental. Los problemas suscitados son la presencia de residuos en alimentos, tejidos humanos, animales y su potencialidad de algunos de ellos de ser carcinogénicos y mutagénicos.

Todos ellos se pueden absorber por la piel, vías respiratorias y digestivas. La absorción dérmica es variable: muy baja en el caso del DDT, muy buena en el dieldrín. Su alta lipofiliidad les hace muy afines a los tejidos grasos donde tienden a acumularse en proporción inversa al grado de biotransformación orgánica y de excreción. Además del tejido adiposo se concentran en otros tejidos ricos en grasas neutras como la glándula adrenal, manifestando además un efecto estrogénico. Los distintos isómeros del HCH se acumulan de forma muy distinta, mucho el beta y muy poco el gamma. El dieldrín se acumula mucho, mientras que su isómero el endrín se elimina con eficacia. Los procesos de biotransformación son diferentes según la familia química. Algunos se transforman en derivados tóxicos liposolubles como es el caso del DDT cuyos metabolitos DDE, DDD y DDA son lipofílicos y acumulables. El aldrín se epoxida a dieldrín en una reacción mono-oxigenasa. Isómeros del hexaclorociclohexano producen 2,4,6-triclorofenol como producto mayor de su oxidación. Los OCs actúan cambiando las propiedades electrofisiológicas y enzimáticas de las membranas de la célula nerviosa, sobre todo a nivel axonal. Producen un cambio en la cinética del flujo de iones Na y K a través de la membrana. [25]

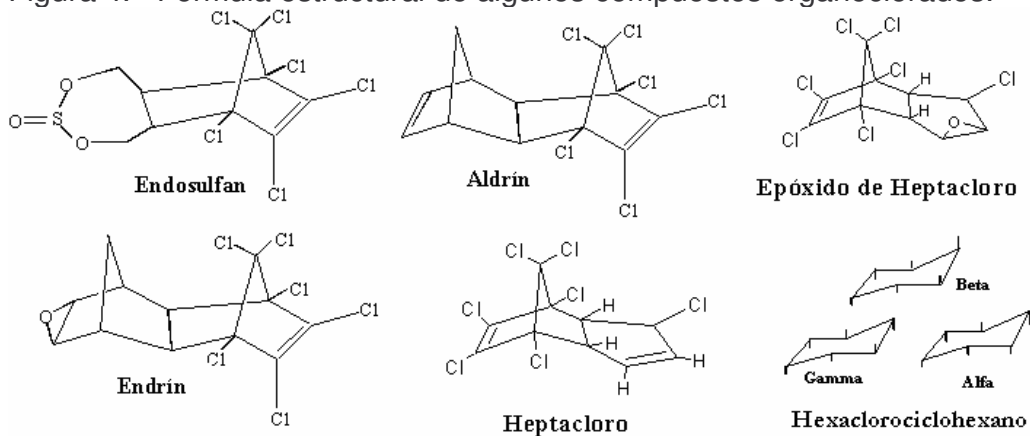
<sup>23</sup> COLIN, B. Química Ambiental. España: 2001. p 306.

<sup>24</sup> CAPÓ, M. Principios de Ecotoxicología. España : 2002. p 35-36.

<sup>25</sup> BARBERÁ, C. Pesticidas agrícolas. Barcelona: 1989. p. 58.



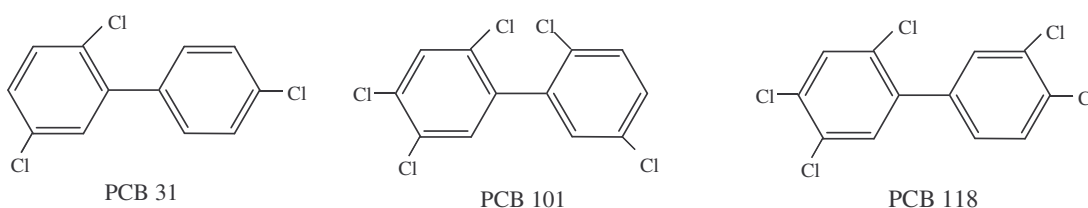
Figura 4. Fórmula estructural de algunos compuestos organoclorados.



1.4.5.2 Bifenilos Policlorados PCBs. Los PCBs son un grupo de 209 compuestos químicos sintetizados por el hombre, entre los cuales hay sustancias de muy distinta toxicidad. Por sus características de buen poder aislante y baja inflamabilidad, algunos de ellos se han usado extensamente como líquidos refrigerantes y lubricantes en transformadores y otros equipos eléctricos. También se han utilizado en la fabricación de pinturas, plásticos y como principal componente de aceites hidráulicos. Son considerados productos peligrosos debido a su persistencia en el medio ambiente, por su capacidad de bioacumularse en las cadenas alimenticias, no degradar en el ambiente y causar efectos adversos o tóxicos en organismos expuestos a los mismos..

Su fórmula molecular general es:  $C_{12}H_{(8-x)}Cl_{(2+x)}$  [26].

Figura 5. Fórmula estructural de los PCBs 31 (2,4',5'-Triclorobifenilo), 101 (2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo) y 118 (2,3',4,4',5 -Pentaclorobifenilo).



La identificación de PCBs en algunos casos es simple ya que la información puede estar disponible en el producto o en los lugares que contienen o que se sospecha que contienen PCBs, indicando su concentración. Los transformadores contaminados de PCBs, por ejemplo, pueden ser distinguidos por la placa ubicada en la cubierta externa del mismo y si las marcas de las fábricas siguientes o los nombres siguientes (compuestos bencenos clorados comerciales) aparecen en la placa entonces el transformador contiene PCB: Apiolio (ITALIA), Aroclor, Asbestol, Chlorextol (ALLIS-CHARMER), Chorinol, Chorphen, Clophen (BAYER),

Clorophen, Diaclor, Dikanil, Dk - decachlorodiphenyl (ITALIA), Dykanol, son nombres comerciales comunes de formulaciones conteniendo PCBs [26].

Las propiedades fisicoquímicas, toxicológicas y la clasificación general de toxicidad de cada uno de los COPs y PCBs mencionados se encuentran en el anexo A.

1.4.6 Estrategias para la degradación Química de Sustancias Orgánicas. Para degradar este tipo de sustancias químicas se han probado varias estrategias, entre las que se encuentran los procesos microbiológicos, fisicoquímicos, de separación química, de adsorción, mineralización e incineración, o combinación de ellos. No obstante, los compuestos refractarios no son degradables por medio de este tipo de tratamientos convencionales, obligando al estudio y desarrollo de métodos alternativos para su degradación. Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) son alternativas interesantes para la destrucción de contaminantes orgánicos refractarios y no refractarios en aguas residuales domesticas o industriales. [27]

1.4.6.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs). Una gran parte de los vertidos residuales que genera la industria química y otras industrias relacionadas con ella están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada por su toxicidad y grado de persistencia, que pueden constituir un potencial riesgo de contaminación. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (resistentes aún a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no opera eficientemente. En estos casos cuando el tratamiento biológico es inviable, los denominados métodos avanzados son aplicables, especialmente para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos [28].

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) son procesos innovadores cada vez mas aplicados en el tratamiento de aguas residuales. Estas tecnologías ofrecen alternativas para el tratamiento de efluentes con un alto contenido de materia orgánica refractaria, llevándolas hasta CO<sub>2</sub> o transformándolas en subproductos menos tóxicos [29].

---

<sup>26</sup> KLIMMER, O. Plaguicidas: toxicología, sintomatología y terapia. Barcelona: 1967. p 80.

<sup>27</sup> MOLINA R., MARTINEZ F., MELERO J., BREMNER D., CHAKINALA A., (2006) 197–206.

<sup>28</sup> SOTELO J., OVEJERO G., MARTINEZ F., MELERO J., MILIENI A., (2004) 281-294.

<sup>29</sup> BAUER R., WALDNER G., FALLMANN H., HAGER S., KLARE M., KRUTZLER T., MALATO S., MALETZKY P., (1999) 131–144.

Las TAOs se definen como "aquellos tratamientos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio" [30]. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilos y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan en el medio. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y catalizadores o fotocatalizadores. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que las tecnologías avanzadas de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad de ataque, lo que es una característica muy deseable en el caso de la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía del oxidante. Dentro de las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, se encuentran [29]:

- \* No solo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- \* De ser necesario, generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- \* Usualmente no generan lodos que a su vez requieren un tratamiento y o disposición adicional.
- \* Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente los biológicos.
- \* Sirven para tratar contaminantes tóxicos aún en muy baja concentración.
- \* Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección por cloración.
- \* Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- \* En la mayoría de los casos, consumen menos energía que otros métodos.
- \* Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, puesto que los únicos subproductos posibles de descomposición del agente oxidante son agua y oxígeno.

---

<sup>30</sup> MOLINA C.B., CASAS J.A., ZAZO J.A., RODRÌGUEZ J.J. (2006) 29–35



1.4.6.2 Oxidación Catalítica en Fase Húmeda con Peróxido de Hidrógeno (CWPO). Los procesos de oxidación catalítica en fase húmeda (CWO) inicialmente fueron adaptados desde el reactivo de Fenton permitiendo obtener una oxidación eficiente en condiciones medias de presión y temperatura (0,1- 0,5 Mpa,  $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ ) con un catalizador de  $\text{Fe}^{2+}$  en fase homogénea, en presencia de peróxido de hidrógeno. Varios materiales han sido propuestos como catalizadores para la oxidación de fenoles a presión atmosférica y temperatura  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  [31].

Entre los posibles procesos de tratamiento de aguas residuales, la oxidación catalítica en fase húmeda (CWO) usando oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno (CWPO), o una combinación de estos como agentes oxidantes, parecen ser los más adecuados para lograr una alta conversión de los contaminantes orgánicos [32].

Los catalizadores que operan en fase homogénea son muy eficientes para tales reacciones pero su recuperación desde el efluente tratado es difícil y requiere pasos adicionales de separación llevando a un incremento de los costos asociados al tratamiento. Esta dificultad puede ser solucionada empleando catalizadores que operen en fase heterogénea, y que sean a la vez estables y activos en el medio de reacción.

Entre las posibilidades en fase húmeda, el proceso CWPO permite trabajar en condiciones ambientales de presión y temperatura, en instalaciones sencillas y de bajo costo, empleando catalizadores económicos y disponibles, mientras se previene la formación de subproductos halogenados al suprimir el cloro como agente oxidante [33]. El peróxido de hidrógeno ha sido usado por muchos años para reducir olores, DBO, DQO y compuestos refractarios en aguas residuales de origen industrial y doméstico, como un tratamiento autónomo o como un mejoramiento a los procesos de tratamiento físico o biológico existentes; puede ser utilizado solo o con catalizadores tales como metales, en solución o inmovilizados ( $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ), luz ultravioleta, ozono entre otros, que contribuyen a la reducción de DBO y DQO o alternativamente a la reducción de DQO y el aumento de la DBO [34].

<sup>31</sup>BARRAULT J., ABDELLAOUI M., BOUCHOULE C., MAJESTE A., TATIBOUET J., LOULOU DI A., PAPAYANNAKOS., GANGAS N., (1998) 269-274.

<sup>32</sup>BARRAULT J.,BOUCHOULE C.,ECHACHOUI K., FRINI-SRASRA N., TRABESLI M., BERGAYA F., (2000) 225-230.

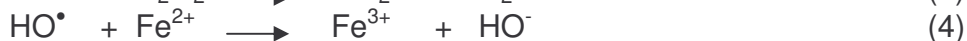
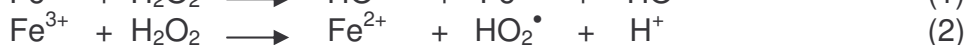
<sup>33</sup> SPINICCI R., (2003) 147-155.

<sup>34</sup> KSIBI M., (2006) xxx-xxx.

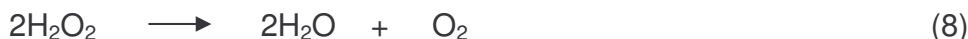
Es importante para todo tipo de TAO a base de peróxido de hidrógeno hacer un aprovechamiento óptimo del agente oxidante, es decir, optimizar la proporción de peróxido de hidrógeno que es activado hacia radicales libres, disminuyendo de esta manera la influencia de reacciones colaterales de descomposición de este en agua y oxígeno que conducen a un incremento en los costos de operación del proceso al desperdiciar el agente oxidante. Considerando las altas cargas orgánicas que caracterizan los lixiviados de relleno sanitario, éste último factor es determinante para viabilizar desde el punto de vista económico la aplicabilidad de TAOs para el tratamiento de este tipo de efluentes altamente contaminantes.

1.4.6.3 Reacción Fenton - Activación del Peróxido de Hidrógeno. La reacción Fenton fue descubierta por H.J.H Fenton en 1894, quien encontró que varios metales en presencia de peróxido de hidrógeno permiten generar radicales hidróxilo (OH<sup>•</sup>) altamente reactivos [32].

En la oxidación Fenton el peróxido de hidrógeno es adicionado al agua residual en presencia de sales de hierro, generando especies que son fuertemente oxidantes con respecto a los compuestos orgánicos presentes. El mecanismo de radicales libres del proceso Fenton clásico en ausencia de compuestos orgánicos envuelve la secuencia de las siguientes reacciones.



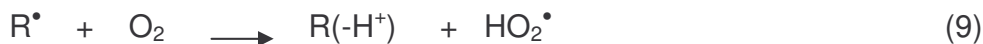
Los radicales hidróxilo son rápidamente generados a través de la Ec. (1). En las reacciones el hierro alterna entre sus estados de oxidación Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> cerrando el ciclo catalítico. La reacción neta de las Ec. (1-7) es la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua y oxígeno catalizada por hierro.



Aunque el Fe<sup>+3</sup> puede ser reducido a Fe<sup>+2</sup> a través de la Ec. (2), la proporción en la que se da esta conversión es mucho más baja en varios órdenes de magnitud que la conversión de Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup> mediante la Ec.(1). El Fe<sup>+3</sup> formado puede precipitar a oxihidróxidos de hierro, particularmente a pH altos. Consecuentemente se generan lodos de hierro indeseables, que necesitan tratamiento posterior.

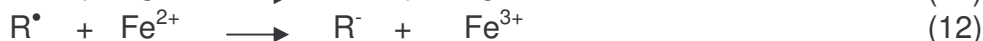
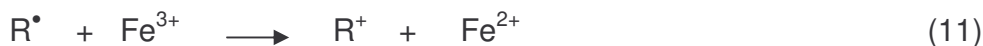
Cuando hay presencia de compuestos orgánicos, los radicales hidróxilo pueden atacarlos y transformarlos mediante cuatro etapas: adición del radical, extracción

de hidrógeno, transferencia electrónica y/o combinación de radicales [32]. Los radicales alquilo ( $R^\bullet$ ) formados en la reacción de los radicales hidróxilo y los compuestos orgánicos pueden reaccionar rápidamente y de manera irreversible con el oxígeno presente en el agua, contribuyendo a la degradación mediante la formación de peroxiradicales inestables que se descarboxilan fácilmente con eliminación de  $CO_2$ , o mediante la formación de radicales peroxilo también muy activos en el ataque a otras moléculas orgánicas.



