

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

JAZMIN DEL ROSARIO FIGUEROA
MELVA JOHANA TUTALCHA CHAMORRO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUIMICA
PASTO – COLOMBIA
2008

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

JAZMIN DEL ROSARIO FIGUEROA
MELVA JOHANA TUTALCHA CHAMORRO

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

Director:
LUIS ALEJANDRO GALEANO Químico M.Sci.

Co-director:
MILTON ROSERO MOREANO Químico M. Sci.

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUIMICA
PASTO – COLOMBIA
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

Inicialmente al M.Sci. Luís Alejandro Galeano y M.Sci. Milton Rosero Moreano, directores de este trabajo de grado, por su constante orientación, dedicación y paciencia a lo largo de la elaboración de la propuesta, consecución de recursos y ejecución del mismo. Mil gracias por brindarnos su confianza, su respaldo y por transmitirnos además, la perseverancia y el empeño siempre necesarios.

A la Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados de la Universidad de Nariño, por el soporte Financiero para la realización de esta investigación; Convocatoria trabajos de grado-2007, de igual forma a la Empresa Metropolitana de aseo EMAS S.A. E.S.P por los recursos destinados y la colaboración prestada.

A la jefatura de laboratorios de la Universidad de Nariño periodo 2004-2007 a cargo del I.A. Germán Chávez y periodo 2008-2011 a cargo Tec. Qca. Piedad Rebolledo por su colaboración en la gestión de recursos técnicos.

A quienes hacen parte de las secciones de Laboratorios Especializados y Laboratorios de Docencia de la Universidad de Nariño que siempre estuvieron dispuestos a proporcionarnos su ayuda, especialmente a Susana Calpa, María del Rosario Carreño, Mónica Hernández, Mabel Tupáz, David Arturo, Jenny Mera y Guido Villota, de igual forma al profesor Roberto García a cargo del Laboratorio de Hidráulica de la Facultad de Ingeniería por colaboración técnica.

Al departamento de Química y su cuerpo de docentes por contribuir a nuestra formación profesional, principalmente al M.Sci Jesús Romo por su interés y preocupación.

A los integrantes del Grupo de Investigaciones en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC), por su amistad y apoyo.

Al Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines de la Universidad de Caldas (GICTA) y al personal de Laboratorio de Calidad Ambiental de la Universidad Tecnológica de Pereira, por la asesoría prestada.

A nuestros compañeros y amigos Zandra Erira, Alex Cuarán, Beatriz Díaz, Licenia Hernández, Ana María Hernández, Jenny Ordoñez y Claudia Benavides, por su amistad, por todo su valioso apoyo y las constantes palabras de ánimo que nos sirvieron de motivación durante la realización de este trabajo de grado.

DEDICATORIA

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

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

A mis hermanos Oscar, Mario Javier y Jhon por su amor, su confianza, por ser mi apoyo constante, mi ejemplo a seguir. A Paola y Dieguito por su alegría y ternura.

A las personas con quienes a diario conviví, de quienes recibí las palabras adecuadas en el momento oportuno, a quienes estimo con todo el corazón y estoy infinitamente agradecida: Melva Johana Tatalchá, Zandra Erika, Alex Cuarán, Susana Calpa, Liliana Chapal, Claudia Benavides, Jenny Ordoñez, Alejandro Galeano y Milton Rosero.

A Paola Mier, Gina Suarez, Beatriz Díaz, Mauricio Muñoz, Leonardo Alvarado, Licenia Hernández, Jhon Villarreal, Juan Pablo Jiménez, Juan Pablo Torres, Ana María Hernández y Ricardo Rosales gracias por todos los momentos compartidos y por hacer mi vida mucho más amena en este paso por la Universidad.

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

JAZMÍN FIGUEROA

DEDICATORIA

A Dios, por toda la fuerza espiritual y voluntad necesaria para cumplir con esta meta; por darme una familia comprensiva, cariñosa y estar junto de personas de las que he aprendido y estimo mucho.

A mis padres, Segundo Gerardo Tutalchá y Aura Chamorro; por su enseñanza permanente, por sus constantes consejos y apoyo. A mi madre gracias por ser una grandiosa madre, persona y amiga, por ayudarme a salir adelante y no dejarme derrumbar en los momentos difíciles. A ellos les debo lo que soy ahora. Mil gracias.

A mis hermanas Sandra y Angélica, mi hermano Alfredo, a mis sobrinos Gabriela y Julián, y a la paquita; por su cariño y sus palabras de motivación.

A Susanita Calpa y al profesor Jesús Romo; más que profesores, fueron, son y serán unos buenos amigos. Les estaré infinitamente agradecida y espero en esta nueva etapa contar siempre con su amistad.

A Jazmín, mi compañera de tesis, por su paciencia, amistad y apoyo. Le deseo los mejores éxitos en su vida personal y profesional.

A Zandra Eira, Alex Cuarán, Licenia Hernández, Ana María Hernández y Ricardo Rosales, por ser los mejores amigos, por su apoyo, consejo y palabras de aliento. Por acompañarme en toda mi carrera y por brindarme su apoyo permanente. Les deseo lo mejor y que hagan realidad sus sueños.

A Paola, Gina, Betty, Ángela, Mauricio, Leonardo, Jhon Villarreal, Juan Pablo Jiménez, Juan Pablo Torres, mis compañeros y amigos durante la carrera. Gracias por su comprensión.

Finalmente a todas las personas que hicieron posible que cumpliera con mi meta, gracias por hacer que este sueño fuera una realidad.

MELVA JOHANA

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	21
1.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	21
2. MARCO REFERENCIAL	22
2.1 ARCILLAS	22
2.1.1 Estructura de las Arcillas	22
2.1.2 Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas	23
2.1.2.1 Superficie Específica	24
2.1.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico	24
2.1.2.3 Capacidad de Adsorción y Absorción	24
2.1.2.4 Hidratación e Hinchamiento	24
2.2 ARCILLAS PILARIZADAS	25
2.3 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	26
2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)	27
2.4.1 Proceso CWPO	29
2.4.2 Reacción Fenton - Activación del Peróxido de Hidrógeno	30
2.5 LIXIVIADOS	34
2.5.1 Características de los Lixiviados	34
2.5.2 Tratamiento Biológico – Fisicoquímico de Lixiviados	35

2.6 VARIABLES DE RESPUESTA	37
2.6.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	37
2.6.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	38
2.6.3 Metal Activo Disuelto	38
2.7 ESTANDARIZACION Y VALIDACION DE METODOLOGIAS ANALITICAS	39
2.7.1 Linealidad e Intervalo de Respuesta Lineal	40
2.7.2 Límite de Detección (LD)	40
2.7.3 Límite de Cuantificación (LQ)	41
2.7.4 Sensibilidad	41
2.7.5 Precisión	41
2.7.6 Exactitud	41
2.8 CARTAS DE CONTROL	42
2.8.1 Criterios para el Uso de Cartas de Control	43
3. METODOLOGÍA	45
3.1 NORMALIZACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A REFLUJO CERRADO PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN LIXIVIADOS	45
3.1.1 Elaboración de Curva de Calibración	46
3.1.2 Ensayos de Repetitividad y Reproducibilidad	46
3.2 SEGUIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL MÉTODO WINKLER PARA LA DETERMINACIÓN DE DBO ₅ EN LIXIVIADOS	47
3.3 OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR	48
3.3.1 Lavado del Material de Partida	48
3.3.2 Preparación del Catalizador por Intercalación y Pilarización	48
3.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR	49

3.4.1 Análisis Químico Elemental del Catalizador por EAA	49
3.4.2 Difracción de Rayos X en Polvo (DRX)	50
3.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL SÓLIDO Y ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN DEL PROCESO CWPO	50
3.5.1 Muestreo del Lixiviado	50
3.5.2 Evaluación Catalítica	50
3.5.3 Diseño Experimental	53
3.6 ESTABILIDAD DEL METAL ACTIVO EN EL CATALIZADOR	53
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	55
4.1 NORMALIZACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A REFLUJO CERRADO PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN LIXIVIADOS	55
4.1.1 Curva de Calibración	55
4.1.2 Ensayos de Repetitividad y Reproducibilidad	56
4.2 SEGUIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL MÉTODO WINKLER PARA LA DETERMINACIÓN DE DBO ₅ EN LIXIVIADOS	58
4.3 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL CATALIZADOR	60
4.3.1 Análisis Químico Elemental	60
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX-polvo)	61
4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA ARCILLA MODIFICADA	62
4.4.1 Desarrollo del Diseño Experimental	62
4.4.2. Estabilidad Química del Hierro en el Catalizador	69
5. CONCLUSIONES	71
6. RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS	80

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación	29
Tabla 2. Soluciones de Control Interno para la Determinación de DQO	46
Tabla 3. Condiciones de Almacenamiento y Preservación de las Muestras	50
Tabla 4. Variables Sujeto de Estudio	51
Tabla 5. Niveles y Factores del Diseño Experimental	53
Tabla 6. Marca y Referencia de Equipos usados en la Metodología	55
Tabla 7. Registro General de Datos para la Determinación de DQO	56
Tabla 8. Prueba para Verificar la Aceptación de las Desviaciones Estándar	57
Tabla 9. Resultados del Análisis Químico Elemental (% en peso)	60
Tabla 10. Resultados de Porcentaje de Remoción de DQO e Incremento Porcentual de IB obtenidos en el Diseño Experimental para una Concentración de H ₂ O ₂ de 2,34M	63
Tabla 11. Resultados de Porcentaje de Remoción de DQO e Incremento Porcentual de IB obtenidos en el Diseño Experimental para una Concentración de H ₂ O ₂ de 4,68M	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura Clásica de una Montmorillonita	23
Figura 2. Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización	25
Figura 3. Tratamiento Biológico – Físicoquímico actual en el RSA	36
Figura 4. Elementos Básicos de las Cartas de Control de Medias y Medidas Individuales	43
Figura 5. Procedimiento para la Determinación de DQO en lixiviados	45
Figura 6. Procedimiento para la Determinación de DBO ₅ en lixiviados	47
Figura 7. Procedimiento para la Obtención del Catalizador por Intercalación y Pilarización	49
Figura 8. Esquema del Reactor Semi-batch	52
Figura 9. Procedimiento para la Determinación de Hierro Disuelto	54
Figura 10. Gráfico de Control DBO ₅ para la Solución Patrón	59
Figura 11. Gráfico de Control DBO ₅ para el Blanco	59
Figura 12. DRX Material de Partida, Intercalado y Pilarizado	60
Figura 13. Gráficos de Pareto Estandarizados para el Porcentaje de Remoción DQO e Incremento Porcentual de IB, a una Concentración de H ₂ O ₂ de 2,34M	64
Figura 14. Gráficos de Pareto Estandarizados para el Porcentaje de Remoción DQO e Incremento Porcentual de IB, a una Concentración de H ₂ O ₂ de 4,68M	64
Figura 15. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Remoción de DQO empleando una Concentración de H ₂ O ₂ de 2,34M	65
Figura 16. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Remoción de DQO empleando una Concentración de H ₂ O ₂ de 4,68M	66
Figura 17. Valores de H ₂ O ₂ /Fe(III) _(s) obtenidos en las diferentes Condiciones de Reacción	67
Figura 18. Superficie de Respuesta para el Incremento Porcentual de IB empleando una Concentración de H ₂ O ₂ de 2,34M	68
Figura 19. Superficie de Respuesta para el Incremento Porcentual de IB empleando una Concentración de H ₂ O ₂ de 4,68M	68

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Curvas de Calibración para DQO y Hierro Lixiviado.

Anexo B. Cálculo de LD y LQ Por el Método de Miller para Validación de DQO

Anexo C. Resultados de los Ensayos Catalíticos

Anexo D. Grafico de Residuos para el Porcentaje de Remoción de DQO para una Concentración de H_2O_2 de 2,34M

Anexo E. Grafico de Residuos para el Incremento Porcentual de IB para una Concentración de H_2O_2 de 2,34M

Anexo F. Grafico de Residuos para el Porcentaje de Remoción de DQO para una Concentración de H_2O_2 de 4,68M

Anexo G. Grafico de Residuos para el Incremento Porcentual de IB para una Concentración de H_2O_2 de 4,68M

LISTA DE ABREVIATURAS

EMAS: Empresa Metropolitana de Aseo Pasto
RSA: Relleno Sanitario Antanas
DQO: Demanda Química de Oxígeno
DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco Días
COT: Carbono Orgánico Total
IB: Índice de Biodegradabilidad
TAOs: Tecnologías Avanzadas de Oxidación
PAOs: Procesos Avanzados de Oxidación
CWPO: Catalytic Wet Peroxide Oxidation (Oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido)
GIMFC: Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
GICTA: Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines
CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico
PILCs: Arcillas Pilarizadas
DRX: Difracción de Rayos X
UV: Ultravioleta
UVV: Ultravioleta de Vacío
ppb: Partes por billón
CWAO: Catalytic Wet Air Oxidation (Oxidación catalítica en fase húmeda con aire)
BTEX: Benceno-Tolueno-Etilbenceno-Xileno
PCBs: Bifenilos Policlorados
LD: Límite de Detección
LQ: Límite de Cuantificación
IUPAC: International Union for Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
ICC: Estándar Interno de Control de Calidad
LC: Línea Central
LSA: Línea Superior de Advertencia
LIA: Línea Inferior de Advertencia
LSC: Línea Superior de Control
LIC: Línea Inferior de Control
AWWA: American Water Works Association (Asociación Americana de Trabajos en Agua)
APHA: American Public Health Association (Asociación Americana de Salud Pública)
FHP: Ftalato Ácido de Potasio
FAFA: Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente
OD: Oxígeno Disuelto

ODi: Oxígeno Disuelto Inicial

ODf: Oxígeno Disuelto Final

BV-Na: Bentonita del Valle del Cauca Sódica

I-BVC: Bentonita del Valle del Cauca Intercalada

P-BVC: Bentonita del Valle del Cauca Pilarizada

EAA: Espectroscopía de Absorción Atómica

PCEOC: Porcentaje de la Cantidad Estequiométrica Teórica necesaria Para la Oxidación Cuantitativa

ANOVA: Análisis de Varianza

Gl: Grados de Libertad

ppm: Partes por millón

ACODAL: Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental

INVEMAR: Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras "José Benito Vives De Andrés"

RESUMEN

En esta investigación se estudió la disminución de carga orgánica presente en muestras de lixiviados provenientes del sistema de tratamiento convencional del Relleno Sanitario Antanas de la ciudad de Pasto, mediante la aplicación de la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO), en presencia de una bentonita colombiana modificada con hierro como sólido activo; se determinaron como variables de respuesta el Porcentaje de Remoción de DQO y el Incremento Porcentual de IB, la primera medida a partir de los valores de DQO obtenidos a 60min de reacción y la segunda mediante los resultados para DBO₅ y DQO a 240min de reacción. Con el fin de encontrar las mejores condiciones experimentales que favorecieran a estas, fueron establecidas dos variables de reacción que fueron correlacionadas mediante la aplicación de un diseño experimental 2³, en este se estudió el efecto de tres valores de dos factores experimentales: carga del catalizador (0,5; 1 y 2% p/v) y velocidad de adición (7,5mL/h; 15mL/h y 30mL/h) para dos concentraciones de H₂O₂ establecidas estequiométricamente 2,34M y 4,68M, el volumen total de solución H₂O₂ adicionada en todos los casos fue de 30mL. Se determinó además la estabilidad química del hierro en el catalizador por EAA.

La técnica CWPO activada con un catalizador tipo Al/Fe-PILC permitió mejorar la calidad del lixiviado de interés en términos de disminución del color, olor y cantidad de carga orgánica. A partir de los resultados de porcentaje de remoción de DQO a las condiciones de reacción fue posible determinar que la óptima relación H₂O₂/Fe(III)_(s) para el sistema pseudo-Fenton en fase heterogénea trabajado en esta investigación es ~ 1,56, valor que permitió alcanzar la remoción máxima correspondiente a 54%. Los IB de las muestras de salida en todos los casos fueron superiores a los de entrada, alcanzando en algunos casos según las condiciones de reacción valores mayores al doble del IB inicial. Finalmente las bajas concentraciones de hierro lixiviado corroboran la alta estabilidad del catalizador y la viabilidad de su aplicación en el tratamiento de lixiviados por CWPO.

ABSTRACT

This research studied about the decrease of organic load in which are presented in samples of leachates originating of the system of conventional treatment of the Antanas Sanitary Filling of the Pasto city, by means of the application of the humid catalytic oxidation with hydrogen peroxide (CWPO), in the presence of a bentonita Colombiana modified with iron like active solid; it determine as variable of answers the percentage of separation of DQO and the increase of IB, the first measurement from the values of DQO obtained to 60min of reaction and second by means of the results for DBO₅ and DQO to 240min of reaction. With the purpose of to find the best conditions experimental than they favored to these, were established two variables of reaction that were correlated by means of the application of an experimental design 2³, in this research the effect of three values of two experimental factors: load of catalyst (0,5; 1 and 2% p/v) and speed of addition (7,5mL/h; 15mL/h and 30mL/h) for two concentrations of established H₂O₂ stoichiometrically 2,34M and 4,68M, the total volume of solution H₂O₂ added in all the cases were of 30mL. The persistence of chemical agents to the iron in the catalyst by EAA was determined in addition.