Los radicales  $R^\bullet$ ,  $R-OO^\bullet$  y  $R-O^\bullet$  pueden a su vez unirse o degradarse para formar moléculas relativamente estables, o reaccionar con más iones de hierro [33]. Los productos orgánicos intermedios pueden continuar reaccionando con los radicales hidróxilo y  $O_2$ , hasta su mineralización en agua y  $CO_2$ .

Los radicales ( $OH^\bullet$ ) pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales orgánicos, que a su vez pueden ser oxidados por  $Fe^{3+}$ , reducidos por  $Fe^{2+}$  o dimerizados, de acuerdo a la siguiente secuencia:



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de ( $OH^\bullet$ ), pero un exceso de iones  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ , radicales peroxilo o halógenos (si están presentes), puede actuar como atrapador de ( $OH^\bullet$ ).

En exceso de peróxido, la concentración de  $Fe^{2+}$  es baja comparada con la de  $Fe^{3+}$ , porque la constante de velocidad para la formación de ión ferroso con  $H_2O_2$  es alta y el  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  rápidamente. Por ello se cree, que la destrucción de residuos por el reactivo Fenton es simplemente debida al ciclo catalítico de descomposición de  $H_2O_2$ , y que el reactivo Fenton con exceso de  $H_2O_2$  es esencialmente un proceso  $Fe^{3+}/H_2O_2$ , también llamado pseudo-Fenton o tipo Fenton.

En general el grado y la velocidad total de mineralización son independientes del estado de oxidación inicial del hierro, pero la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de  $Fe^{2+}$ ; como contrapartida, las sales de  $Fe^{3+}$  producen una concentración estacionaria de  $Fe^{2+}$  [18]. Actualmente los esfuerzos se centran principalmente en el desarrollo de Procesos Fenton basados en sistemas catalíticos con los sitios activos estabilizados en matrices sólidas, que operen en fase heterogénea, y permitan una fácil separación y

recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas, lo cual constituye la principal desventaja de los procesos Fenton convencionales en fase homogénea.

Aunque la velocidad de degradación en esta reacción aumenta con la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , no se observa efecto por encima de un cierto valor; por otra parte, debe evitarse un gran exceso porque contribuye a aumentar el contenido de las sales totales disueltas en el efluente y puede ocasionar un cambio en la cinética de degradación volviendo el proceso más lento [18]. Generalmente, la velocidad de reacción es muy alta hasta el consumo completo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Teóricamente, la relación estequiométrica molar  $\text{H}_2\text{O}_2$ /sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1.000, ya que en efluentes reales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el  $(\text{OH}^\bullet)$ . La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante, o fijada al inicio de la reacción [18].

La actividad catalítica máxima del sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$  se da a un valor de pH alrededor de 2,8-3,0, en fase homogénea. A  $\text{pH} > 5$  el potencial de oxidación del radical hidroxilo decrece de  $E_0= 2,8\text{V}$  a  $\text{pH}=0$  a  $E_0=1,94$  a  $\text{pH}=14$  además se genera  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  el cual es desactivante de los catalizadores ferroso generando lodos que obligan a su posterior tratamiento; en contraste a  $\text{pH} < 2,8$  la formación del reactante  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  es relativamente baja llevando a una escasa producción de radicales hidroxilo inhibiendo de esta forma la reacción entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el peróxido de hidrógeno[35].

Con respecto al tratamiento de lixiviados mediante el proceso Fenton en fase homogénea, estudios recientes documentan que se ha logrado mejorar la calidad del lixiviado en términos de contenido orgánico, olor, y color. La mayor importancia del proceso Fenton radica en que se pueden eliminar perceptiblemente los compuestos orgánicos refractarios y tóxicos, y aumentar la biodegradabilidad de la carga orgánica; se ha reportado una decoloración eficiente de hasta el 92%, una remoción de DQO del 45% al 85% y cocientes de biodegradabilidad iniciales de 0,10 que pueden incrementarse a valores de 0,14 a 0,60, dependiendo de las características del lixiviado y de la dosis del reactivo Fenton [19,22].

---

<sup>35</sup> DENG Y., (2007) .p 7

1.4.7 Catálisis Heterogénea. En este tipo de catálisis, el sistema activo se encuentra en una fase diferente a la de los demás compuestos químicos del sistema, usualmente 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. De la superficie y composición del catalizador sólido dependen su química, tipo y distribución de sitios activos, superficie específica, estabilidad química y térmica, entre otras. Estos sólidos usualmente son metales de transición Fe, Ni, Pt, Ag, Rh, Ru o sus óxidos soportados sobre matrices de alta superficie específica y/o porosidad apropiada.

1.4.8 Arcillas Pilarizadas. Una arcilla como tal exhibe propiedades catalíticas importantes debido a su contenido de sitios ácidos; sin embargo, una estructura de capas superpuestas no permite un fácil acceso de la molécula hacia los sitios activos. La búsqueda de catalizadores microporosos económicos contribuyó a que en 1974 se definiera el término arcilla pilarizada como aquellos sólidos porosos comúnmente utilizados como catalizadores por sus excelentes propiedades texturales tales como área de superficie y contenido substancial de microporos.[36] La preparación de una arcilla pilarizada utiliza básicamente el concepto de intercambio iónico de los iones presentes en la arcilla natural, por otros de mayor tamaño que al entrar en el espacio interlaminar, aumentan la distancia entre las capas [37]. Las especies comúnmente empleadas como precursoras de los pilares son polihidróxocaciones inorgánicas que, después de tratamiento térmico, se transforman en óxidos metálicos, los cuales constituyen los “pilares” que mantienen la estructura laminar separada. Es fundamental que la red tridimensional sea resistente a las temperaturas y atmósferas ricas en vapor de agua (condiciones generales de reacción y regeneración de un catalizador microporoso).

Dentro de las arcillas pilarizadas se presenta una gama de variedades. La naturaleza del catión metálico empleado como precursor de pilarización, los parámetros de síntesis y la arcilla elegida como material de partida tienen una fuerte influencia sobre las propiedades estructurales, la estabilidad térmica, el comportamiento ácido-base y, naturalmente, el desempeño catalítico.

---

<sup>36</sup> MOLINA M.F., MOLINA R., Y MORENO S., (2005) 426–43

<sup>37</sup> MORENO, S., GUTIERREZ, E., ALVAREZ, A., PAPAYANNAKOS, N. G., PONCELET, G., (1997) 103.

1.4.9 Metodologías Usadas en la Determinación de Compuestos Organoclorados y PCBs. En general, los procedimientos publicados en la bibliografía para este fin, requieren la extracción previa de los analitos con disolventes orgánicos o mediante extracción en fase sólida (EFS), en algunos casos junto con la aplicación de pasos adicionales de purificación para eliminar interferencias y conseguir reducir los límites de detección del método. Otras técnicas más novedosas, como la microextracción en fase sólida (MEFS) se están aplicando cada vez más en la determinación de plaguicidas en fluidos biológicos, debido a su simplicidad y a la reducida manipulación de la muestra.

La elección de la técnica analítica para la determinación instrumental depende de una variedad de factores incluyendo el costo, la disponibilidad, la selectividad, la sensibilidad, las propiedades de los analitos y la capacidad de análisis. En el caso de los plaguicidas, esta determinación se lleva a cabo mediante técnicas cromatográficas como la cromatografía de gases (CG) o la cromatografía líquida de alta resolución (CLAE), acopladas a detectores que permitan la obtención de una sensibilidad y selectividad adecuadas como el de captura de electrones (DCE), el de nitrógeno fósforo (DNP) o el de espectrometría de masas (EM) como sistema de detección en el análisis multiresidual de plaguicidas mediante CG [38].

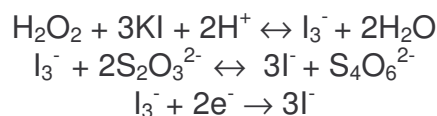
1.4.9.1 Extracción en fase sólida (EFS). La extracción en fase sólida, es una técnica que se basa en la interacción de tres componentes: la fase estacionaria, el analito y el solvente de elución. Consiste en la separación de los compuestos a partir de muestras acuosas, donde los analitos son retenidos por la fase estacionaria que debe ser compatible con éstos, para después ser eluidos con un disolvente con mayor afinidad por los compuestos que la fase estacionaria. Teniendo en cuenta que se trata de compuestos orgánicos clorados se suelen emplear como fase estacionaria discos de octadecilo C18 de 47 mm de diámetro y 0,6mm de espesor, compuestos de fibra de vidrio embebida con sílica de superficie modificada y una alta capacidad de retención, del orden de 20mg de compuesto, con una baja interferencia analítica. Esta técnica presenta ventajas frente a otros tipos de extracción por la reducida cantidad de disolvente que se utiliza y por el corto tiempo de extracción [38].

---

<sup>38</sup> PITARCH, E. Tesis Doctoral en Química Analítica 2001. Universidad Jaume I de Castellón.

1.4.9.2 Detector de Captura de Electrones (DCE). Es de respuesta selectiva, siendo muy sensible a las moléculas que contienen grupos funcionales electronegativos tales como los halógenos. El DCE presenta una película radiactiva que emite electrones en dirección contraria al flujo de gas. La presencia de cualquier variación de este flujo se verá representado por una señal. Las variaciones de señal son directamente proporcionales a la cantidad de compuesto que pasa por el detector a un tiempo dado, con un programa de temperatura determinado y con una columna característica; el pico que se ve en un cromatograma evidencia la presencia de un compuesto [38].

1.4.10 Método Yodométrico para la determinación Peróxido de Hidrógeno. Entre los métodos analíticos disponibles para la determinación de peróxido de hidrógeno en solución, el más sencillo y ampliamente usado es la yodometría. El seguimiento a la concentración de peróxido residual en el medio es fundamental para establecer la eficiencia del catalizador empleado en una reacción CWPO, puesto que se trata del único reactivo que se consume durante el ciclo catalítico. En la yodometría un exceso de KI es añadido a la muestra en medio ácido, se adiciona almidón usado como indicador y se valora con una disolución de tiosulfato de sodio patrón. Las reacciones y semireacciones que tienen lugar son las siguientes [39]:




---

<sup>39</sup> APHA, AWWA, WPCF.1975.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PCBs y OCs.

2.1.1 Equipos. El equipo que se utiliza para la determinación de compuestos organoclorados y PCBs en este estudio es un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC 17 A equipado con detector de captura de electrones (DCE), un controlador electrónico de presión y una columna capilar de 5% fenil, 95% polidimetil siloxano (DB5) de 30 metros de longitud, 0,25mm de diámetro interno y espesor de película de 0,25µm, igualmente se utiliza helio como gas de arrastre y nitrógeno como gas auxiliar puesto que a estas condiciones instrumentales se lleva a cabo una mejor separación de la analitos de interés.

Las condiciones instrumentales óptimas para evaluar los niveles presentes de los OCs y PCBs de interés, son las siguientes:

Tabla 1. Condiciones óptimas del cromatógrafo para evaluar los compuestos OCs y PCBs de interés [1,2].

CONDICIONES	OCs	PCBs
Cromatógrafo	GC- 17 AAFP Shimadzu	GC- 17 AAFP Shimadzu
Gas de arrastre	Helio a 1 ml/min	Helio a 1 ml/min
Detector	DCE	DCE
Temperatura del inyector	280°C	275°C
Temperatura del detector	300°C	300°C
Programa del horno	130°C a 4°C /min hasta 260°C	100°C a 15°C /min hasta 250°C. Luego de 250°C a 12°C/min hasta 300°C.
Inyección	Splitless	Splitless

Estas condiciones han sido estandarizadas y validadas en la Universidad de Nariño para el análisis de este tipo de compuestos en lixiviados de relleno sanitario.

2.1.2 Toma de la muestra. La toma de muestras se llevó a cabo en el efluente del Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente (FAFA) del actual sistema de tratamiento del RSA en el periodo comprendido entre Septiembre del 2007 y Febrero del 2008. A lo largo de los 18 ensayos catalíticos se tomaron 2L de lixiviado (muestra representativa) en envases plásticos (por su naturaleza inerte) para cada ensayo catalítico, los cuales se preservaron a partir de su recolección a 4°C. Un litro de lixiviado fue almacenado para evaluación catalítica y el otro se destinó a



extracción en fase sólida para determinar PCBs y OCs antes de los ensayos catalíticos; cabe destacar que luego de la evaluación catalítica igualmente se realizó una extracción en fase sólida con el mismo propósito.

2.1.3 Preparación de la muestra. Para la preparación, purificación y extracción de la muestra se utilizó un sistema de extracción con solventes conectado a una bomba de vacío.

2.1.3.1 Tratamiento preliminar. Antes de llevar las muestras de lixiviado a las pruebas analíticas, estas reciben un tratamiento para eliminar al máximo interferencias que puedan obstaculizar el análisis. Dentro de este proceso, se realizó en primer lugar una filtración utilizando papel filtro cuantitativo franja azul, grado 391 de 125mm de diámetro. Posteriormente, se realizó una filtración con discos de membrana de celulosa de  $45\mu\text{m}$  de diámetro de poro y 45mm de diámetro interno, utilizando para esto un sistema de extracción Millipore.

Figura 6. Esquema extracción en fase sólida (EFS).



### 2.1.3.2 Extracción en Fase Sólida.

#### Extracción en Fase Sólida y análisis de PCBs.

Limpieza del disco. Este paso se hizo con el fin de remover las posibles interferencias analíticas del disco antes de su uso. Para ello se adicionaron 5mL de diclorometano, se dejó en contacto el disolvente con el disco por un minuto, luego se lo hizo pasar y se dejó secar durante 5 minutos al vacío. Además se realizó un lavado previo del equipo de filtración Millipore con el mismo disolvente, a emplear posteriormente en la elución.

Acondicionamiento del disco. El acondicionamiento es importante para asegurar una óptima extracción de los analitos de interés. Este paso involucra humedecer el disco con un disolvente orgánico, seguido por el cambio del mismo a uno compatible con la matriz. El disco está compuesto de materiales hidrofóbicos, los cuales no dejan pasar agua a menos que este sea prehumedecido con un disolvente miscible con el agua. En este caso se humedeció el disco adicionando 5mL de metanol, extrayendo cierta cantidad a través del disco y dejando 3 a 5mm de metanol por encima de la superficie del mismo. Posteriormente se adicionó 5mL de agua destilada dejando pasar la mayoría aplicando vacío y se dejó una pequeña cantidad en la superficie.