The CWPO Technique activated with a catalytic type Al/Fe-PILC allowed to improve the quality of the leachate one of interest in terms of diminution of the color, smell and amount of organic load. From the results of percentage of removal of DQO to the conditions of reaction it was possible to determine that the optimum relation H₂O₂/Fe (III) (s) for the pseudo-Fenton system in heterogeneous phase worked in this research is ~ 1.56, value that allowed to reach the maximum removal corresponding to 54%. The IB of the samples of exit in all the cases went superiors to those of entrance, reaching in some cases according to the conditions of reaction values majors to the double of IB the initial. Finally the low lexivado iron concentrations corroborate the high stability of the catalyst and the viability of their application in the treatment of leached by CWPO.

INTRODUCCION

La Empresa Metropolitana de Aseo EMAS S.A. E.S.P. es la encargada de la disposición de residuos sólidos urbanos generados en la ciudad de Pasto y algunos municipios anexos; esta práctica se lleva a cabo desde hace aproximadamente ocho años en el Relleno Sanitario Antanas (RSA) ubicado en la vía Pasto – Buesaco a 10Km de la ciudad, en donde la descomposición de los residuos sólidos, la liberación de la humedad inicial contenida en ellos y la interacción con el agua superficial infiltrada al relleno han generado la producción de lixiviados, líquidos de alto poder contaminante, que se caracterizan por tener una alta carga orgánica generalmente estimada mediante la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5) y Carbono Orgánico Total (COT). La degradación de esta carga orgánica depende en gran medida de la edad del relleno sanitario, puesto que lixiviados maduros (provenientes de rellenos sanitarios de más de cinco años de funcionamiento) presentan gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios de elevado peso molecular, difíciles de degradar y que producen una baja relación DBO_5/DQO , también conocida como Índice de Biodegradabilidad (IB). Las características de este tipo de lixiviados hacen que no sean fácilmente tratados por métodos convencionales como los biológicos, y que sea necesario considerar procesos alternativos para su tratamiento [1]. Actualmente, en el RSA se realiza un tratamiento biológico seguido de un tratamiento fisicoquímico a los lixiviados producidos, el efluente resultante es recirculado a través de una etapa de bioremediación y finalmente es infiltrado al suelo [2].

Con el fin de optimizar el tratamiento que actualmente se realiza sobre los lixiviados del Relleno Sanitario Antanas, este trabajo plasma los resultados obtenidos en el estudio de la potencial aplicación de una tecnología avanzada de oxidación (TAO) o proceso avanzado de oxidación (PAO), empleando como catalizador una arcilla modificada con el sistema metálico mixto Al/Fe y peróxido de hidrógeno como agente oxidante, sobre el tratamiento de este tipo de efluentes contaminantes. La tecnología probada es la “Oxidación Catalítica Húmeda con Peróxido” conocida como CWPO por sus siglas en inglés (Catalytic Wet Peroxide Oxidation). Este tipo de procesos han mostrado ser eficientes en el tratamiento de efluentes contaminantes como las aguas residuales e industriales, pero no ha sido probado en el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario, una matriz contaminante mucho más compleja.

Los catalizadores sólidos empleados en los PAOs, permiten oxidar diversas moléculas orgánicas refractarias y no refractarias en medio acuoso, y resultan una

[1] DENG, Y. y ENGLEHARDT, J.D.

[2] Diagnóstico realizado por la Empresa Metropolitana de Aseo EMAS.

solución atractiva y eficaz para la recuperación de aguas contaminadas, porque evita los inconvenientes asociados a la introducción de especies activas en fase homogénea que deben ser retiradas al final, y la formación de subproductos nocivos durante el tratamiento, por ejemplo cuando se aplica una etapa de desinfección con cloro; por su parte, el catalizador sólido es fácilmente recuperable del efluente, mientras mantiene disponibles las especies activas durante numerosos ciclos de reacción, reduciendo considerablemente los costos de operación [3]. Los tratamientos biológicos, aunque permiten tratar la mayor parte de los contaminantes orgánicos a un costo muy reducido, conducen a la formación de una cantidad importante de lodos que deben ser retirados y tratados posteriormente, y en general no logran eliminar contaminantes tóxicos y refractarios, que suelen estar presentes en concentraciones no despreciables en lixiviados. Por último, la arcilla natural empleada para la preparación del catalizador es una materia prima de bajo costo y alta disponibilidad en el país, lo que en consecuencia supone conferirle valor agregado a este tipo de minerales en el ámbito local.

Este trabajo se desarrolló en el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño con el apoyo constante del Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines de la Universidad de Caldas (GICTA), con el ánimo de generar alternativas tecnológicas ambientalmente amigables y económicamente viables que contribuyan a la recuperación de efluentes altamente contaminantes como los lixiviados de relleno sanitario, para disminuir el impacto ambiental que pueden generar en su disposición. Igualmente, se busca aportar resultados y conocimiento significativo que sirvan de base para la realización de nuevos trabajos de grado en esta misma línea, con una aplicación directa para los rellenos sanitarios, de amplio interés, pero particularmente para la empresa de aseo de Pasto EMAS E.S.P, a la cual se hacen sugerencias concretas hacia el mejoramiento del actual sistema de tratamiento con que cuenta el RSA. Un análisis más ambicioso de los resultados permitiría proponer cambios importantes en la normatividad vigente que regula la disposición de este tipo de residuos contaminantes en el país (Normas de vertimientos, artículo 7 Decreto 1594/84).

[3] PINTAR, A.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de una arcilla modificada con hierro, como catalizador activo en la oxidación de la carga orgánica presente en lixiviados provenientes del Relleno Sanitario Antanas de Pasto, aplicando el proceso avanzado de oxidación CWPO.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Normalizar y validar las técnicas analíticas de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5) por Método Winkler, Demanda Química de Oxígeno (DQO) por Método colorimétrico a reflujo cerrado, con las cuales se estimará la eficiencia catalítica de la arcilla modificada en la reacción de interés.
- Evaluar la actividad catalítica del material modificado, en la oxidación de la carga orgánica presente en lixiviados, empleando como variables de respuesta DQO, DBO_5 y concentración de hierro lixiviado en el medio de reacción después del ensayo catalítico.
- Ajustar las condiciones de actividad catalítica del sistema propuesto para dos concentraciones de agente oxidante 2,34M y 4,68M necesaria para proveer respectivamente el 50 y 100% de la cantidad estequiométrica teórica necesaria para la oxidación cuantitativa de la carga orgánica presente en el lixiviado de interés, mediante el estudio de la carga de catalizador y velocidad de adición del agente oxidante.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 ARCILLAS

Las arcillas son materiales cristalinos constituidos por aluminosilicatos o silicatos magnésicos hidratados con tamaño de partícula menor a $2\mu\text{m}$, muy atractivos como catalizadores gracias a la selectividad de forma y acidez, lo que permite obtenerlas en un amplio rango de actividad. Pueden servir como soportes de metales u óxidos metálicos, de esa manera la fase activa puede estar altamente dispersa, a través del sistema de poros del soporte. El soporte también mejora la disipación del calor producido en reacciones exotérmicas, retarda la sinterización del metal o de los cristales del óxido metálico e incrementa su resistencia al envenenamiento. Las arcillas son empleadas desde mucho tiempo atrás en catálisis heterogénea porque son materiales naturales disponibles, su acidez es variable, tienen capacidad de intercambio iónico y por ende de inserción de iones metálicos, además de una alta capacidad de incorporar de especies poliméricas simples o mixtas [4].

2.1.1 Estructura de las Arcillas. Las arcillas son filosilicatos laminares cuya estructura cristalina resulta de la asociación de dos entidades: tetraedros de silicatos que se estructuran en una red hexagonal bidimensional unidos entre sí por tres de sus vértices, y capas octaédricas en las cuales un catión Al^{3+} o Mg^{2+} principalmente, está rodeado por seis grupos hidroxilos ocasionalmente sustituidos por átomos de oxígeno. La combinación capas tetraédricas y octaédricas conduce a la formación de láminas elementales que se apilan consecutivamente para constituir la arcilla, generando estructuras que caracterizan diferente tipo de filosilicatos; las arcillas tipo 1:1 se caracterizan porque los oxígenos apicales (no compartidos) de la lámina de tetraedros, entran a ocupar posiciones correspondientes a los grupos OH^- libres de una lámina de octaedros, quedando la estructura elemental formada por una capa doble de tetraedros – octaedros (T-O) [5-6].

Las arcillas del tipo 2:1 se caracterizan por láminas elementales compuestas de una capa octaédrica localizada entre dos capas tetraédricas (T-O-T). En estas arcillas los oxígenos apicales de las capas de tetraedros ubicados en forma opuesta, ocupan posiciones correspondientes a los grupos OH^- de la capa octaédrica. A este grupo de arcillas pertenecen los grupos de esmectitas, illitas, cloritas y vermiculitas [5-6]. Un grupo particular de esmectitas se conocen como montmorillonitas (ver Figura 1), poseen una capa octaédrica de aluminio con

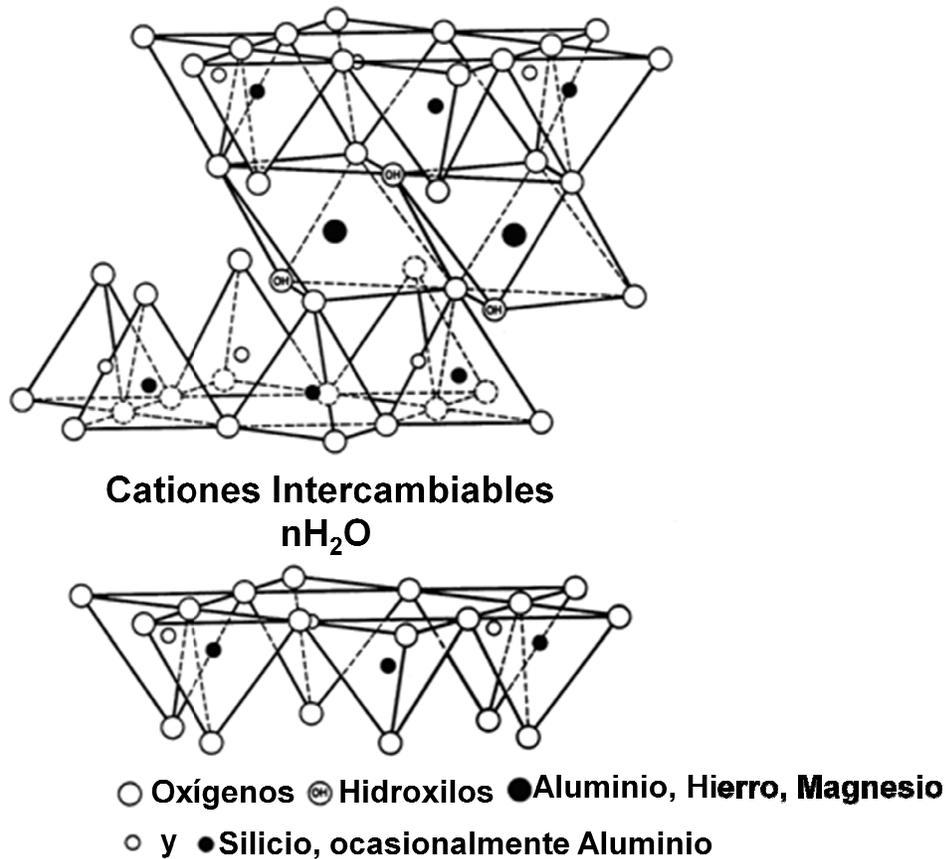
[4] LÓPEZ, S. y Col.

[5] GARRIAZO, J.

[6] GARAVITO, F.. Citado en [5]

pocas sustituciones de aluminio por magnesio; las sustituciones de silicio por otros metales en la capa tetraédrica son muy limitadas también. Este tipo de esmectitas posee la capacidad de alojar cationes intercambiables hidratados con un número variable de moléculas de agua en sus espacios interlaminares.

Figura 1. Estructura Clásica de una Montmorillonita



2.1.2 Propiedades Físicoquímicas de las Arcillas. Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente de:

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

Como consecuencia de estos factores, presentan una elevada área superficial que les permite interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos

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

2.1.2.1 Superficie Específica. La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, y se expresa en m^2/g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, fundamentalmente externa gracias a su tamaño de partícula, muy importante para muchos usos industriales.

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

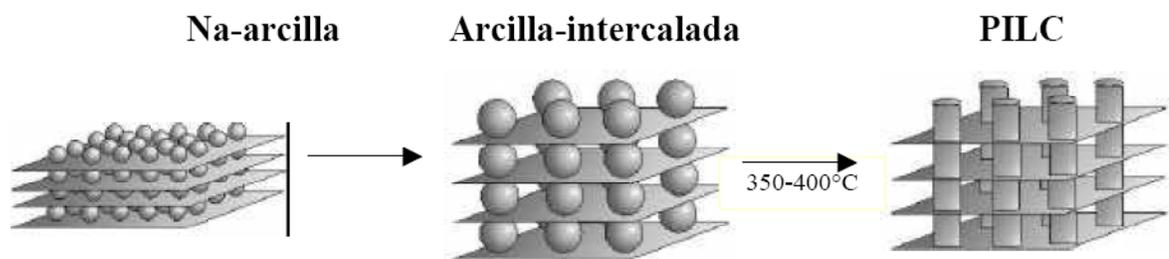
- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficie externa.
- Disociación de grupos hidroxilo accesibles.

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

2.1.2.4 Hidratación e Hinchamiento. La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación se observan con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación y de hinchamiento en que se encuentran las láminas sí está

estrechamente ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda incluso llegar a disociar completamente unas láminas de otras [7].

Figura 2. Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización



2.2 ARCILLAS PILARIZADAS

Las arcillas pilarizadas (PILCs) representan una nueva clase de sólidos microporosos funcionales en un amplio rango de aplicaciones catalíticas, de adsorción y separación. La preparación de una arcilla pilarizada consiste básicamente en la expansión de sus láminas por la inserción de un polihidrocación metálico de gran tamaño, donde uno de los más conocidos y utilizados es el ion Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ [8-11]. Luego esta estructura se somete a un proceso de calentamiento para transformar estos polihidrocaciones en óxidos los cuales forman una serie de pilares dentro de la región interlaminar de la arcilla generando una estructura rígida, la cual tendrá una mayor estabilidad térmica.

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

[7] FIGUERAS, F.

[8] MAHECHA, M.

[9] JONES, W.. Citado en [8]

[10] MORENO, S. y Col.. Citado en [8]

[11] MORENO, S. y Col.. Citado en [8]

Diversos autores [12-15] han estudiado sobre arcillas varias reacciones catalizadas por sitios ácidos tales como la adición de agua, alcoholes, tioles o ácidos sobre alquenos. A la fecha se ha demostrado que las arcillas pilarizadas exhiben una alta actividad en numerosas reacciones catalíticas incluyendo las de refinación de aceites, conversión de metanol, Friedel–Crafts, descomposición fotocatalítica de compuestos orgánicos, reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno, entre otras. Propiedades importantes de las PILCs son su notable acidez, estabilidad térmica y microporosidad, las cuales dependen de diversos factores como la naturaleza de las especies pilarizantes y el tipo de arcilla principalmente [16]. Recientemente, unos pocos trabajos [1, 17-18] han estudiado la eficiencia del sistema Fenton convencional para el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario en fase homogénea.

La estructura porosa y las propiedades fisicoquímicas del producto pueden ser alteradas y controladas por varios parámetros de síntesis, como son: naturaleza de la arcilla de partida, el tipo agente pilarizante, grado de hidrólisis de la solución intercalante, concentración de precursores y suspensión arcillosa durante el proceso de intercalación, y finalmente la forma de secado y temperatura de calcinación. Además de la actividad catalítica intrínseca asociada a los óxidos metálicos estabilizados como pilares, las arcillas pilarizadas cuentan con sitios ácidos de importancia para ciertas reacciones. Como resultado del proceso de intercalación-pilarización, hay un incremento en el espaciado basal d_{001} observable por DRX, y un incremento en el área superficial; el concepto de arcilla pilarizada supone que estos dos criterios se satisfacen de manera simultánea. El interés por estos materiales ha crecido enormemente desde su introducción a finales de los años 70, y se han preparado PILCs a partir de polihidroxidaciones de Zr, Fe, Ni, Cu, Cr, y Al entre otros; las PILCs de aluminio muestran una notable estabilidad y acidez, y son de lejos las más estudiadas. Haciendo variar el tamaño de los pilares y la densidad de su distribución, es posible alterar el área superficial y el tamaño de poros, lo que permite acondicionar el sólido para reacciones catalíticas específicas [19].

2.3 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En este tipo de catálisis el catalizador es insoluble en los sistemas químicos, en los cuales provocan la transformación y forma una fase distinta muy a menudo

[12] FARMER, V.

[13] GRIM, R. y ROWLAND, R.

[14] RUIZ, R.

[15] HAGGIN, J.

[16] CHAEA, J. y Col.

[1] Op. Cit. p 20

[17] ZHANG, H. y Col.

[18] ZHANG H. y Col.

[19] MORENO, S.