Adición de la muestra. Se adicionó la muestra directamente al agua que se encontraba todavía sobre el disco, la filtración se realizó lo más rápido posible. El volumen de muestra utilizado fue de 30mL.

Secado del disco. Este paso se hace para remover la mayor parte de agua del disco antes de la elución de los analitos y es importante porque el disolvente de elución es inmiscible con el agua de manera que un secado incompleto, puede llevar a una interacción ineficiente del disolvente con el disco o a un exceso de agua en la solución extraída. Para esto se dejó secar el disco con vacío por 5 minutos.

Elución del analito. En éste paso se deben eluir selectivamente los analitos de interés desde el disco con la máxima eficiencia posible. El disolvente de elución debe ser capaz de remover los analitos atrapados en el disco, y al mismo tiempo debe ser volátil para facilitar la concentración de éstos por evaporación. En este caso se removió el montaje de filtración, se introdujo un tubo de recolección de muestra, se adicionaron 3mL de disolvente y se aplicó vacío; para una completa elución del analito se realizaron dos lavados con 5mL de disolvente de elución dejando secar el disco con vacío durante 5 minutos.

Concentración del extracto. Se evaporó la muestra hasta un volumen de 2mL por calentamiento suave en baño maría (60°C), se recolectó la muestra en viales y se llevó a análisis cromatográfico.

Análisis Cromatográfico. La identificación de estos compuestos se realizó por CG/DCE. Cualitativamente se identificaron los PCBs comparando los tiempos de retención de los picos en el cromatograma de las muestras, con los tiempos de retención establecidos mediante el análisis de compuestos estándar. La determinación de los PCBs se realizó por el método del estándar externo previamente validado en el grupo de investigación Estudio de Sistemas Contaminantes [2].

Extracción en Fase Sólida y análisis de OCs.

Acondicionamiento del disco. En ésta etapa se prepara el disco de extracción en fase sólida para la interacción con la matriz de la muestra por medio de la adición de volúmenes de solventes específicos. Los discos de extracción en fase sólida para fase reversa se acondicionan mediante la adición de un volumen de 10mL de solventes de diferente polaridad: hexano, metanol y agua destilada en forma secuencial, permitiendo un minuto de contacto entre el disolvente y el adsorbente sin permitir secado total en cada adición.

Adición de la muestra. La transferencia de la muestra sobre el disco acondicionado conduce a la separación del analito del resto de la matriz, lo cual se lleva a cabo por la retención del analito sobre el adsorbente por medio de fuerzas intramoleculares. Permitiendo un minuto de contacto con el adsorbente se adicionaron 100mL de muestra de lixiviado a temperatura ambiente, posteriormente se secó al vacío durante 5 minutos.

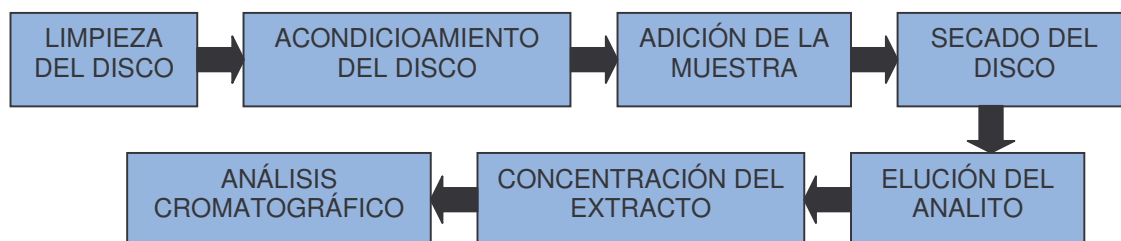
Lavado del disco. Debido a que el analito se encuentra en medio acuoso se aplicó una solución de polaridad similar a la de la matriz (metanol:agua 10:90) y se dejó en vacío por 5 minutos.

Elución del analito. Se llevó a cabo la elución de los analitos con 10mL de hexano.

Concentración del extracto. Antes de la inyección en el CG/DCE se realizó la concentración del extracto mediante la evaporación de la muestra de 10 a 0,5mL, por calentamiento suave en baño maría (60°C), se recolectó la muestra en viales y se llevó a análisis cromatográfico.

Análisis Cromatográfico. La determinación de los compuestos se realizó por CG/DCE. Cualitativamente se identificaron los OCs al comparar los tiempos de retención de los picos en el cromatograma de las muestras, con los tiempos de retención establecidos mediante el análisis de compuestos estándar. La determinación de los OCs se realizó por el método del estándar externo previamente validado. [1].

Figura 7. Diagrama de extracción en fase sólida para PCBs y OCs.



## 2.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Lavado del Material de Partida. La arcilla natural tipo Bentonita (BV-Na) proveniente de Valle del Cauca, se lavó por centrifugación a 5.000rpm/15 minutos mediante varios lavados con agua destilada, el sólido obtenido se secó a 60°C, se maceró y se tamizó con el fin de obtener partículas con una distribución de tamaños homogénea y conocida.

Hinchamiento de la Arcilla. La arcilla lavada se sometió a un proceso de hinchamiento en el cual 50g de arcilla se suspendieron en 1L de agua destilada, para obtener una suspensión arcillosa al 5% p/v, se dejó a temperatura ambiente por 24 horas con agitación continua a 400rpm.

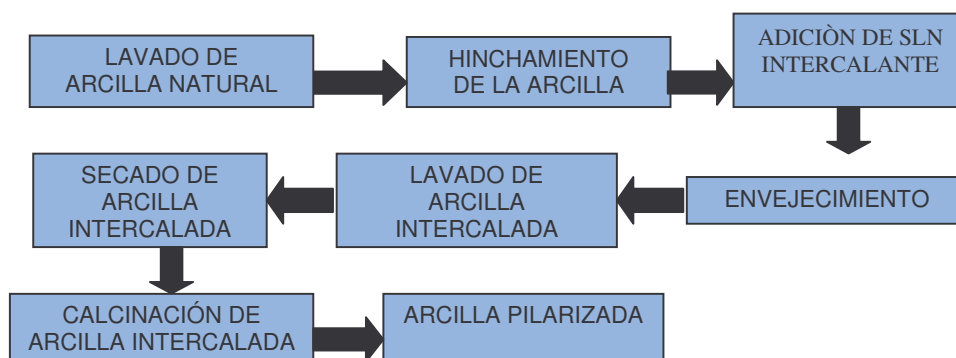
Preparación de la Solución Intercalante. Simultáneamente, se preparó una solución intercalante mezclando 1,67L de cloruro de aluminio hexahidratado (Sigma-Aldrich) 0,194M con 1,67L de cloruro férrico hexahidratado (Sigma Aldrich) 0,006M, para obtener una relación atómica nominal del 5,0% en Fe. La solución resultante se hidrolizó con 1,67L de hidróxido de sodio 0,2M por goteo lento bajo agitación continua a 70°C, para proveer una relación de hidrólisis  $\text{OH}^-/\text{M}$  igual a 2,0 ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ ).

Intercalación y Pilarización. Finalizada la adición, la arcilla intercalada se dejó en periodo de envejecimiento por 24 horas, después del cual se separó el sólido del líquido sobrenadante por sifoneo. El sólido se lavó por centrifugación hasta que la conductividad del agua de lavado alcanzó un valor cercano a 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , luego se secó a 60°C para obtener el material intercalado. Finalmente se calcinó la arcilla intercalada a 400°C por dos horas para obtener un material denominado arcilla pilarizada.

El sólido obtenido se caracterizó fisicoquímicamente mediante análisis químico elemental por absorción atómica (AA); para ello se mezclaron 0,01g de la arcilla (natural y modificada) con 0,8mL de ácido fluorhídrico y se dejó la solución en reposo durante una noche, tiempo después del cual se adicionaron 9mL de solución de cloruro de cesio-ácido bórico y se calentó a 30°C en baño maría por una hora, se dejó enfriar ésta solución, luego se adicionaron 10mL de agua

destilada y se realizó la lectura por AA para calcio, aluminio, silicio, hierro y potasio, la lectura de magnesio se hizo en una dilución 1/10 de la solución final. Igualmente se caracterizó el sólido por difracción de rayos X en Polvo (DRX-polvo) entre 2,0 y 70°2θ con velocidad de adquisición de 2°2θ/min, en un difractor SIEMENS D500 operado a 40kV y 30mA, empleando radiación CuKα filtrada ( $\lambda = 1,541\text{Å}$ )

Figura 8. Diagrama obtención de la Arcilla Modificada con el Sistema Metálico Al / Fe.



## 2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA ARCILLA MODIFICADA

2.3.1 Ensayos catalíticos. Se evaluó la arcilla modificada a nivel de laboratorio, en un reactor de vidrio pyrex tipo Semibatch de 500mL, equipado con una doble camisa para el control de temperatura. Las condiciones estándar de los ensayos catalíticos fueron temperatura y presión ambiente de la ciudad de Pasto (~ 16°C y 0,69Atm.).

El reactor tipo Semi-batch se dejó abierto a la atmósfera en la parte superior con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción y el muestreo, así:

- 1) La adición de peróxido de hidrógeno.
- 2) Un electrodo para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio de reacción.
- 3) Un aireador de acuario para suministrar burbujeo constante de aire que evite la acumulación del CO<sub>2</sub> en el medio de reacción.
- 4) Una jeringa que permitió extraer alícuotas de muestra del medio de reacción para el seguimiento de las variables de respuesta PCBs, OCs, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y DQO en función del tiempo de reacción.

## 2.3.2 Evaluación de Variables de Reacción.

### 2.3.2.1 Variables de reacción.

Tabla 2. Variables de Reacción.

PCEOC = 50		PCEOC = 100	
Carga del Catalizador (g/100mL lixiviado)	Velocidad de adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/h)	Carga del Catalizador (g/100mL lixiviado)	Velocidad de adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/h)
0,5	30	0,5	30
1,0	15	1,0	15
2,0	7,5	2,0	7,5

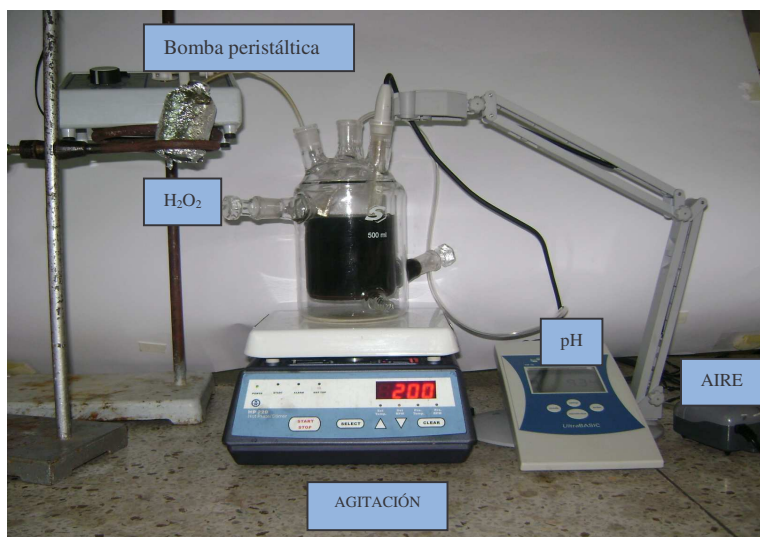
Se evaluaron tres relaciones de carga de catalizador/ volumen de lixiviado, tres velocidades de adición y dos concentraciones del agente oxidante utilizado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), de acuerdo a los valores indicados en la Tabla 2. Las dos concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponden a porcentajes de la cantidad estequiométrica teórica para la oxidación cuantitativa (PCEOC) del 50% y 100%, sobre una carga orgánica nominal de 5.000 ppm de DQO en el lixiviado, calculada con base en la relación teórica reportada, que indica que 1000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pueden remover hasta 470,6 mg/L de DQO en lixiviados [15].

El catalizador sólido se colocó junto con 450mL de lixiviado en el reactor Semibatch (Figura 9), bajo agitación continua a 200rpm, se burbujeó aire continuamente, debido a que las condiciones de pH del medio acuoso tienen una marcada influencia sobre la velocidad y porcentaje de degradación final del contaminante, el pH se ajustó a un valor óptimo de 3,7 según lo reportado en literatura [40,41] y se controló constantemente mediante adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M o NaOH 1M, según fuera necesario. Después de 15 minutos de agitación y burbujeo constante, se inició la adición de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la velocidad respectiva, tomando éste como el tiempo cero de la reacción. Durante el tiempo previo se permitió la adsorción del material orgánico sobre el catalizador y la saturación del medio de reacción con aire, para evacuar el CO<sub>2</sub> formado como producto durante el transcurso de la oxidación y facilitando la propagación de los radicales libres que conducen a la oxidación del compuesto orgánico en el medio acuoso. A partir del tiempo cero de la reacción se comenzaron a tomar alícuotas de 5mL del medio a los 0, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos de reacción, con el fin de hacer seguimiento a las variables de respuesta.

<sup>40</sup> ABDELLAOUI, M., These de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers, (1999).

<sup>41</sup> GALEANO, A., MORENO, S. *Revista Colombiana de Química*, v.31, n.2, 2002

Figura 9. Esquema del Reactor Semibatch.



2.3.2.2 Variables de respuesta. El seguimiento de OCs y PCBs se realizó al finalizar la reacción oxidativa utilizando para su determinación CG/DCE según lo descrito en la sección...2.1.3... Para esto al finalizar cada ensayo catalítico se filtró la solución en papel cuantitativo con el fin de separar el efluente del catalizador, e inmediatamente se lleva a cabo la extracción.

Otra variable de respuesta fue la determinación de peróxido de hidrógeno remanente mediante el método Yodométrico; para esto se tomó una alícuota de 1 mL de muestra del líquido reaccionante, y se le adicionó secuencialmente: 9 mL de ácido clorhídrico (HCl) diluido, 1 g de yoduro de potasio KI y 3 gotas de molibdato de amonio al 3%, el cual actúa como catalizador. La muestra adquiere un color amarillo castaño, y se titula con una solución de tiosulfato de sodio pentahidratado  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1N, hasta la transición del color castaño característico a amarillo pálido; seguido a esto se adicionó 1 mL de solución de almidón al 1%, la muestra se tornó de color azul y se tituló nuevamente con tiosulfato de sodio hasta decoloración [39].



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS Y BIFENILOS POLICLORADOS.

Para llevar a cabo esta caracterización se tomó 1L de muestra de lixiviado, proveniente del efluente del FAFA con el que cuenta el actual sistema de tratamiento del RSA; se llevó al laboratorio en donde se tomaron 150mL para hacer la extracción en fase sólida con el fin de determinar los analitos de interés por CG/DCE.