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. Las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, refleja su química, sitios activos, superficie específica, estabilidad química y térmica, entre otras. Estos sólidos pueden ser metales de transición Fe, Ni, Pt, Ag, Rh, Ru que son buenos catalizadores debido a que su superficie interactúa fácilmente con la de los hidrocarburos. Hasta la fecha es escasa la literatura sobre estudios específicos de catalizadores heterogéneos aplicados al tratamiento de lixiviados de relleno sanitario, siguiendo el mecanismo tipo Fenton.

2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

La oxidación de compuestos orgánicos presentes en medio acuoso se puede emplear para descomponer totalmente los contaminantes hasta CO_2 o para transformarlos en subproductos menos tóxicos y refractarios, que se puedan eliminar mediante tratamientos convencionales más económicos. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Tabla 1). Los PAOs se definen como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet) [20-21]. Este radical puede ser generado por diferentes métodos, incluyendo los fotoquímicos y otras formas de suministrar energía, y exhibe una alta velocidad de reacción en la oxidación de materia orgánica, combinada con una baja selectividad de ataque respecto al sustrato.

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

- No se limitan a cambiar de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en la adsorción sobre carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se puede conseguir la mineralización completa (eliminación cuantitativa) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que emplean especies oxidantes menos fuertes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos, que a su vez exigen un proceso adicional de tratamiento y/o disposición.

[20] BOULE, P. y Col.

[21] GLAZE, W. y Col.. Citado en [20]

- Son muy útiles para tratar contaminantes refractarios que por su alta toxicidad y estructura química resisten otros métodos de tratamiento convencionales, como los biológicos.
- Sirven para eliminar contaminantes aún en muy bajos niveles de concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos nocivos de reacción. Pues la única reacción colateral posible del agente oxidante solo contempla la formación de agua y oxígeno.
- Son ideales para disminuir la incidencia de subproductos peligrosos potencialmente formados en el proceso convencional de desinfección con cloro.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Consumen mucho menos energía que otros métodos como la incineración o los métodos térmicos de separación.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos menos tóxicos, tratables luego por métodos más económicos como los biológicos.
- Pueden eliminar efectos peligrosos sobre la salud asociados a concentraciones residuales de desinfectantes como el cloro, empleados en procesos de potabilización de agua.

Los PAOs se pueden emplear como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como proceso de postratamiento para efectuar un mejoramiento de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La mayoría de los PAOs puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, combinados entre ellos o articulados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos [22].

[22] CENTI, G. y Col.

Tabla 1. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación [22]

Procesos avanzados de oxidación (PAO _s)	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados, en fase homogénea o heterogénea. • Oxidación electroquímica • Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • De carga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub- y supercrítica • Fotólisis del agua al vacío en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV /O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

La alta eficiencia de estos procesos se debe a que las reacciones involucradas poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales hidroxilo (OH[•]). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar unas 10⁶ a 10¹² veces más rápido que oxidantes reconocidos como el ozono (O₃). Para ser eficientes, los PAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en el estado estacionario. Los PAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variada, en cambio constante, a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/ H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están actualmente total o parcialmente comercializadas [20].

2.4.1 Proceso CWPO. Entre los procesos alternativos se encuentra la oxidación catalítica húmeda con aire (CWAO); usando aire u oxígeno como agente oxidante, este método es eficiente para alcanzar una alta conversión de contaminantes orgánicos, pero infortunadamente requiere el empleo de altas temperaturas y presiones que incrementan los costos. En contraste, el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante permite llevar a cabo la reacción de oxidación a condiciones ambientales de presión y temperatura, disminuyendo notablemente los costos de operación. Algunos estudios han mostrado resultados prometedores

[22] Op. Cit. p 29

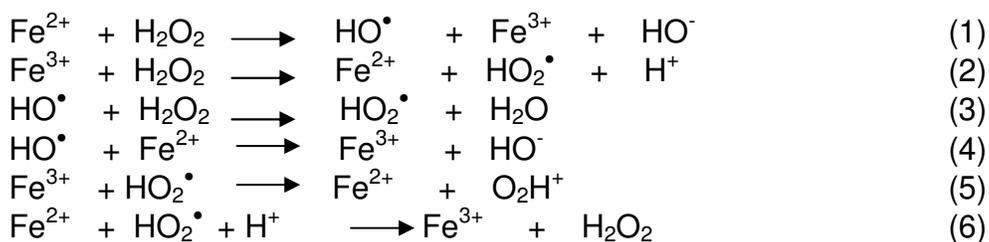
[20] Op. Cit. p 28

en la descomposición catalítica de fenol en medio acuoso, empleando arcillas modificadas con Al/Fe y Al/Cu como sólidos activos [23].

Se ha observado que la eficiencia de los catalizadores metálicos soportados en presencia de H₂O₂ es significativa. Se propuso la aplicación de una zeolita tipo Fe-ZSM5 para la degradación fotoquímica de 4-nitrofenol con H₂O₂ [24]. Generalmente, activar homolíticamente el H₂O₂ involucra el uso de iones metálicos, principalmente de cobre, hierro o manganeso. El soporte puede elegirse entre los que corrientemente se emplean en catálisis heterogénea y en el tratamiento de aguas por filtración, pero las arcillas modificadas han resultado especialmente atractivas para este propósito por su bajo costo y alto desempeño [25].

2.4.2 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 hidroxilo (OH[•]) altamente reactivos. Los radicales hidroxilo 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%. Hoy en día, la reacción Fenton se utiliza para tratar una gran variedad de contaminantes orgánicos tales como fenoles, formaldehído, benceno-tolueno-etilbenceno-xileno (BTEX), pesticidas, aguas residuales industriales, entre otros [26].

Los radicales hidroxilo (OH[•]) son considerados como especies oxidantes claves en el proceso Fenton [27-28], aunque las especies de hierro de alta valencia y los alcoxi radicales (RO[•]) han sido también propuestos [29-32]. El mecanismo de radicales libres del proceso Fenton clásico en ausencia de compuestos orgánicos involucra la siguiente secuencia de reacciones:



[23] GUO, J. y Col.

[24] PULGARIN, C.. Citado en [19]

[25] KUZNETSOVA, E. y Col.

[26] XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales

[27] BARB, W. y Col.. Citado en [1]

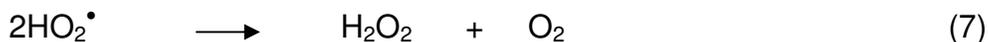
[28] YAMAZAKI, I. y PIETTE, L.. Citado en [1]

[29] SHELDON, R. y KOCHI, J.. Citado en [1]

[30] RAHHAL, S. y RICHTER, H.. Citado en [1]

[31] BOSSMANN, S. y Col.. Citado en [1]

[32] BUDA, F. y Col.. Citado en [1]



Los radicales hidroxilo son rápidamente generados a través de la Ec. (1). En las reacciones el hierro alterna entre Fe^{2+} y Fe^{3+} jugando el papel principal en el ciclo catalítico. La reacción neta de las Ec. (1) a (7) es la descomposición de H_2O_2 en agua y oxígeno catalizada por hierro.



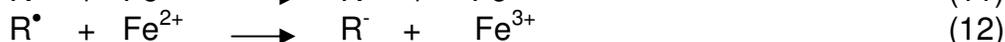
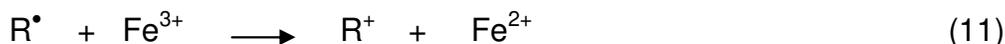
Aunque el Fe^{3+} puede ser reducido a Fe^{2+} a través de la reacción en la Ec. (2), la velocidad es mucho más baja en varios órdenes de magnitud que la conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante la reacción de la Ec. (1). El Fe^{3+} formado puede precipitarse a oxihidróxidos de hierro cuando el pH se incrementa demasiado, generando indeseables lodos de hierro, que necesitan tratamiento adicional antes de su disposición.

Los radicales hidroxilo pueden atacar compuestos orgánicos en cuatro pasos: adición del radical, extracción de hidrógeno, transferencia electrónica y combinación de radicales [1]. Los radicales carbonilo (R^\bullet) formados en la reacción de los radicales hidroxilo y los compuestos orgánicos pueden reaccionar rápidamente y de manera irreversible con el oxígeno del agua, según las Ec. (9) y (10).



Estos radicales R^\bullet , R-OO^\bullet y R-O^\bullet pueden unirse o degradarse para formar moléculas relativamente más estables, o reaccionar con más iones del metal activo [33]. Los intermediarios orgánicos producidos pueden continuar reaccionando con los radicales hidroxilo y O_2 , estos dirigen la descomposición adicional y la mineralización uniforme final hasta agua y CO_2 .

Los radicales (OH^\bullet) pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales orgánicos, que a su vez pueden ser oxidados adicionalmente 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 ,

[1] Op. Cit. p 20

[33] PIGNATELLO, J. y Col.. Citado en [1]

radical peroxilo o halógenos (si están presentes) pueden actuar como atrapadores de (OH^\bullet).

En exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es baja comparada con la de Fe^{3+} , porque la constante cinética de reacción del ión ferroso con H_2O_2 es alta y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en segundos o minutos. Se cree por ello, 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 tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, conocido como pseudo Fenton.

En general el grado y la velocidad total de mineralización son independientes del estado de oxidación inicial del hierro. En cambio, 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+} [26]. Hoy en día, los esfuerzos se centran principalmente en el desarrollo de Procesos Fenton basados en sistemas catalíticos heterogéneos, los cuáles proporcionan una fácil recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas (una de las desventajas principales de los procesos convencionales Fenton en fase homogénea).

Aunque la velocidad de degradación aumenta con la concentración de 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. Generalmente, la velocidad de reacción es muy alta hasta el consumo completo de H_2O_2 . Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_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 (OH^\bullet). La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante, o fijada al inicio de la reacción. El H_2O_2 debe ser completamente eliminado antes de pasar el efluente a un tratamiento biológico [34].

De acuerdo a algunos autores [35-38], la máxima velocidad de eliminación de material orgánico por medio de la reacción tipo Fenton se obtiene en un rango de pH entre 2,5 y 3,5, el cual coincide con el rango en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima y el hierro se encuentra principalmente en su

[26] Op. Cit. p 31

[34] GOGATE, P. y PANDIT, A.. Citado en [20]

[35] MERINO, N. y Col.

[36] MISHRA, V. y Col.. Citado en [35]

[37] ANDREOZZI, R. y Col.. Citado en [35]

[38] FENTON, H.. Citado en [35]

forma compleja $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, mientras que para condiciones más ácidas el contenido de Fe^{3+} incrementa el consumo de radicales HO^\bullet y HO_2^\bullet y, para condiciones más básicas, la descomposición iónica del peróxido es preponderante y se produce principalmente oxígeno molecular sin formación de radicales [39], cantidad de Fe^{3+} y lodos que obligan a su posterior disposición. Es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con la adición simultánea de un floculante para eliminar el hierro remanente.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azoicos, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. 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. Aunque la aplicación general de los TAOs se han realizado en el tratamiento de aguas residuales, de efluentes contaminados provenientes de procesos industriales y en potabilización, en los últimos años varios autores [1,17-18,40-43] los han aplicado en lixiviados y han centrado sus investigaciones en buscar condiciones óptimas donde se remueva un mayor porcentaje de carga orgánica, aunque en fase homogénea. Con respecto al tratamiento de lixiviados mediante el proceso Fenton homogéneo, algunos trabajos establecen 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%, remociones de DQO del orden del 45% [40] y 85% [44]. Se han reportado además índices de biodegradabilidad iniciales de 0,10 que pueden extenderse a valores de 0,14 hasta 0,60 [45], dependiendo de las características del lixiviado y de las dosificaciones del reactivo Fenton [40].

[39] GALEANO, L.

[1] Op. Cit. p 20

[17] Op. Cit. p 27

[18] Op. Cit. p 27

[40] KIM, S. y Col.. Citado en [19]

[41] HUANG, C. y Col.

[42] PAPADOPOULOS, A. y Col.

[43] LOPEZ, A. y Col.

[44] RODDY, R. y CHOI, H.. Citado en [1]

[45] LAU, L. y Col.. Citado en [1]

2.5 LIXIVIADOS

Los lixiviados son líquidos complejos que se producen en los rellenos sanitarios, como consecuencia de la pérdida de la humedad por descomposición bioquímica, por compactación y por infiltración de líquidos al lecho de basuras, provocando la extracción de materiales disueltos o en suspensión. Cuando no se controla la disposición de los desechos y estos se dejan en botaderos a cielo abierto, la escorrentía y la lluvia provocan gran parte de la lixiviación, generando corrientes hacia las aguas superficiales más próximas; estas corrientes se infiltran en la mayoría de los casos y contaminan los estratos que se encuentran a su paso [46]. Los lixiviados no tratados pueden además impregnar el agua subterránea o mezclarse con aguas superficiales, causar malos olores y gases [1].

Actualmente los lixiviados son una fuente de contaminación para el suelo y principalmente para los acuíferos y fuentes de agua, afectando la salud de las personas que emplean estas fuentes de agua para su subsistencia.

2.5.1 Características de los Lixiviados: Las características y tasas de generación de los lixiviados son específicas para cada sitio y tipo de residuo, ya que dependen de la composición de los residuos sólidos dispuestos en el lugar, de la temperatura, la humedad y el pH de los mismos, además de la calidad y cantidad de agua superficial y subterránea que logra pasar hacia la zona donde se encuentran los desechos. De hecho, las características de los lixiviados varían incluso dentro de un mismo relleno sanitario dado que pueden coexistir etapas aerobias de los frentes de trabajo de los rellenos, con las fases acidogénicas de las primeras semanas del relleno y con las metanogénicas que siguen a la fase ácida. Se hace necesario por tanto, realizar estudios de tratabilidad de cada lixiviado de cada relleno sanitario, por lo que no es aconsejable transferir directamente el tipo de tratamiento aplicado a un lixiviado a otro [47-49].

Los lixiviados en el relleno arrastran a su paso material disuelto, en suspensión fijo o volátil, lo que provoca que tengan elevadas cargas orgánicas y un color que varía desde café-pardo-grisáceo cuando están frescos hasta un color negro viscoso cuando envejecen; se han reportado concentraciones tan elevadas como 60.000mg/L de DQO [50]. Los lixiviados también pueden poseer elevadas concentraciones de sales inorgánicas (cloruro de sodio y carbonatos) y de metales pesados [47].

[46] COLLAZOS, H.

[1] Op. Cit. p 20

[47] MÉNDEZ, R. y Col.

[48] MIININEN, M. y Col.. Citado en [32]

[49] AGUDELO, R. . Citado en [32]

[50] KENNEDY, L. y EVERETT, J. . Citado en [32]

Otros componentes presentes en gran cantidad en un lixiviado son amoníaco, metales pesados, compuestos orgánicos y refractarios. El contenido orgánico en los lixiviados está generalmente definido por la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y el carbono orgánico total (COT). Generalmente una alta relación de DBO₅/DQO (>0,6) proporciona un alto índice de biodegradabilidad, lo que indica una gran fracción de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, característica de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios jóvenes (<1-2 años). En cambio, una relación de DBO₅/DQO baja (< 0,3), proporciona un bajo índice de biodegradabilidad, indicando una importante fracción de compuestos orgánicos de elevado peso molecular característica de lixiviados maduros de antiguos rellenos sanitarios (>10 años) [51-52].

El índice de biodegradabilidad (IB) que relaciona DBO₅/DQO, refleja el grado de degradación de los lixiviados en el relleno y con ello los procesos de reacción bioquímica que están teniendo lugar en el mismo. La fase acidogénica está caracterizada por valores de IB > 0,4, mientras que para la fase metanogénica son < 0,1, indicando que las sustancias orgánicas tienen problemas para continuar su degradación. Este resultado es relevante para elegir el método de tratamiento para los lixiviados, en especial tiene influencia en la velocidad de degradación. En caso de presencia de valores bajos de DQO y de DBO₅, pero valores altos del índice de biodegradabilidad (> 0,4), se puede inferir la entrada de aguas externas al relleno sanitario [47].

2.5.2 Tratamiento Biológico – Físicoquímico de Lixiviados: El proceso de tratamiento de los lixiviados del Relleno Sanitario Antanas inicia con una etapa de tratamiento biológico llevado a cabo en una laguna aerobia y una anaerobia, seguido por un tratamiento físicoquímico. Este tratamiento en conjunto consta de las siguientes etapas [53]:

- Laguna Aerobia: Bacterias aerobias degradan material biodegradable. Para inyectar oxígeno, en esta laguna trabaja un aireador superficial.
- Laguna Anaerobia: Bacterias anaerobias degradan material biodegradable, este tratamiento se basa en un largo tiempo de retención en total ausencia de oxígeno.
- Coagulación: Se dosifica el sulfato de aluminio en un punto específico donde haya turbulencia completa para que se mezcle completamente con el lixiviado, posteriormente se ingresa a los floculadores.

[51] CALACE, N. y Col.

[52] TCHOBANOGLIOUS, G. y KREITH, F.. Citado en [19]

[47] Op. Cit. p 35

[53] Comunicación personal Ing. Rolando Narvaéz e Ing. José Zambrano.