En este trabajo de investigación se detectaron y caracterizaron en total tres PCBs: PCB 31, PCB 101, PCB 118 y trece compuestos organoclorados: 4,4'-DDD, Endosulfan, 4,4'-DDE, Aldrin, Dieldrin, Sulfato de Endosulfan,  $\beta$ - HCH, Endrin,  $\gamma$  – HCH, Heptacloro,  $\alpha$  – HCH,  $\delta$  – HCH, Epóxido de Heptacloro los cuales fueron identificados cualitativamente al comparar los tiempos de retención obtenidos para los patrones utilizados en la estandarización de la técnica [1,2] con los respectivos tiempos de retención encontrados en la muestra de lixiviados tanto para PCBs como OCs; igualmente sus concentraciones se calcularon a partir de las ecuaciones de las curvas de calibración establecidas en la estandarización de la técnica [1,2] las cuales se indican en el anexo B.

En la Tabla 3 se presentan los tiempos de retención de los patrones de PCBs y OCs, tiempos de retención de los analitos encontrados en la muestra de lixiviado del efluente FAFA, sus concentraciones y sus respectivos valores admisibles dados por normativas nacionales e internacionales para vertimientos establecidos por la EPA y el Ministerio de Medio Ambiente Colombiano [3,4].

En esta tabla podemos observar que de los analitos caracterizados por CG/DCE en el efluente del FAFA, ninguno de los OCs sobrepasa las concentraciones límite admisibles en cada caso; pero en el caso de los bifenilos policlorados, las concentraciones de los tres PCBs caracterizados sobrepasan los límites establecidos por la norma siendo para los PCBs 101 y 118 significativa la diferencia. Además, teniendo en cuenta que, tanto PCBs cuyas concentraciones se encuentran por encima de la norma establecida como OCs con concentraciones inferiores a los límites de la norma son contaminantes bioacumulables y biomagnificables, lo que representa una potencial fuente de contaminación sobre el sitio de aspersión y posiblemente también sobre fuentes de aguas aledañas por escorrentía, ante aspersión prolongada. Esto justifica aún más el estudio de la potencial aplicación de la tecnología CWPO al tratamiento de lixiviados.



Tabla 3. Tiempos de retención de los patrones de PCBs y OCs, tiempos de retención de los analitos encontrados en la muestra, concentraciones y valores admisibles.

PCBs	TIEMPO DE RETENCIÓN PATRONES	TIEMPO DE RETENCIÓN EFLUENTE FAFA	CONCENTRACION EFLUENTE FAFA (ppm)	VALOR ADMISIBLE EN LIXIVIADOS (ppm)
PCB 31	10,309	10,443	0,07	0,05
PCB101	12,959	12,356	0,31	0,05
PCB 118	13,366	13,326	0,49	0,05
OCs				
4,4'-DDD	26,282	26,195	0,009	1,00
Endosulfan	25,924	26,182	0,0013	0,130
4,4'-DDE	24,255	24,155	0,0029	1,000
Aldrin	19,367	19,192	0,001	0,04
Dieldrin	24,381	24,062	0,0003	0,148
Sulfato de Endosulfan	27,790	27,432	0,0014	0,130
$\beta$ - HCH	15,547	15,532	0,0026	0,130
Endrin	25,367	24,175	0,0002	0,020
$\gamma$ – HCH	13,774	13,876	0,002	0,040
Heptacloro	17,643	17,309	0,0081	0,020
$\alpha$ – HCH	12,603	12,583	0,0018	0,130
$\delta$ – HCH	14,166	14,112	0,0045	0,130
Epóxido de Heptacloro	21,290	21,372	0,0064	0,030

Tabla 4. Límites de detección y cuantificación para PCBs y OCs caracterizados, de acuerdo a la técnica estandarizada. [1,2].

PCBs	LÍMITE DE DETECCIÓN (ppm)	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (ppm)
PCB 31	0,001	0,01
PCB101	0,0001	0,001
PCB 118	0,001	0,01
OCs		
4,4'-DDD	0,0001	0,0004
Endosulfan	0,00008	0,0003
4,4'-DDE	0,00004	0,0001
Aldrin	0,00007	0,0002
Dieldrin	0,00004	0,0001
Sulfato de Endosulfan	0,0001	0,0004
$\beta$ - HCH	0,00007	0,0002
Endrin	0,0002	0,0005
$\gamma$ – HCH	0,0001	0,0004
Heptacloro	0,0001	0,0004
$\alpha$ – HCH	0,00005	0,0002
$\delta$ – HCH	0,00006	0,0002
Epóxido de Heptacloro	0,0004	0,0003

En la Tabla 4 se muestran los límites de detección y cuantificación de la técnica estandarizada, validada y disponible en los laboratorios de la Universidad de Nariño [1,2]. Aquí se observa que estos límites del método son más bajos que las concentraciones halladas en el punto de muestreo, demostrando que el método es suficientemente sensible para la determinación de estos analitos en esta matriz específica correspondiente a los lixiviados del RSA.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR.

El análisis químico elemental permite verificar el porcentaje de inserción del hierro como metal activo en el material modificado, y la difracción de rayos X muestra si la modificación ocasionó una expansión del espaciado basal que originalmente tenía la arcilla natural.

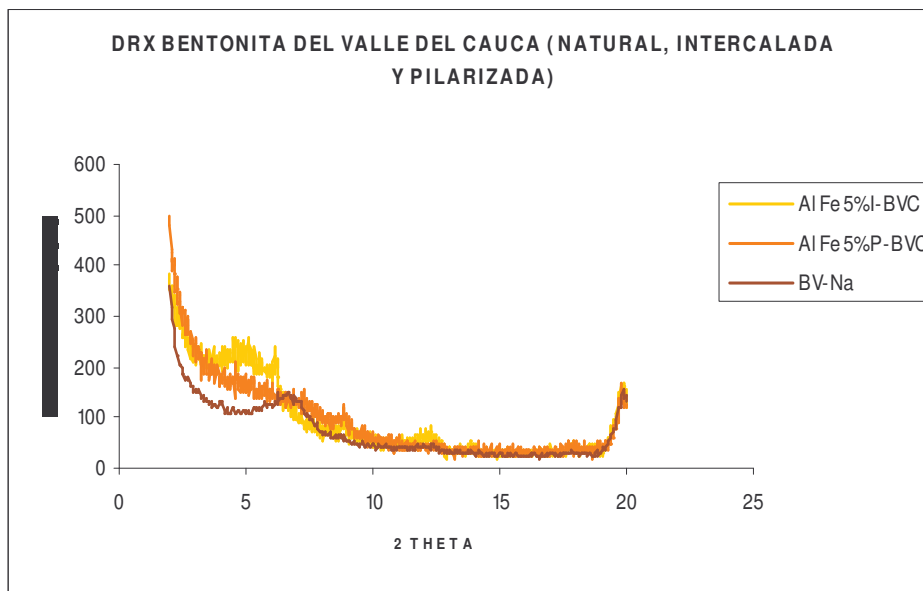
3.2.1 Análisis Químico Elemental. El análisis químico elemental para el material de partida y modificado se realizó por espectroscopía de absorción atómica (AA), mostrando incrementos en la concentración de aluminio y hierro, lo que confirmó la inserción de estos metales en el material de partida mediante el método de modificación aplicado.

Tabla 5. Análisis Químico Elemental (% en peso) en las arcillas de partida y modificada

MUESTRA	K (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ca (%)	Si (%)	Al (%)
Arcilla natural	0,35	2,06	0,90	0,20	22,54	10,13
Arcilla pilarizada	0,48	3,88	0,49	0,23	29,60	13,36

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX-polvo). La Figura 10 indica para la arcilla de partida una reflexión característica en la región propia de arcillas tipo esmectita a  $6,6^{\circ}2\theta$  - 13,34 Å, correspondiente con la señal  $d_{001}$  de una fase esmectítica confirmando, que se trata de un mineral tipo montmorillonita en su forma sódica. El aumento del espaciado  $d_{001}$  experimentado por el material intercalado (Al Fe 5% I-BVC) hasta un rango de valores entre 10,04 y 14,52Å aproximadamente mostrando que el material fue efectivamente expandido con policationes de gran talla, aunque con una distribución heterogénea de tamaños, empleando el método de modificación adoptado. Estas reflexiones pierden claridad en el material calcinado a 400 °C (Al Fe 5% P-BVC), lo cual se ha documentado ya anteriormente [40,41] de forma más pronunciada en la medida en que se incrementa la temperatura de calcinación, sobretodo cuando los difractogramas son adquiridos con la técnica del polvo cristalino, como en este caso.

Figura 10. DRX Bentonita del Valle del Cauca. Arcilla natural (BV-Na), Intercalada (Al Fe 5% I –BVC) y Pilarizada (Al Fe 5% P –BVC)



### 3.3 EVALUACIÓN CATALITICA DE LA ARCILLA MODIFICADA.

3.3.1. Características del lixiviado. Las muestras de lixiviado empleadas en los ensayos catalíticos, presentaron valores de DQO de entrada entre 5.000 y 7.000 mgO<sub>2</sub>/L. Las muestras presentaron color negro, olor característico y valores de pH en un rango de 7,5 a 8,5. Para evaluar la eficiencia del proceso CWPO en presencia de la arcilla Al/Fe modificada, se determinaron las siguientes variables de respuesta: concentración de PCBs y OCs seleccionados a tiempos de reacción de 0 y 240 minutos, y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente durante todo el ensayo catalítico.

Las variables de reacción evaluadas en nuestro diseño experimental fueron: velocidad de adición del agente oxidante y carga de catalizador, a dos valores de concentración del peróxido de hidrógeno.

3.3.2 Seguimiento a PCBs seleccionados, en los Ensayos Catalíticos. Para evaluar esta variable de respuesta en los 18 ensayos catalíticos, se analizaron muestras al iniciar la reacción (muestra de entrada) y al finalizar el tiempo seleccionado de reacción, es decir a las cuatro horas (muestra de salida), utilizando la metodología descrita en la sección...2.1.3.2.1...Cabe destacar que para las muestras de salida primero se filtró la muestra para separar el catalizador. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 6.

Tabla 6. Seguimiento de PCBs de entrada y salida de la reacción oxidativa y porcentaje de remoción.

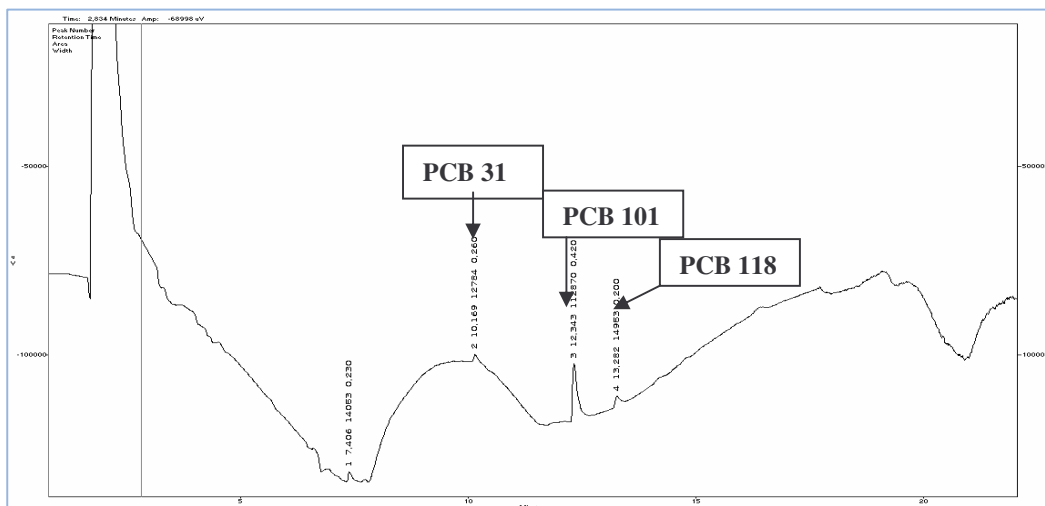
ENSAYOS	CONDICIONES			[ ] PCBs DE ENTRADA (ppm)			[ ] PCBs DE SALIDA (ppm)			% DE REMOCION		
	CAO (M)	VA (mL/h)	CC (%p/v)	31	101	118	31	101	118	31	101	118
1	2,34	7,5	1	0,03	0,12	0,441	0,01	0,001	0,01	66,7	99,2	97,7
2	4,68	7,5	1	0,033	0,129	0,483	0,01	0,001	0,01	69,7	99,2	97,9
3	2,34	15	1	0,03	0,132	0,048	0,01	0,001	0,001	66,7	99,2	97,9
4	4,68	15	1	0,03	0,132	0,048	0,01	0,001	0,01	66,7	99,2	79,2
5	2,34	30	1	0,03	0,114	0,462	0,01	0,001	0,01	66,7	99,1	97,8
6	4,68	30	1	0,03	0,114	0,462	0,01	0,001	0,01	66,7	99,1	97,8
7	2,34	7,5	2	0,114	0,489	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7
8	4,68	7,5	2	0,114	0,489	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7
9	2,34	15	2	0,114	0,489	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7
10	4,68	15	2	0,03	0,135	0,045	0,01	0,001	0,01	66,7	99,3	77,8
11	2,34	30	2	0,03	0,135	0,045	0,01	0,001	0,01	66,7	99,3	77,8
12	4,68	30	2	0,03	0,132	0,045	0,01	0,001	0,01	66,7	99,2	77,8
13	2,34	7,5	0,5	0,102	0,501	0,813	0,01	0,001	0,01	90,2	99,8	98,8
14	2,34	15	0,5	0,102	0,501	0,813	0,01	0,001	0,01	90,2	99,8	98,8
15	2,34	30	0,5	0,102	0,501	0,813	0,01	0,001	0,01	90,2	99,8	98,8
16	4,68	7,5	0,5	0,114	0,495	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7
17	4,68	15	0,5	0,114	0,495	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7
18	4,68	30	0,5	0,114	0,495	0,789	0,01	0,001	0,01	91,2	99,8	98,7

CAO= Concentración de agente oxidante; VA= Velocidad de adición de agente oxidante; CC= Carga de catalizador

En la Tabla 6 se observan las concentraciones de entrada de los analitos de interés así como también sus concentraciones de salida calculadas a partir de las ecuaciones de calibración que se indican en el anexo B y sus porcentajes de remoción después de la reacción.