- **Floculación:** Es el proceso en el cual mediante la adición de coagulante se facilita el asentamiento de sustancias coloidales que se encuentran en suspensión, estas partículas se unen, aumentan de peso y decantan; la aglomeración de esas partículas produce “flocs”.
- **Sedimentación:** El lixiviado pasa a los sedimentadores, donde las partículas formadas en la floculación se coagulan y sedimentan para posteriormente ser pasadas a los lechos de secado.
- **Filtración:** El lecho filtrante retiene las últimas partículas no retiradas en el sedimentador.

Figura 3. Tratamiento Biológico y Físicoquímico actual en el RSA

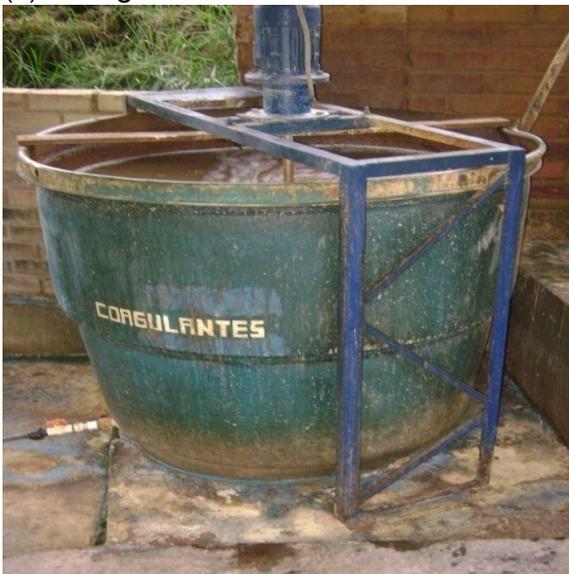
(a) Laguna Aerobia



(b) Laguna anaerobia



(c) Coagulación



(d) Sedimentación



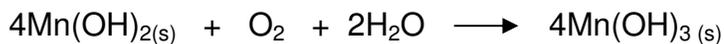
2.6 VARIABLES DE RESPUESTA

Las siguientes variables de respuesta se escogieron para hacer un seguimiento de la remoción de materia orgánica que se alcanzó aplicando el proceso avanzado de oxidación CWPO.

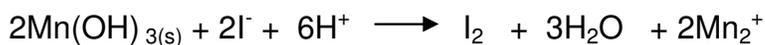
2.6.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅). La demanda bioquímica de oxígeno, es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, y se utiliza para determinar su grado de contaminación. Normalmente se mide transcurridos 5 días (DBO₅) y se expresa en mg/L O₂.

Los nitratos y fosfatos en una masa de agua pueden contribuir a los niveles altos de DBO₅, puesto que estos son nutrientes para las plantas y pueden hacer que la vida vegetal y las algas crezcan rápidamente. La temperatura del agua también puede contribuir a los altos niveles de DBO₅.

El método más empleado para determinar la DBO₅ es el método Winkler, el cual se detalla más adelante. Este consiste en llenar con muestra, hasta rebosar, un frasco hermético de tamaño específico e incubarlo a la temperatura establecida durante cinco días. El oxígeno disuelto puede reaccionar cuantitativamente con un exceso de hidróxido de manganeso (II), transformándose rápidamente en hidróxido de manganeso (III):



Al acidificar, el hidróxido de manganeso (III) producido oxida al yoduro, formándose yodo:



El yodo producido, equivalente al oxígeno que había en la muestra, es valorado con tiosulfato sódico, según la reacción:



El oxígeno disuelto (OD) se mide antes y después de la incubación. Se calcula mediante la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial (ODi) y el final (ODf). Debido a que el oxígeno disuelto se determina inmediatamente después de hacer la dilución, toda la captación de oxígeno, incluida la que ocurre entre los primeros quince minutos, se incluyen en la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno [54].

[54] Standar Methods for the examination of water and wastewater, APHA-AWWA-WPCF.

La fórmula aplicada para determinar la DBO₅ en las muestras esta dada por el "Standard Methods" para muestras sin inoculo.

$$DBO_5 = \frac{OD_i - OD_f}{P}$$

Donde:

OD_i= OD de la muestra diluida, inmediatamente después de su preparación.

OD_f= OD de la muestra diluida, después de cinco días de incubación a 20°C.

P= Fracción volumétrica decimal de la muestra utilizada.

2.6.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO). La Demanda química de oxígeno es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en una muestra, tanto orgánicos como inorgánicos, por la acción de agentes fuertemente oxidantes en medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg/L O₂). La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua, mientras el nitrógeno orgánico se convierte en amoniaco. La DQO se usa para comprobar la carga orgánica de aguas residuales que, o no son biodegradables o contienen compuestos que inhiben la actividad de los microorganismos. El valor de la DQO es siempre superior al de la DBO₅ porque muchas sustancias orgánicas son susceptibles de oxidarse químicamente, pero no biológicamente.

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

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



Bajo una prolongada ebullición puede ocurrir la siguiente reacción:



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

2.6.3 Metal Activo Disuelto. Los efectos de los metales en aguas potables y residuales pueden ser beneficiosos, tóxicos o simplemente molestos. Algunos metales resultan ser esenciales, mientras que otros pueden perjudicar a los

consumidores del agua, a los sistemas de tratamiento y a las aguas de depósitos. En muchos casos el potencial de beneficio o riesgo depende de la concentración. La cantidad de metal de interés se expresa en mg/L de metal estudiado.

La carga de metales en un efluente se pueden clasificar en:

Metales Disueltos: Son los componentes metálicos de una muestra sin acidular que pasan a través de un filtro de membrana de 0,45µm.

Metales Suspendidos: Son los componentes metálicos de una muestra sin acidular que son retenidos por un filtro de membrana de 0,45µm.

Metales Totales: La concentración de metales determinada en una muestra sin filtrar tras digestión intensa, o la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida [54].

Para el desarrollo de este trabajo fue útil la determinación de hierro activo disuelto, porque su valor fue un indicativo de la estabilidad del metal en el catalizador, así como de la efectividad del proceso de modificación de la arcilla.

2.7 ESTANDARIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

La validación de métodos es una de las medidas universalmente reconocidas como parte necesaria de todo sistema completo de garantía de calidad en la química analítica. Un proceso de validación consiste en demostrar estadísticamente que el método es adecuado para un propósito determinado, esto es, que posee alto grado de confiabilidad, que puede ser aplicado a un amplio número de muestras y matrices y que es práctico con relación al costo y tiempo requerido en el análisis. Entre los parámetros generalmente empleados en la validación de un método analítico se consideran: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ) y sensibilidad. La selección de los parámetros depende de lo que se quiere demostrar y del tiempo requerido para la validación. En algunas ocasiones, solo basta con unos pocos parámetros para demostrar la competencia en un campo determinado.

Para seleccionar los parámetros de validación se tiene en cuenta:

- El intervalo de concentraciones en el que se puede asegurar un resultado confiable.
- La mínima concentración de analito que se puede detectar y determinar.
- Si los resultados obtenidos mediante la aplicación del método son repetibles, reproducibles y exactos.

[54] Op. Cit. p 38

2.7.1 Linealidad e Intervalo de Respuesta Lineal. Se refiere a la proporcionalidad, directa o después de una transformación matemática conveniente, entre la respuesta del método y la concentración del analito, dentro de un intervalo de concentraciones apropiadas. El intervalo de respuesta lineal es el intervalo de concentración donde se ha comprobado un comportamiento lineal en la respuesta instrumental, se puede evaluar por inspección visual de la gráfica obtenida de la respuesta en función de la concentración, por el coeficiente de correlación de la recta (mayor que 0,995 para la mayoría de analitos) y por la sumatoria de cuadrados de residuos, la cual consiste en hallar la diferencia entre el valor esperado y el obtenido con la ecuación de la recta y observar la tendencia de la sumatoria del cuadrado de estos residuos, un valor pequeño de la sumatoria sugiere un intervalo de respuesta lineal conveniente. Para la linealidad, la recta obtenida (con el número conveniente de réplicas y después de hacer el ajuste por mínimos cuadrados) es una estimación de la verdadera recta y se considera estadísticamente válida, si los valores de la respuesta no se desvían significativamente respecto al valor medio de la recta de mejor ajuste y la pendiente b es significativamente diferente de cero.

2.7.2 Límite de Detección (LD). El LD es la menor concentración de analito que puede ser detectada en una muestra, bajo las condiciones experimentales establecidas, y que se puede diferenciar de la respuesta dada por el blanco con un nivel de confianza específico. De acuerdo con la IUPAC este corresponde a:

$$y_L = \bar{y}_B \pm kS_B$$

Donde:

y_L = Señal del límite de detección

\bar{y}_B = Promedio de la señal de los blancos

S_B = La desviación estándar de los blancos

k = Factor numérico, cuyo valor está relacionado con el nivel de confianza. La IUPAC sugiere un valor de 3 que corresponde a un nivel de confianza del 99,86% de tal forma que $y_L \geq y_B + kS$.