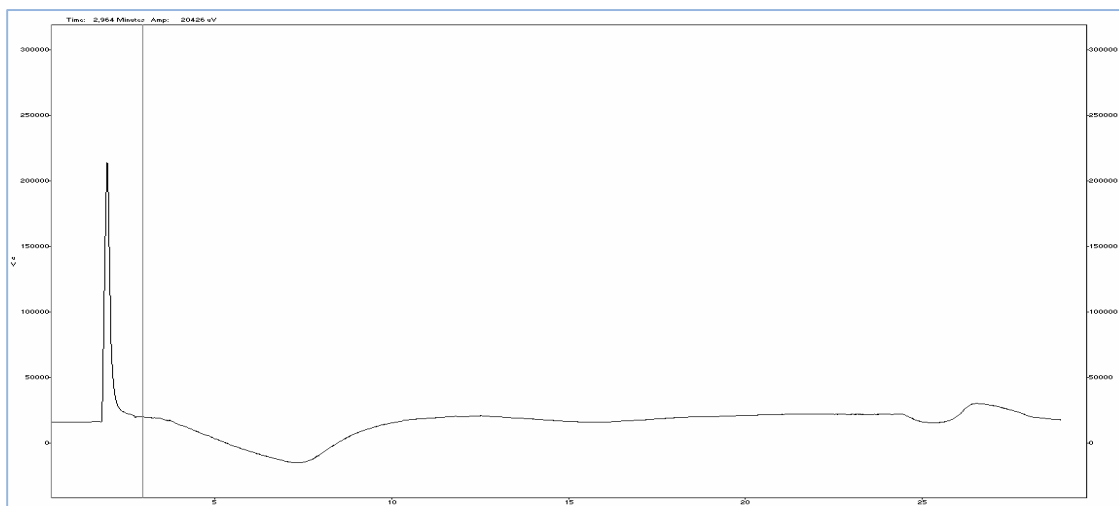
En las muestras de entrada a los ensayos catalíticos se detectaron y caracterizaron tres PCBs - 31, 101 y 118 - cuyas concentraciones se encuentran por encima de los límites de sensibilidad del método. En la figura 11 se muestra uno de los cromatogramas típicos obtenidos para este tipo de compuestos (Ensayo catalítico número 1).

Figura 11. Cromatograma PCBs de entrada a ensayo catalítico número 1.



En las muestras de salida de los ensayos catalíticos todos los PCBs encontrados registraron valores de concentración inferiores a los límites de sensibilidad del método (Figura 12) (Ensayo catalítico número 1). Por lo tanto, se puede inferir que estos compuestos fueron efectivamente atacados por los radicales hidroxilo generados catalíticamente mediante la activación CWPO del peróxido de hidrógeno; por ende, fueron degradados a moléculas más pequeñas de otro tipo.

Figura 12 Cromatograma de PCBs de salida del ensayo catalítico 1.



Lo anterior se soporta con la literatura, donde se documenta que el proceso Fenton asistido resulta efectivo para degradar, entre otros, PCBs [28]. Se supone que la degradación de este tipo de compuestos sigue un mecanismo de eliminación electrofílica, donde el átomo de cloro unido a un carbono en posición

orto es más estable difícil de remover, mientras que las posiciones *meta* y *para* son atacadas preferencialmente [42].

En el porcentaje de remoción indicado en la Tabla 6 se observa que este oscila entre el 60 y 99% dependiendo de las condiciones de reacción adoptadas. Considerando el número de átomos de cloro y lo que esto supone respecto a la polaridad de estos contaminantes, es posible también que el efecto de adsorción física de los analitos sobre el catalizador sólido sea más importante para PCB101 y PCB118 que para PCB31, dada la alta polaridad del medio acuoso, y que por tanto la concentración final observada para este último resulte mayor. No obstante, cabe esperar que este factor no afecte significativamente la eficiencia en la eliminación de estos contaminantes con el sistema catalítico en cuestión, ya que la polaridad de las arcillas previamente homoionizadas con Na no es tampoco muy baja.

### 3.3.2.1 Correlación de Variables de Reacción frente a la Eficiencia de Eliminación de PCB Seleccionados

Para establecer las mejores condiciones de la reacción catalizada respecto las variables de reacción seleccionadas, y orientados a maximizar la eficiencia de activación y aprovechamiento del agente oxidante, se evaluó el efecto de estas a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno, 2,34 y 4,68M correspondientes al 50 y 100% respectivamente, del PCEOC de una carga de DQO teórica de 5.000mgO<sub>2</sub>/L para todos los lixiviados de entrada. Para llevar a cabo esta correlación se empleó el paquete estadístico profesional Statgraphics® Plus versión 5.1, utilizando el modelo estadístico multinivel factorial [43]. Este diseño consistió en la combinación de niveles específicos de los dos factores como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Niveles y Factores del Diseño Experimental aplicados por separado a dos concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2,34M y 4,68M

FACTOR	UNIDADES	NIVEL		
Velocidad de Adición	mL/h	7,5	15	30
Carga de Catalizador	%p/v	0,5	1	2

Las características del diseño experimental total obtenido a las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno, para observar el efecto de estos factores sobre el porcentaje de remoción de PCBs y las concentraciones remanentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se muestran a continuación con las variables codificadas:

<sup>42</sup> RODRIGUEZ, J., LAFUENTE, A., (2002) 9581 – 9583.

<sup>43</sup> BENATTI C., GRANHEN C. Y APARECIDA T., J (2006) 66–74

- Número de factores experimentales: 2
- Número de bloques: 1
- Número de residuos 1 para PCBs y 1 para remanentes de peróxido.
- Número de ejecuciones: 9
- Error Grados de libertad: 3

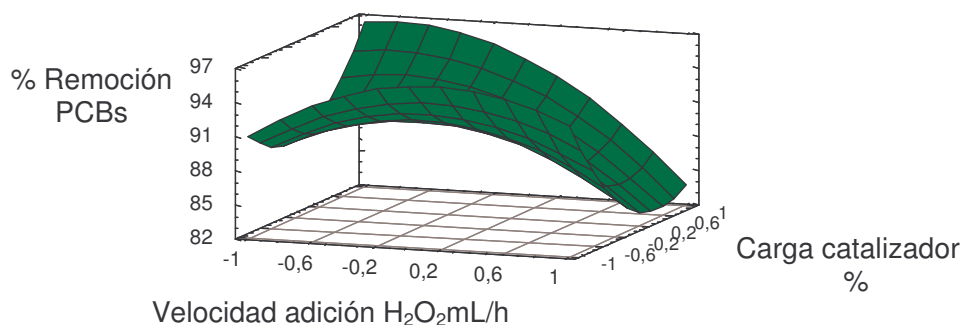
Tabla 8. Diseño Experimental con Variables Codificadas para  $[H_2O_2] = 2,34M$  y  $4,68M$ .

FACTORES	BAJO	ALTO	NIVELES	UNIDADES
Velocidad de Adición	-1,0	1,0	3	mL/h
Carga de Catalizador	-1,0	1,0	3	% p/v

El diseño factorial entonces consiste en 9 ejecuciones para cada concentración de agente oxidante (2,34M, 4,68M), en un solo bloque. El orden de los experimentos fue aleatorizado totalmente, con el fin de proteger los resultados contra los efectos de variables ocultas.

Las gráficas de superficie de respuesta frente al porcentaje de eliminación de PCBs (Figuras 13 y 14) se llevaron a cabo sumando las concentraciones de los tres analitos de interés a la entrada y a la salida de la reacción CWPO, y calculando el porcentaje de eliminación global bajo estas condiciones, a las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno respectivamente.

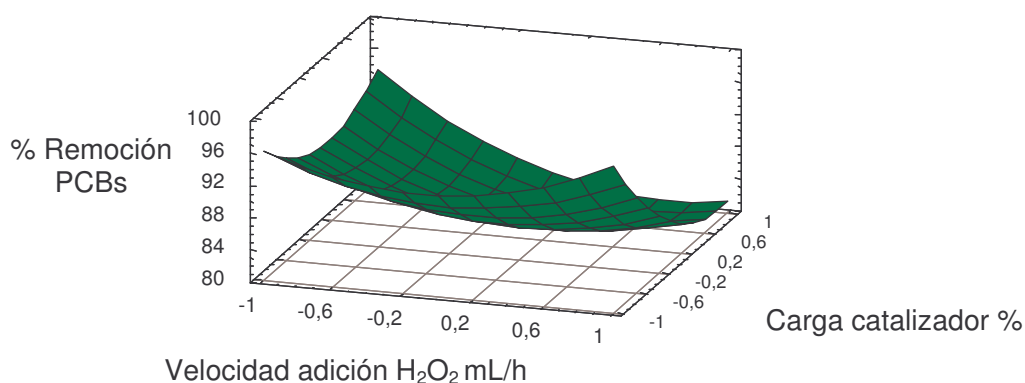
Figura 13. Superficie de Respuesta de la Remoción de PCBs Totales  $[H_2O_2] = 2,34 M$ .



La superficie de respuesta de la Figura 13 muestra que los máximos porcentajes de remoción de PCBs (96,56%) se consiguen a la menor velocidad de adición de peróxido al nivel codificado -1, correspondiente a 7,5mL/h, y a la mayor carga de

catalizador codificada como 1, equivalente al 2% p/v; sin embargo, a una velocidad de adición media dentro del rango estudiado (15mL/h) y carga de catalizador baja de 0,5% se registra otro máximo de eliminación de PCBs (96,26%). Esto puede deberse a la eliminación parcial de los PCBs mediante un mecanismo diferente a Fenton, considerando la alta concentración de peróxido en el medio de reacción, a la alta velocidad de adición. En este escenario, se puede esperar que los productos de oxidación presenten un menor grado de degradación en la ruta oxidativa de los contaminantes, y por ende un menor grado de aprovechamiento del agente oxidante.

Figura 14. Superficie de Respuesta de la Remoción de PCBs Totales [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,68 M.



La Figura 14 representa la superficie de respuesta del porcentaje de eliminación global de los PCBs caracterizados en el proceso CWPO a una concentración de agente oxidante de 4,68M. Se observa que el efecto de incrementar la concentración de agente oxidante es una disminución promedio en la eficiencia de eliminación de los PCBs, una vez más posiblemente a las altas concentraciones de peróxido en el medio de reacción por efecto de la alta velocidad de adición, que no le permiten al catalizador activar eficientemente el peróxido disponible en el medio. No obstante, los máximos de eliminación no están significativamente desplazados de los observados con la concentración inferior de agente oxidante.

En los resultados expresado en las figuras 13 y 14 se observa que máximos de eliminación de PCBs se presentan a las velocidades de adición más bajas de agente oxidante (7,5mL/h) junto con cargas de catalizador elevadas (2%), lo que demuestra que a mayores cargas de catalizador existen más sitios activos disponibles para la adecuada activación del agente oxidante. Además la velocidad de adición del peroxido de hidrógeno al medio de reacción parece ser un factor determinante en las reacciones de degradación oxidativa puesto que al ser adicionado lentamente este es activado de manera satisfactoria por parte del



catalizador evitando reacciones colaterales de descomposición de peróxido en agua y oxígeno lo que conduciría a una inadecuada oxidación catalítica de carga orgánica.

Adicional a las gráficas de superficie de respuesta obtenidas frente a la eliminación de PCBs, el diseño experimental analizado con el paquete estadístico permitió predecir cuáles serían las condiciones experimentales óptimas de la reacción CWPO a  $[H_2O_2] = 2,34M$  y  $4,68M$  para la degradación de este tipo de compuestos, dentro de los rangos estudiados para cada variable. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Respuesta optimizada para PCBs a 2,34M y 4,68M de  $H_2O_2$

Factor	Inferior	Mayor	Optimo
Velocidad adición de $H_2O_2$	-1	1	-1
Carga de catalizador	-1	1	1

Valor optimo: 96,66 % de remoción de PCBs.

En la Tabla 9 se confirma lo observado en las superficies de respuesta, esto es, que para optimizar las variables de reacción frente a la eficiencia de eliminación de PCBs en la oxidación CWPO, se deben aplicar una baja velocidad de adición de agente oxidante, acompañada de una alta carga de catalizador dentro de los rangos estudiados, es decir, las condiciones óptimas de reacción serían: velocidad de adición de agente oxidante de 7,5mL/h y una carga de catalizador del 2%. Sin embargo, esto sugiere además que sería conveniente explorar velocidades de adición en un rango inferior a los 7,5mL/h, pero no tanto cargas de catalizador superiores al 2,0% p/v.

3.3.3 Seguimiento a OCs seleccionados, en los Ensayos Catalíticos. Al igual que para PCBs, para evaluar esta variable de respuesta en los ensayos realizados se analizaron muestras al iniciar la reacción oxidativa (muestra de entrada) y al finalizar (muestra de salida), utilizando la metodología descrita en la sección...2.1.3.2.2...Teniendo en cuenta que para las muestras de salida de la reacción oxidativa ( $t = 4$  horas) primero se filtró la muestra en papel cuantitativo para separar el catalizador. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 10; donde se muestran las concentraciones de entrada y salida a la reacción oxidativa, de los analitos de interés en el lixiviado, así como también su correspondiente porcentaje de remoción.

En las muestras de entrada y salida de los ensayos catalíticos se detectaron y caracterizaron trece compuestos organoclorados; en general las concentraciones encontradas están por encima de los límites de sensibilidad del método estandarizado, aunque no tanto como en el caso de los PCBs detectados. Para el caso de este tipo de contaminantes refractarios, los porcentajes de remoción observados son bajos en comparación con los obtenidos para PCBs. Esto se debe

a la mayor estabilidad del enlace C-Cl en el caso de esqueletos carbonados alifáticos respecto a los aromáticos, los cuales son más susceptibles de ataque por parte del radical hidroxilo, según lo reportado en literatura [44]. Estos porcentajes de eliminación podrían subir significativamente empleando condiciones más drásticas de presión, temperatura y tiempo de reacción, según se desprende de aproximaciones similares adoptadas en la literatura [45]. Normalmente la presencia de luz debería aumentar apreciablemente la velocidad de reacción observada con la tecnología CWPO, en el tratamiento de compuestos organoclorados. Como fuente de luz para asistir otras TAOs se han empleado lámparas de mercurio o xenón [32]. En el porcentaje de remoción indicado en la tabla 10 se observa que este oscila entre el 0,5 y 43,4% dependiendo de las condiciones de reacción adoptadas. Considerando el número y las conformaciones de los átomos de cloro y lo que esto supone respecto a la polaridad y estabilidad química de estos contaminantes, es posible también que el efecto de adsorción física de los analitos sobre el catalizador sólido sea más importante para endosulfan, sulfato de endosulfan, dieldrin, aldrin y los isómeros del HCH que para los demás OCs caracterizados, dada la alta polaridad del medio acuoso, y que por tanto la concentración final observada para estos últimos sea mayor.

---

<sup>44</sup> PEÑUELA, G., BARCÉLO, D., (1998) 81– 90.

<sup>45</sup> PEÑUELA, G., BARCÉLO, D., (1998) 605 – 612.

Tabla 10. Seguimiento de OCs entrada y salida de CWPO % de remoción.

ENSAYOS	CAO (M)	VA (mL/h)	CC (%p/v)	(OCs)	[ ] OCs ENTRADA	[ ] OCs SALIDA	% DE REMOCION
1	2,34	7,5	1	4,4' -DDD	0,0094	0,0092	2,0
				Endosulfan I	0,0023	0,0022	0,8
				4,4' - DDE	0,0027	0,0026	2,9
2	4,68	7,5	1	Aldrín	0,00008	0,00007	12,2
				Endosulfan I	0,0003	0,0001	43,4
				Dieldrín	0,0006	0,0005	12,4
				Sulfato de endosulfan	0,0003	0,0002	24,9
3	2,34	15	1	$\beta$ - HCH	<0,00007	<0,00007	No aplica
				Aldrín	<0,00007	<0,00007	No aplica
				Dieldrín	<0,00004	<0,00004	No aplica
				Endrín	<0,0002	<0,0002	No aplica
4	4,68	15	1	$\gamma$ - HCH	<0,0001	<0,0001	No aplica
				$\beta$ - HCH	<0,00007	<0,00007	No aplica
				Aldrín	<0,00007	<0,00007	No aplica
5	2,34	30	1	Heptacloro	0,0005	0,0004	12,1
				4,4' - DDE	0,0031	0,0029	6,6
				Sulfato de endosulfan	0,0013	0,0011	9,7
6	4,68	30	1	$\alpha$ - HCH	0,0018	0,0015	14,0
				4,4' - DDE	0,0034	0,0032	6,5
				Sulfato de endosulfan	<0,0001	<0,0001	No aplica
7	2,34	7,5	2	$\delta$ - HCH	0,0051	0,0045	11,9
8	4,68	7,5	2	$\gamma$ - HCH	0,00051	0,00039	24,3
9	2,34	15	2	$\delta$ - HCH	0,0038	0,0036	5,1
10	4,68	15	2	$\gamma$ - HCH	0,0031	0,0029	8,2
11	2,34	30	2	$\gamma$ - HCH	0,0034	0,0031	7,3
12	4,68	30	2	Heptacloro	0,0069	0,0067	2,8
				Epóxido de heptacloro	0,0079	0,0077	2,3
13	2,34	7,5	0,5	Heptacloro	0,0069	0,0067	2,7
				Epóxido de heptacloro	0,0079	0,0077	1,8
14	2,34	15	0,5	Epóxido de heptacloro	0,0052	0,0050	4,3
15	2,34	30	0,5	$\beta$ - HCH	<0,00007	<0,00007	No aplica
				Epóxido de heptacloro	0,0044	0,0043	1,5
				4,4' - DDE	0,0013	0,0012	9,8
				Sulfato de endosulfan	0,0011	0,0010	8,9
16	4,68	7,5	0,5	B- HCH	0,006	0,0058	3,1
				Heptacloro	0,0113	0,0111	2,0
				Aldrín	0,0037	0,0035	4,7
17	4,68	15	0,5	B- HCH	0,0066	0,0064	2,8
18	4,68	30	0,5	Heptacloro	0,01485	0,01482	0,2
				Endosulfan	0,000523	0,000519	0,7
				Sulfato de endosulfan	0,0043	0,0042	0,8

Condiciones de ensayos CAO= Concentración de agente oxidante; VA= Velocidad de adición de agente oxidante; CC= Carga de catalizador

En las Figuras 15 y 16 se muestran cromatogramas típicos (Ensayo catalítico 15), de compuestos organoclorados a la entrada y salida de la reacción CWPO.

Figura 15. Cromatograma de OCs de entrada a la reacción CWPO (Ensayo catalítico 15)

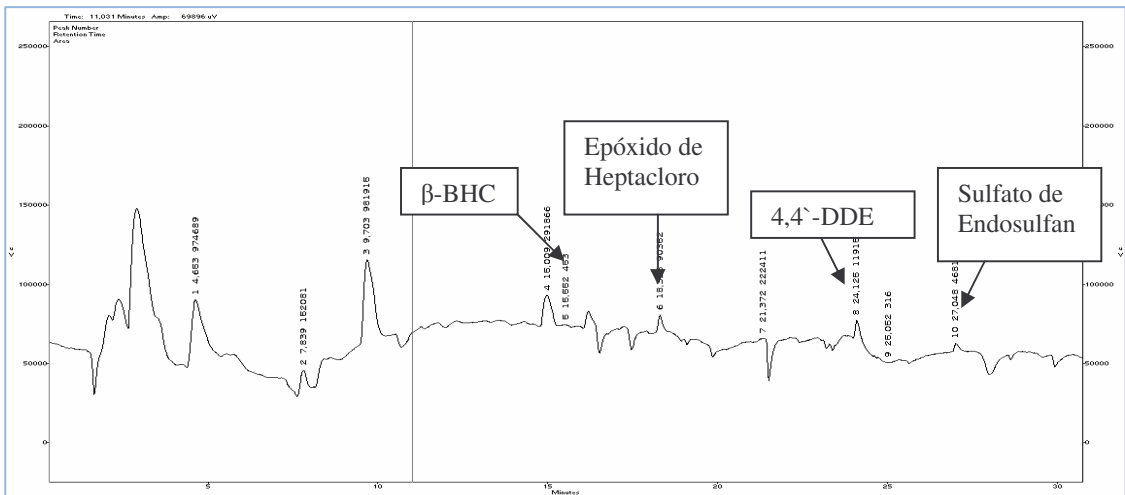
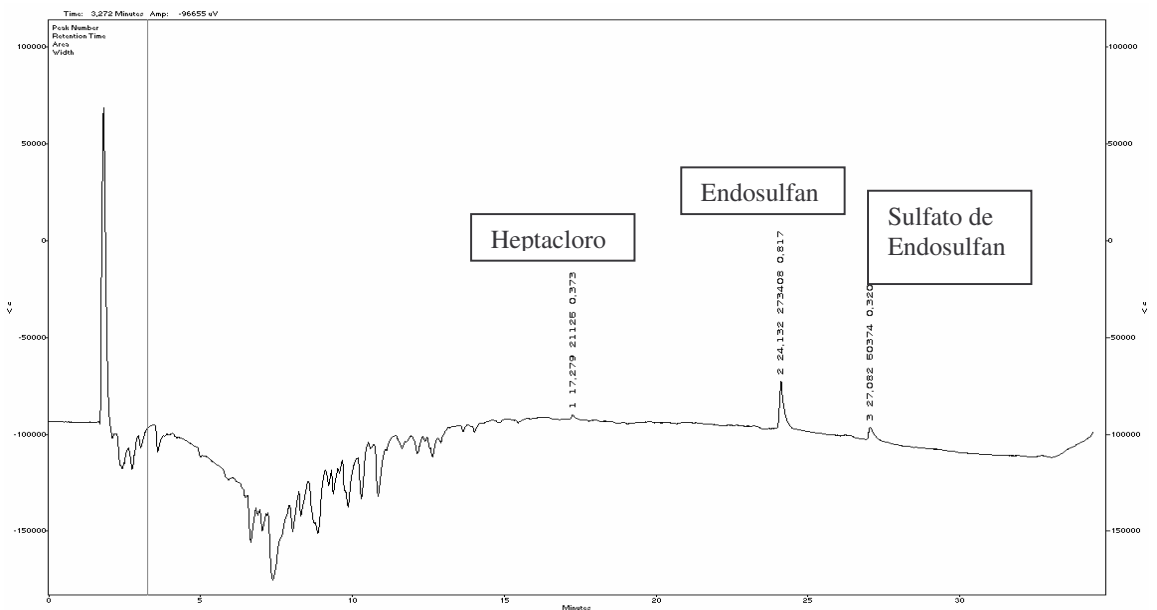


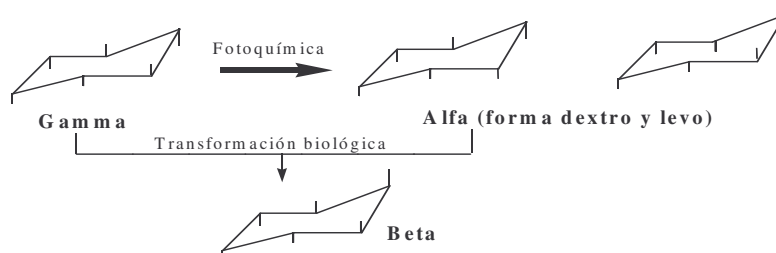
Figura 16. Cromatograma de OCs de salida de reacción CWPO (Ensayo catalítico 18).



El hecho de que los porcentajes de remoción para los OCs sean relativamente bajos se explica teniendo en cuenta la influencia del medio ambiente sobre cada pesticida, los compuestos organoclorados pueden interconvertirse fácilmente en sus isómeros por la acción conjunta de luz y oxígeno del medio ambiente; en este punto hay que tener en cuenta que en el sistema catalítico estudiado se burbujea

constantemente aire para mantener saturado el medio y desplazar el CO<sub>2</sub> generado en la reacción. De acuerdo a las concentraciones para el hexaclorociclohexano (HCH) en sus diferentes isómeros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  y  $\gamma$  - HCH), aunque los mecanismos de reacción aún no se han esclarecido, existe la posibilidad de interconversión fotoquímica de un isómero en otro, ya que el  $\gamma$  - HCH se convierte por fotoquímica al  $\alpha$  - HCH, a la vez que el  $\gamma$  - HCH y el  $\alpha$  - HCH pueden transformarse biológicamente al  $\beta$  - HCH, que es el isómero más persistente a la degradación al tener los átomos de cloro en posición ecuatorial, muy inertes y estables [46].

Figura 17. Interconversión del hexaclorociclohexano en sus isómeros.



Para el caso del heptacloro y el epóxido de heptacloro una de las razones que pueden explicar el aumento de epóxido en las muestras analizadas es la presencia de oxígeno y luz en el medio de reacción, promoviendo reacciones de epoxidación según la figura 18.

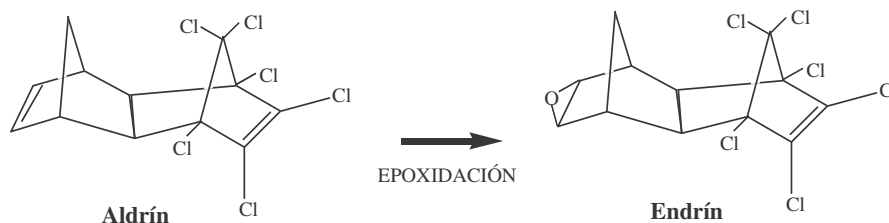
Figura 18. Reacción de epoxidación del heptacloro [25].



En el caso de Aldrín, este se interconvierte en Endrín de igual manera que el heptacloro en su epóxido, mediante un proceso de epoxidación, en presencia de luz y oxígeno en el medio de reacción.

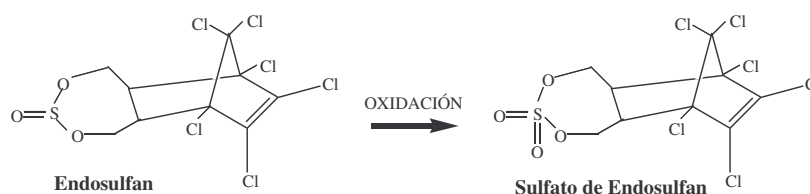
<sup>46</sup> STEVENS, M.F., G. EBELL P. SAILASAVONA. (1993) 238-241.

Figura 19. Reacción de epoxidación del Aldrín.



Para el caso del Endosulfan I, se puede degradar mediante oxidación a sulfato de endosulfan a lo largo de la reacción oxidativa [25].

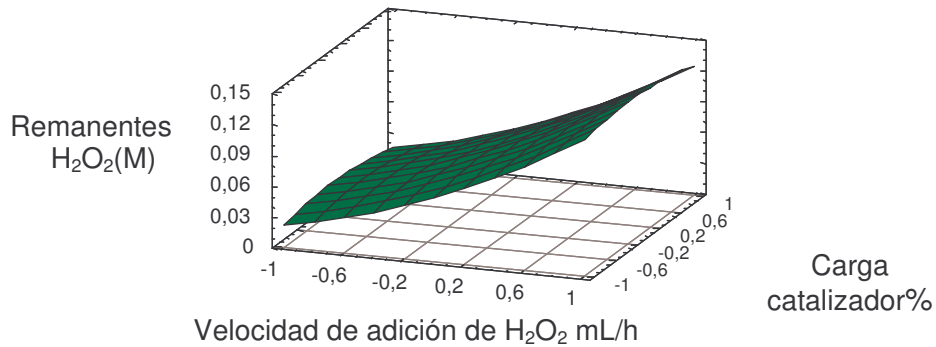
Figura 20. Oxidación de endosulfan a sulfato de endosulfan.



### 3.4 CORRELACIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN FRENTE A LAS CONCENTRACIONES REMANENTES DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

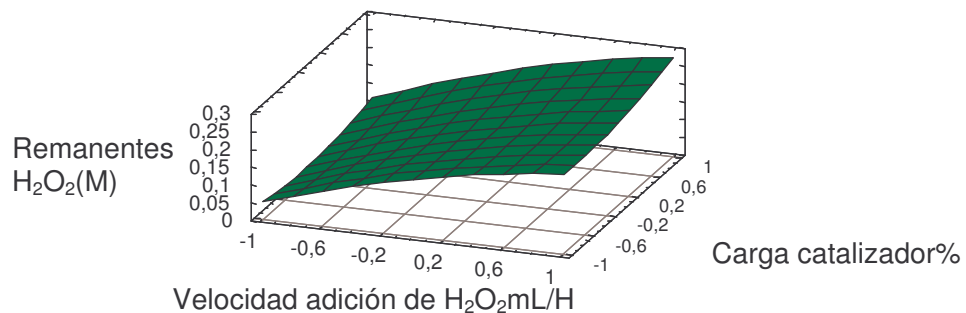
La concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción en un tiempo dado es una medida indirecta de la eficiencia del catalizador para activar el peróxido hacia especies radicales altamente reactivas en la oxidación de los compuestos orgánicos. Para analizar esta variable de respuesta, se tomó como punto de referencia el de 60 minutos de reacción, porque en este tiempo se asegura la adición continua del agente oxidante en las diferentes cargas de catalizador y a las tres velocidades de adición; esto permite definir cuales son las condiciones de oxidación más favorables para obtener altos porcentajes de remoción de PCBs y OCs, y a la vez concentraciones remanentes de peróxido lo más bajas posibles; bajo estas condiciones se puede inferir que el catalizador está activando eficientemente el agente oxidante. Para analizar estos datos igualmente se utilizó el paquete estadístico profesional Statgraphics<sup>®</sup> Plus versión 5.1 [43] citado anteriormente; los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Figura 21. Superficie de Respuesta para la Concentración de Peróxido de Hidrógeno Remanente a  $[H_2O_2] = 2,34M$ .



En las Figuras 21 y 22 se muestran las superficies de respuesta para la concentración remanente de agente oxidante en el medio de reacción a concentraciones de  $H_2O_2$  de 2,34M y 4,68M. En ella se observa que los valores más pequeños de concentración remanente de  $H_2O_2$  (0,027, 0,014M) se presentan en una velocidad de adición de -1, equivalente a 7,5mL/h, de manera prácticamente independiente respecto a la carga de catalizador en el rango estudiado, es decir, entre 0,5% y 2,0%.

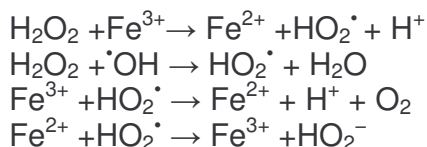
Figura 22. Superficie de Respuesta para la Concentración de Peróxido de Hidrógeno Remanente a  $[H_2O_2] = 4,68M$ .



La Figura 22 indica la superficie de respuesta para la concentración remanente de agente oxidante en el medio de reacción a concentración de 4,68M de  $H_2O_2$ . En

ella se observa que los valores más pequeños de concentración de remanentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,036; 0,045; 0,072M) se presentan a la menor velocidad de adición probada (7,5 mL/h), igualmente independiente de la carga de catalizador.

De las gráficas 21 y 22 se infiere que los valores más bajos de concentración remanente de peróxido de hidrógeno se registran a valores bajos de velocidad de adición del agente oxidante. Sin embargo, lo más llamativo es que no se observa efecto de la carga de catalizador, lo que sugiere que en los rangos de concentración y cantidad neta de peróxido adicionados, la reacción muestra una cinética aparente de orden 0 respecto al agente oxidante. En estas condiciones, la literatura plantea que sube la incidencia de reacciones colaterales (consumo de radicales hidroxilo, interconversión parásita entre  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), que disminuyen la eficiencia de la reacción de Fenton en fase homogénea [47]. Estas reacciones se relacionan a continuación:



Adicional a lo anterior, en condiciones de alta concentración remanente de peróxido comienza a ser también significativa la incidencia de la descomposición parásita en agua y oxígeno, lo que puede disminuir aún más la eficiencia en el aprovechamiento del agente oxidante. Según lo anterior, conviene además de explorar velocidades más bajas de adición del agente oxidante, estudiar cantidades netas de peróxido más pequeñas, o lo que es lo mismo, menores porcentajes PCEOC empleados.

---

<sup>47</sup> ZHANG H., CHOI H J., HUANGB P., (2005) 166–174



### 3.5. CORRELACIÓN ENTRE LA CARGA ORGÁNICA Y LA CONCENTRACIÓN DE PCBs Y OCs.

Tabla 11. Relación entre la concentración total de OCs, PCBs y DQO de salida y entrada a los ensayos catalíticos.

TEST	DQO ENTRADA (ppm)	DQO SALIDA (ppm)	[ ] TOTAL OCs ENTRADA(ppm)	[ ] TOTAL OCs SALIDA (ppm)	[ ] TOTAL PCBs ENTRADA (ppm)	[ ] TOTAL PCBs SALIDA(ppm)
1	8916,67	6333,33	0,014	0,014	0,59	<LD
2	3558,33	1941,67	0,0013	0,001	0,64	<LD
3	5166,67	3166,67	0,0004	0,0004	0,21	<LD
4	7250,00	3583,33	0,0002	0,0002	0,21	<LD
5	4250,00	3708,33	0,0048	0,005	0,61	<LD
6	4333,33	2500,00	0,0051	0,005	0,61	<LD
7	4166,67	2950,00	0,0005	0,004	1,39	<LD
8	4233,33	1950,00	0,004	0,0004	1,39	<LD
9	7050,00	6416,67	0,004	0,003	1,39	<LD
10	6000,00	5416,67	0,003	0,0023	0,21	<LD
11	6000,00	5641,67	0,003	0,0031	0,21	<LD
12	4583,33	3833,33	0,015	0,014	0,21	<LD
13	8916,67	7416,67	0,015	0,014	1,42	<LD
14	8916,67	6750,00	0,0052	0,0050	1,42	<LD
15	8916,67	5833,33	0,007	0,0067	1,42	<LD
16	8333,33	6166,67	0,021	0,020	1,40	<LD
17	8750,00	6833,33	0,006	0,0065	1,40	<LD
18	8750,00	7250,00	0,023	0,023	1,40	<LD

La variable de respuesta DQO se tuvo en cuenta en este estudio debido a que es una medida de la cantidad de materia orgánica total degradable y no degradable, lo que permite establecer el grado de contaminación de las muestras tomadas. En ésta investigación se buscó establecer la posible correlación existente entre la concentración de DQO y la concentración de OCs y PCBs presentes al inicio y al final de la reacción oxidativa, los datos obtenidos para DQO son tomados del trabajo realizado por integrantes del grupo de investigación Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño [48]. Analizando los datos obtenidos de las concentraciones totales de los compuestos de interés, registrados en la Tabla 11, se observa que la DQO de las muestras de entrada es mayor a la DQO de las muestras de salida, lo que confirma que si se está llevando a cabo una oxidación catalítica de materia orgánica; además las concentraciones de los compuestos organoclorados y PCBs que son altamente refractarios igualmente disminuyen al ser sometidos al proceso avanzado de oxidación demostrando de esta manera que estos se están transformando en moléculas más simples y biodegradables lo que se confirma con los porcentajes de remoción obtenidos para cada uno de ellos. De lo anterior se deduce que sí existe correlación entre la concentración de DQO y la concentración de PCBs y OCs, puesto que a medida que disminuye la DQO disminuye la concentración de material refractario. Además el índice de

biodegradabilidad aumenta dado que el material biorefractario ya degradado en moléculas menos complejas es potencialmente biodegradable.

---

<sup>48</sup> FIGUEROA, J., TUALCHÁ, M. Universidad De Nariño San Juan de Pasto, 2008. p 66.

## CONCLUSIONES

En la caracterización inicial de lixiviados provenientes del RSA, se detectaron tres PCBs: 31, 101 y 118, y trece compuestos organoclorados: 4,4'-DDD, Endosulfan, 4,4'-DDE, Aldrin, Dieldrin, Sulfato de Endosulfan,  $\beta$ - HCH, Endrin,  $\gamma$  – HCH, Heptacloro,  $\alpha$  – HCH,  $\delta$  – HCH, Epóxido de Heptacloro. La muestra caracterizada de lixiviados fue tomada a la salida del filtro FAFA con que cuenta el actual sistema de tratamientos del RSA.

Las muestras de lixiviados tomadas en esa etapa de tratamiento presentaron concentraciones de los PCBs 31,101 y 118, que sobrepasan los valores límite establecidos en el decreto 1594 de 1984 del Ministerio del Medio Ambiente a nivel nacional, y la EPA Americana. En consecuencia la disposición de estos vertimientos representa un riesgo potencial de contaminación tanto para los cuerpos naturales de agua cercanos como para los bosques, animales y en general el medio ambiente circundante. El alto poder de bioacumulación de estas sustancias constituye un riesgo a largo plazo sobre todos los seres vivos.

La aplicación de la tecnología CWPO asistida con una arcilla colombiana modificada con Al/Fe en condiciones de temperatura y presión ambiente de la ciudad de Pasto, permite la eliminación de los PCBs detectados con un porcentaje de eficiencia de hasta el 99% en 4h de reacción.

En el caso de los compuestos organoclorados detectados, mediante la misma tecnología fue posible disminuir su concentración entre un 0,5 y un 49% en el mismo tiempo de reacción. No obstante, la reactividad de estas sustancias es mucho menor frente a los radicales hidroxilos generados en el proceso, y se evidencia una alta incidencia de reacciones de isomerización que llevan a la detección de un amplio número de analitos a la salida de la reacción.

Mediante la obtención de superficies de respuesta a partir de un diseño experimental multifactorial, se logró establecer que la eliminación de los PCBs detectados en el lixiviado de interés se promueve mediante la aplicación de bajas velocidades de adición de agente oxidante, combinadas con altas cargas de catalizador, dentro de los rangos evaluados para cada una de estas variables de reacción.

El mismo comportamiento se evidencia con la obtención de las superficies de respuesta, cuando se toma la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en el medio de reacción, como variable de respuesta.

Se evidenció una correlación directa entre la eliminación de PCBs y OCs como sustancias altamente biorefractarias, y la eliminación de DQO documentada para la misma reacción en otro trabajo de investigación.

La arcilla modificada con el sistema metálico Al/Fe empleada en este trabajo mostró una actividad catalítica importante para la activación de  $H_2O_2$  hacia especies transitorias poderosamente oxidantes, capaces de mejorar significativamente las propiedades fisicoquímicas y organolépticas del lixiviado tratado.

## RECOMENDACIONES

Realizar un seguimiento de los compuestos PCBs y OCs a lo largo de todo el proceso oxidativo (0, 30, 60, 120, 180, 240 min), para determinar los posibles productos intermedios que se producen durante la reacción oxidativa y establecer de esta manera un posible mecanismo de degradación catalítica, utilizando para ello CG/DCE y como prueba confirmatoria CG/EM.

Analizar los productos gaseosos producidos durante la reacción de oxidación catalítica, con el fin de determinar la toxicidad que estos presentan para el medio ambiente, en caso de presentar alta toxicidad implementar un mecanismo para su control.

Se sugiere continuar con el estudio de PCBs y OCs en otras matrices ambientales como suelos y aguas cercanas al relleno sanitario Antanas de Pasto, para estimar el grado de contaminación en el medio ambiente y los posibles efectos sobre la salud humana.

Se sugiere adelantar investigaciones de recuperación de catalizador para su posterior utilización en reacciones oxidativas evaluando su estabilidad, eficiencia y actividad catalítica.

Continuar con trabajos a nivel de pre-grado en esta línea de investigación, desde la optimización de la preparación del catalizador en medio concentrado, obtención de arcillas pilarizadas con cationes diferentes a hierro, diferentes composiciones atómicas, diferentes condiciones de oxidación e incluir nuevas variables de respuesta.

Optimizar la reacción de catálisis heterogénea utilizando la metodología de superficies de respuesta para la remoción de materia orgánica de compuestos orgánicos persistentes y natural en otras matrices que representen un problema ambiental (aguas residuales de laboratorio) o sobre matrices en las que se desee mejorar sus propiedades fisicoquímicas (agua de consumo humano).

Adelantar un estudio de cinética de la catálisis heterogénea para el proceso CWPO en reactores batch, de manera que se pueda pronosticar el orden de la reacción y además predecir las remociones en el reactor.

## BIBLIOGRAFÍA

ABDELLAOUI, M., Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]. These de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers, (1999).

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14<sup>a</sup> Edición, 1975.

BASTIDAS, A; BENAVIDES, Y; BRAVO, L. Estandarización y Validación del Método Cromatográfico para la Determinación y Seguimiento de Pesticidas Organoclorados en el Proceso de Tratamiento de Lixiviados del Relleno Sanitario Antanas de la Ciudad de San Juan De Pasto. San Juan de Pasto, 2005. 140p. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.

BOULE P., BAHNEMANN D., ROBERTSON P., Environmental Photochemistry Part II. Ed. Springer. USA: 2006. 363 p.

BARBERÁ, C. Pesticidas agrícolas. Barcelona: Omega, 1989. p. 58.

BARRAULT J., ABDELLAOUI M., BOUCHOULE C., MAJESTE A., TATIBOUET J., LOULOU DI A., PAPAYANNAKOS., GANGAS N., *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 269-274.

BAUER R., WALDNER G., FALLMANN H., HAGER S., KLARE M., KRUTZLER T., MALATO S., MALETZKY P., *Today* 53 (1999) 131–144.

BARRAULT J., BOUCHOULE C., ECHACHOUI K., FRINI-SRASRA N., TRABESLI M., BERGAYA F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 225-230.

BENATTI C., GRANHEN C. Y APARECIDA T., *J. Environmental Management* 80 (2006) 66–74.

BUDA F., ENSING B., GRBNAU M., GUERENDS E., *Chem.—Eur. J.* 13 (2001) 2775–2783.

BARB W., BAXENDALE J., GEORGE P., HARGRAVE K., *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 462–616.

COLIN, B. Química Ambiental. Segunda Edición. España: Editorial Reverté, 2001. p 306.

CAPÓ, M. Principios de Ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del Medio Ambiente. España : Editorial McGraw-Hill, 2002. p 35-36.

DAZA C., MORENO S., MOLINA R., *Scientia et Técnica*, 25 (2004) 265-270.

DENG Y., ENGLEHARDT D., *Water Research* 40 (2006) 3683 – 3694.

DI IACONI C., RAMADORI R., LOPEZ A., *Biochemical Engineering Journal*, 31 (2006) 118–124.

DENG Y., *Journal of Hazardous Materials* xxx (2007) No de Pág 7.

EPA. Effluent guidelines and standard, Federal Register. US GPO. Washington, D.C, 1995.

EMPRESA METROPOLITANA DE ASEO E.S.P. Informe complementario. Pasto: 2001. p 37-39.

FIGUEROA, J., TUTALCHÁ, 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. San Juan de Pasto, 2008. 66p. Trabajo De Grado (Químico). Universidad De Nariño, Facultad De Ciencias, Departamento De Química. (Comunicación interna). Memorias Congreso Internacional TECSPAR.

GIROTO J., GUARDANI R., TEIXEIRA A., NASCIMENTO C. *Chemical Engineering and Processing*, 45 (2006) 523-532.

GALEANO, A., MORENO, S. Modificación de Arcillas Colombianas con Pilares Mixtos de Al - Fe, y su Evaluación en la Oxidación Catalítica de Fenol en Solución Acuosa Diluida. *Revista Colombiana de Química*, v.31, n.2, 2002.

KLIMMER, O. Plaguicidas: toxicología, sintomatología y terapia. Barcelona: Oikos-Tau, 1967. p 80.

KSIBI M., *Chemical Engineering Journal*, xxx(2006) xxx-xxx.

LAU L., WANG P., CHIU S., FANG H., *J. Environ. Sci.* 3 (2002) 388–392.

MELO, D; MONCAYO, L. Determinación de bifenilos policlorados en los lixiviados del relleno sanitario Antanas de Pasto. San Juan de Pasto, 2005. 120p. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.

MINISTERIO COLOMBIANO DE VIVIENDA, AMBIENTE Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto 1594 para Vertimientos, Colombia: 1984.

MINGLIANG L., DEREK B., PETER B., *Applied Catalysis B: Environmental* xxx (2008) No de pág 6.

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. Ciudad Universitaria. Bogotá. Colombia. 1997.

MOLINA R., MARTINEZ F., MELERO J., BREMNER D., CHAKINALA A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 197–206.

MOLINA C.B., CASAS J.A., ZAZO J.A., RODRÌGUEZ J.J. *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.

MOLINA M.F., MOLINA R., Y MORENO S., *Catalysis Today* 107–108 (2005) 426–43.

MORENO, S., GUTIERREZ, E., ALVAREZ, A., PAPAYANNAKOS, N. G., PONCELET, G., *Appl. Catal.* 165, (1997)103.

PITARCH, E. Desarrollo de metodología analítica para la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados en muestras biológicas humanas. Castellón de la Plana, .2001. Tesis Doctoral en Química Analítica. Universidad Jaumé I de Castellón, Departamento de Ciencias Experimentales.

PEÑUELA, G., BARCÉLO, D., *Journal of Chromatography A*, 823(1998)81– 90.

PEÑUELA, G., BARCÉLO, D., *Analytical Chemistry*, 17 (1998) 605 – 612.

RODRIGUEZ, J., LAFUENTE, A., *Tetraheron Letters*, 43(2002)9581 – 9583.

STEVENS, M.F., G. EBELL P. SAILASAVONA. *The medical Journal of Australia*. 15 (1993) 238-241.

SHELDON R., KOCHI J., Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds. Academic Press, New York (1980).



SANTOS. B., CABRERA. R. Vertederos, Desgasificación y Lixiviados. México : Editorial Limusa, 1998. p 157- 173.

SOTELO J., OVEJERO G., MARTINEZ F., MELERO J., MILIENI A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 281-294.

SPINICCI R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197 (2003) 147-155.

XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. 24 al 26 de mayo del 2006. EXPO Guadalajara.

YANG Y., HILDEBRAND F., *Analytica Chimica Acta*, 555 (2006) 364–369.

YAMAZAKI I., PIETTE L., *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1991) 7588–7593.

YANG Y., HILDEBRAND F., *Analytica Chimica Acta* 555 (2006) 364–369.

ZHAO S., BAO Y., GUO W., LEE F., *Department of Chemical and Biomolecular Engineering*, 9 ( 2006) número 3.

ZHANG H., CHOI H J., HUANGB P., *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 166–174

## ANEXOS

Anexo . Características fisicoquímicas y toxicológicas de los OCs y PCBs.

### 1. Compuestos organoclorados (OCs).

Aldrin.

Nombre químico: 1,2,3,4,10,10-Hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endo,exo-5,8- dimetanonaftaleno (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>).

Propiedades: Solubilidad en agua: 27 µg/L a 25° C.

Usos: El aldrin se produce comercialmente desde 1950, y hasta principios de los años 1970 se utilizaba en todo el mundo para controlar las plagas de suelos como gusanos de la raíz del maíz, elatéridos, gorgojo acuático del arroz y saltamontes. También se ha utilizado para proteger las estructuras de madera contra las termitas.

Persistencia: Se metaboliza fácilmente a dieldrín por efecto de plantas y animales. Se espera que su biodegradación sea lenta, se adhiere con fuerza a partículas de suelos y es resistente al lixiviado hacia aguas subterráneas. Se clasificó como sustancia con persistencia moderada.

Toxicidad: El aldrín es tóxico para los seres humanos. Se ha estimado que la dosis letal para un adulto es de aproximadamente 80 mg/kg de peso corporal.

La LD50 oral aguda en animales de laboratorio va de 33 mg/kg por peso corporal en conejillos de indias hasta 320 mg/kg por peso corporal en hámsteres. La toxicidad del aldrín en organismos acuáticos es variada. Los insectos acuáticos son el grupo de invertebrados más vulnerable. Los límites máximos de residuo en alimentos según recomendación de FAO/OMS varían entre 0.006 mg/kg de grasa láctea y 0.2 mg/kg de grasa de carne. Se han publicado valores de calidad del agua de 0.1 a 180 µg/L.

Dieldrin.

Nombre químico: 1,2,3,4,10,10-Hexacloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidroexo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O).

Propiedades: Solubilidad en agua: 140 µg/L a 20° C.

Usos: El dieldrin apareció en el mercado en 1948, después de la Segunda Guerra Mundial, y se utilizó principalmente para el control de insectos de suelos como el gusano de la raíz del maíz, gusano de alambre y gusano cortador.

Persistencia: El dieldrin es muy persistente en suelos y bioconcentrable en organismos.

Toxicidad: La toxicidad aguda en peces es elevada y moderada en mamíferos (LD50 en ratón y rata entre 40 y 70 mg/kg de peso corporal). Sin embargo, una administración diaria de 0.6 mg/kg en conejos tuvo efectos negativos en el índice de supervivencia. El aldrin y el dieldrin afectan principalmente el sistema nervioso central. Los límites máximos de residuo en alimentos según recomendación de FAO/OMS varían entre 0.006 mg/kg de grasa láctea y 0.2 mg/kg de grasa de aves. Se han publicado valores de calidad del agua entre 0.1 y 18 µg/L.

Endrin.

Nombre químico: 3,4,5,6,9,9-Hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-2,7:3,6-dimetanonaft[2,3-b]oxireno(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O).

Propiedades: Solubilidad en agua: 220-260 µg/L a 25° C.

Usos: El endrin se ha utilizado desde los años 1950 contra una gran variedad de plagas, principalmente en algodón, pero también en arroz, caña de azúcar, maíz y otros cultivos. También se ha utilizado como rodenticida.

Persistencia: El endrin es muy persistente en suelos.

Toxicidad: El endrín es muy tóxico en peces, invertebrados acuáticos y fitoplancton. Los valores de LD50 son, en su mayoría, inferiores a 1 µg/L. La toxicidad aguda en animales de laboratorio es alta, con valores de LD50 de 3-43 mg/kg, y una LD50 dérmica de 5-20 mg/kg en ratas.

Diclorodifeniltricloroetano (DDT).

Nombre químico: 1,1,1-Tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etano (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>).

Propiedades: Solubilidad en agua: 1.2-5.5 µg/L a 25°.

Uso: El DDT se utilizó por primera vez en la Segunda Guerra Mundial para controlar insectos vectores de enfermedades como el paludismo, dengue y tifoidea. Después se utilizó en una gran variedad de cultivos agrícolas.

Persistencia: El DDT es muy persistente en suelos.

Toxicidad: La concentración más baja reportada de DDT en dieta que causa adelgazamiento de los cascarones de huevo es de 0.6 mg/kg en el pato negro. La toxicidad aguda del DDT en mamíferos es moderada; con una LD50 en ratas de 113-118 mg/kg de peso corporal. El DDT tiene una actividad similar a la del estrógeno y es un posible carcinógeno en seres humanos. El nivel máximo de residuo en alimentos que recomienda la OMS/FAO se encuentra entre 0.02 mg/kg de grasa láctea y 5 mg/kg de grasa de carne roja. Los niveles máximos permisibles de DDT en agua potable (OMS) son de 1.0 µg/L.

## Endosulfan

Nombre químico: 6,7,8,9,10,10-Hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatíepin-3-óxido (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S).

Propiedades: Solubilidad en agua: 320 µg/L a 25° C.

Usos: El endosulfán se introdujo por primera vez en 1954. Se utiliza como insecticida de contacto y de ingestión y acaricida en una gran variedad de cultivos comestibles y no comestibles (té, verduras, frutas, tabaco, algodón), y controla más de 100 tipos de insectos y plagas. Las formulaciones de endosulfán se utilizan en la agricultura comercial y jardinería, así como para la conservación de maderas.

Persistencia: Tiene una persistencia moderada en suelos. El endosulfán tiene una capacidad moderada de adsorción en suelos. No es probable su lixiviación en aguas subterráneas. En plantas, el endosulfán se descompone rápidamente en el respectivo sulfato en la mayoría de las frutas y verduras.

Toxicidad: El endosulfán tiene una toxicidad moderadamente alta en especies de aves (LD50 oral de 31 - 243 mg/kg) y es muy tóxico en organismos acuáticos (LC50 a 96 horas de 1.5 µg/L en trucha arcoiris). También ha mostrado toxicidad alta en ratas (LD50 oral: 18 - 160 mg/kg, y dérmica: 78 - 359 mg/kg). Las ratas hembra parecen ser 4 o 5 veces más vulnerables a los efectos letales del endosulfán técnico que los machos. Existe fuerte evidencia de su potencial de perturbación endocrina.

## Heptacloro y Epóxido de Heptacloro.

Nombre químico: 1,4,5,6,7,8,8-Heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno (C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>).

Propiedades: Solubilidad en agua: 180 µg/L a 25° C.

Usos: El heptacloro se utiliza sobre todo contra insectos de suelo, termitas, insectos del algodón, saltamontes y el mosquito vector del paludismo. El epóxido de heptacloro es un producto más estable de la descomposición del heptacloro.

Persistencia: El heptacloro se metaboliza en epóxido de heptacloro en suelos, plantas y animales. Éste es más estable en sistemas biológicos y es carcinógeno. La vida media del heptacloro en suelos de regiones templadas es de 0.75 a 2 años. Su alto coeficiente de partición crea las condiciones necesarias para que se bioconcentre en organismos.

Toxicidad: La toxicidad aguda del heptacloro en mamíferos es moderada (se han publicado valores de LD50 de 40 a 119 mg/kg). La toxicidad en organismos acuáticos es mayor: se han encontrado valores de LC50 de 0.11 µg/L en camarón rosado. Los niveles máximos de residuo que recomienda la FAO/OMS están entre 0.006 mg/kg de grasa láctea y 0.2 mg/kg de grasa en carne de ave o roja.

Hexaclorociclohexanos (HCH).

Nombre químico: 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano (isómeros mezclados) ( $C_6H_6Cl_6$ ).

Propiedades:  $\gamma$ HCH 11.8 solubilidad en agua: 7 mg/L a 20° C

Usos: Las formulaciones principales son: "HCH técnico", mezcla de diversos isómeros, entre ellos  $\alpha$ -HCH (55-80%),  $\beta$ -HCH (5-14%) y  $\gamma$ -HCH (8-15%), y "lindano", que es esencialmente  $\gamma$ -HCH puro. El lindano ha sido uno de los insecticidas más utilizados en el mundo entero. En los años 1940 se descubrieron sus propiedades como insecticida. Se utiliza para controlar una gran variedad de insectos chupadores y masticadores y se ha utilizado para el tratamiento de semillas en suelos, en productos biocidas para el hogar, y como conservador de textiles y de madera.

Persistencia: El lindano y otros isómeros de HCH son relativamente persistentes en suelo y agua.

Toxicidad: El lindano es moderadamente tóxico en invertebrados y peces, con valores de LC50 de 20-90  $\mu$ g/L. La toxicidad aguda en ratones y ratas es moderada, con valores de LD50 entre 60-250 mg/kg. Según algunos estudios, el lindano no tiene potencial mutagénico, pero ocasiona perturbaciones endocrinas.

## 2. Bifenilos policlorados (PCBs).

Propiedades Físicoquímicas de los PCBs.

- Densidad relativa con respecto al agua (agua = 1): 1,5

- Presión de vapor a presión atmosférica y 25° C: 0,01
- Rango de destilación: 365° – 390° C
- Punto de fusión: 29° C
- Punto de ebullición: 322° C
- Constante dieléctrica alta
- Gran estabilidad térmica y química.

La LC50 en etapa larval de trucha arcoiris es de 0.32  $\mu$ g/L. Por lo regular, la toxicidad aguda de los PCBs en mamíferos es baja, con valores de LD50 de 1 g/kg en ratas. Los PCB han sido clasificados como sustancias que provocan perturbación endocrina en organismos intactos.

Estudios realizados en animales indican que los PCBs son oncogénicos (causan tumores) y también en las personas se ha determinado la probabilidad de que los PCBs y mezclas que los contienen sean carcinogénicas. La piel absorbe el PCB produciendo sequedad y enrojecimiento, en algunos casos se puede producir cloroacné (lesiones dérmicas severas) en el personal expuesto a PCBs en el lugar

de trabajo; los casos severos de cloroacné son dolorosos y desfigurantes, pudiendo ser persistentes.

El contacto con la vista produce enrojecimiento y dolor. La ingesta, produce dolor de cabeza y fiebre. Se han detectado cambios en pacientes relacionados con desórdenes funcionales en el sistema nervioso, especialmente en la corteza cerebral, causando dolores de cabeza, vértigo, depresión, nerviosismo y fatiga.

Anexo B. Ecuaciones de calibración utilizadas para la determinación de OCs y PCBs.

### 1. Ecuaciones de Compuestos Organoclorados OCs

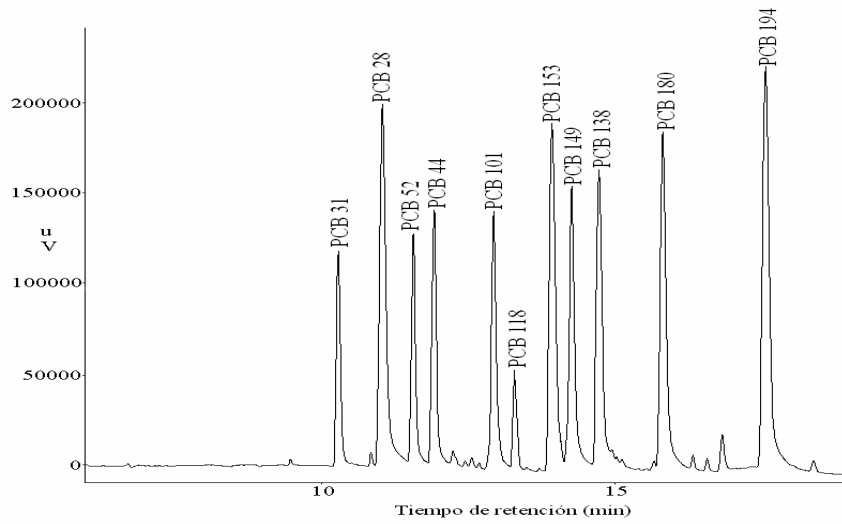
COMPUESTO ORGANOCOLORADO	ECUACIÓN
$\alpha$ - HCH	$y = 3867650,08X + 29590,72$
$\Gamma$ - HCH	$y = 2E +06X + 18152$
$\delta$ - HCH	$y = 3256909,50X + 28031,10$
$\beta$ - HCH	$y = 3044002,73X + 23649,71$
Heptacloro	$Y = 1770289,36X + 5831,58$
Aldrín	$Y = 2912527,78X + 15121,71$
Epóxido de heptacloro	$Y = 2493907,77X + 4238,85$
Endosulfan I	$Y = 2541677,63X + 9630,02$
4,4` - DDE Y Dieldrín	$Y = 4665164,79X + 5297,00$
Endrín	$Y =1327570,19X + 657686$
4,4`-DDD	$Y = 1563040,81X + 22464,89$
Sulfato de endosulfan	$Y = 1567123,97X + 14559,11$

### 2. Ecuaciones de Bifenilos Policlorados PCBs

PCB	ECUACION
31	$y = 217241X + 11829$
101	$y = 330306X + 15277$
118	$y = 89083X + 16251$

## Anexo C. Cromatogramas de patrones de PCBs y OCs

### PCBS



### OCs