Entre los métodos usados para su determinación están:

- Método de Miller. Por este método el valor de y_B , se toma como la ordenada en el origen de la recta de calibración y el término S_B es reemplazado por $S_{y/x}$ debido a que cada punto en la representación gráfica tiene una variación distribuida normalmente en la dirección de y con una desviación estándar estimada por $S_{y/x}$.
- Método de bajas concentraciones. Este método permite establecer experimentalmente que el promedio de la señal de los blancos es igual al valor de la ordenada en el origen de la curva de calibración a bajas concentraciones y S_B

corresponde a la ordenada en el origen de la gráfica de desviación estándar en función de la concentración.

2.7.3 Límite de Cuantificación (LQ). Es la menor concentración de analito que puede ser determinada cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Está definido por la siguiente ecuación:

$$y_c = \bar{y}_B \pm kS_B$$

Donde:

y_c = Señal de cuantificación

\bar{y}_B = Promedio de los blancos

S_B = Desviación estándar de los blancos

$k = 10$ con un nivel de confianza de 99,86%, tal que $y_c = y_B + kS_B$.

2.7.4 Sensibilidad. Es la medida de la magnitud de la respuesta instrumental causada por cierta cantidad de analito. Es comúnmente medida como la pendiente de la curva de calibración promedio. La sensibilidad puede evaluarse como sensibilidad de calibración, que corresponde a la pendiente de la curva de calibración promedio, o como sensibilidad analítica, que corresponde al cociente entre la pendiente de la curva de calibración promedio y la desviación estándar de la misma.

2.7.5 Precisión. La precisión hace referencia al grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando el método se aplica repetidamente a diferentes preparaciones de una misma muestra homogénea. Puede ser caracterizada por la repetibilidad y la precisión intermedia. Se evalúa por la desviación estándar y el coeficiente de variación.

- Precisión intermedia. Evalúa la concordancia entre resultados independientes obtenidos por el mismo experimentador, utilizando el mismo método de análisis, en diferentes días, en el mismo laboratorio y empleando el mismo instrumento o, haciendo alguna variación en el método de análisis, en el instrumento, en el laboratorio o incluso cambiando el experimentador.
- Repetibilidad. Hace referencia a la concordancia entre los resultados obtenidos con el mismo método, bajo las mismas condiciones (mismo experimentador, instrumentos, reactivos, laboratorio, día), en muestras idénticas.

2.7.6 Exactitud. Es la diferencia entre un valor aceptado como verdadero y el valor encontrado experimentalmente. El valor aceptado como verdadero puede ser obtenido de diferentes formas: una es comparando los resultados con un método

que se ha establecido como referencia; en esta aproximación se asume que la incertidumbre del método de referencia es conocida. La forma más usual de evaluar la exactitud del método de análisis es a través del porcentaje de recuperación, haciendo una adición conocida de analito en la muestra. Frecuentemente se aplica un ensayo t student para encontrar diferencias significativas entre el porcentaje de recuperación obtenido y el esperado [55].

2.8 CARTAS DE CONTROL

Con el fin de demostrar que los procedimientos analíticos proporcionan resultados fiables, se verifica la trazabilidad del método analítico y se comprueba periódicamente, a través de las Cartas o Gráficos de Control. Para el establecimiento y seguimiento de las Cartas de Control se usa sistemáticamente un estándar interno de control de calidad (ICC) de composición conocida y que brinde estabilidad. Se detiene un proceso analítico si sus resultados caen fuera de ciertos límites, pero es igualmente importante no parar el proceso si funciona correctamente.

Los criterios que se tendrán presentes son los siguientes: a) Si los valores para las muestras ICC no muestran tendencias significativas dependientes del tiempo y b) los errores aleatorios en las medidas no sean demasiado grandes, bajo estas condiciones el procedimiento analítico está bajo control. El elemento clave en los gráficos de control es la muestra de control, que servirá para construir el gráfico y monitorear el estado del procedimiento analítico. Esta muestra, que tiene que ser estable con el tiempo, puede ser:

- Una sustancia patrón
- Una muestra sintética adicionada
- Un material de referencia o un material de referencia certificado
- Una muestra rea

El fundamento de los gráficos de control se basa en la asunción de la normalidad de los resultados de medida: cuando se lleva a cabo algún proceso de forma sistemática, es decir, bajo las mismas fuentes de influencia o variación, el proceso se verá afectado por errores aleatorios que conducirán a una distribución normal de los resultados. Esta afirmación es una consecuencia del teorema del límite central, se dirá que el método analítico está bajo control si los resultados obtenidos con este método siguen las características de una distribución normal, es decir aproximadamente el 67% de los resultados han de encontrarse dentro del intervalo: valor de la muestra de control $\pm 1S$ (donde S es la desviación estándar asociada a los análisis de la muestra de control con el procedimiento que se desea monitorear), aproximadamente el 95% de los resultados han de encontrarse dentro del intervalo: valor de la muestra de control $\pm 2S$ y aproximadamente el

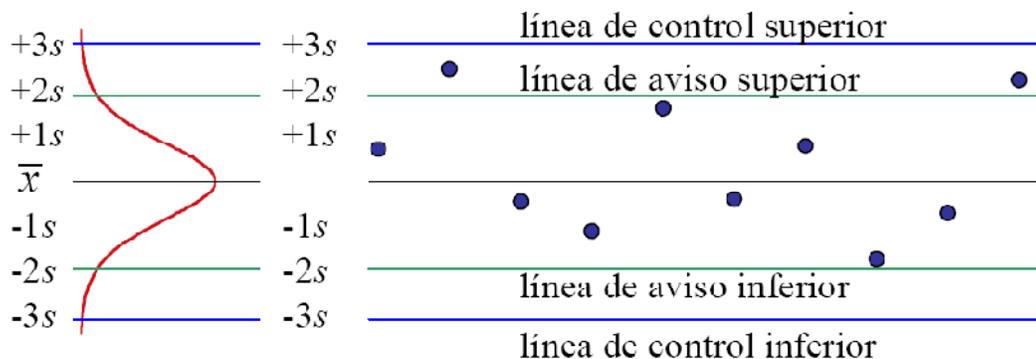
[55] RODRÍGUEZ, Y.

99% de los resultados han de encontrarse dentro del intervalo: valor de la muestra de control $\pm 3S$ [56].

Estos intervalos proporcionan los siguientes elementos básicos de las cartas de control de medias y mediciones individuales:

- La línea central (LC) que puede ubicarse en la mejor estimación del valor medio de la variable o en el valor certificado de un material de referencia.
- Líneas inferior y superior de advertencia o aviso (LIA y LSA), cada una localizada a dos desviaciones estándar de la línea central ($\pm 2S$).
- Líneas inferior y superior de control o acción (LIC y LSC), cada una localizada a tres desviaciones estándar del valor medio ($\pm 3S$).

Figura 4. Elementos Básicos de las Cartas de Control de Medias y Mediciones Individuales



Cuando los resultados de los análisis de la muestra de control a lo largo del tiempo se encuentran dentro de los límites aceptados, se dice que el sistema se encuentra bajo control estadístico. Cuando se encuentran puntos fuera de los límites especificados, o se encuentran tendencias, se dice que el sistema se encuentra fuera de control.

2.8.1 Criterios para el uso de las Cartas de Control. Si un dato cae fuera de las líneas de control, la probabilidad de tal ocurrencia cuando el procedimiento está bajo control, es de 0,3%, es decir 0,003, de manera que si esto ocurre el proceso se detiene y se examina. Existe una probabilidad de aproximadamente del 5% (0,05) de que un único valor caiga fuera de las líneas de advertencia, en tanto que el procedimiento analítico permanece bajo control. Esto sólo, no daría lugar a que el procedimiento se detuviese, pero si dos puntos sucesivos caen fuera de la

[56] RIU, J.

misma línea de aviso, la probabilidad de ocurrir es $(0,025)^2 \times 2 = 0,00125$ en total para las dos líneas de aviso es de nuevo tan baja que el procedimiento analítico se considera que esta fuera de control.

- Líneas de Control. Si una medida excede las líneas de control se debe repetir el análisis inmediatamente.
- Líneas de Advertencia. Si dos de tres puntos sucesivos exceden las líneas de advertencia, se debe analizar otra muestra, si este dato está dentro de estos, se continua con los análisis; de lo contrario, si exceden se evalúa el error sistemático y se corrige el problema.
- Tendencias. La tendencia es indicativo de errores sistemáticos, errores aleatorios y es reflejado cuando mediciones aleatorias exceden las líneas de control y advertencia. Si siete datos sucesivos están en el mismo lado de la línea central se deben detener los análisis y corregir el problema [57].

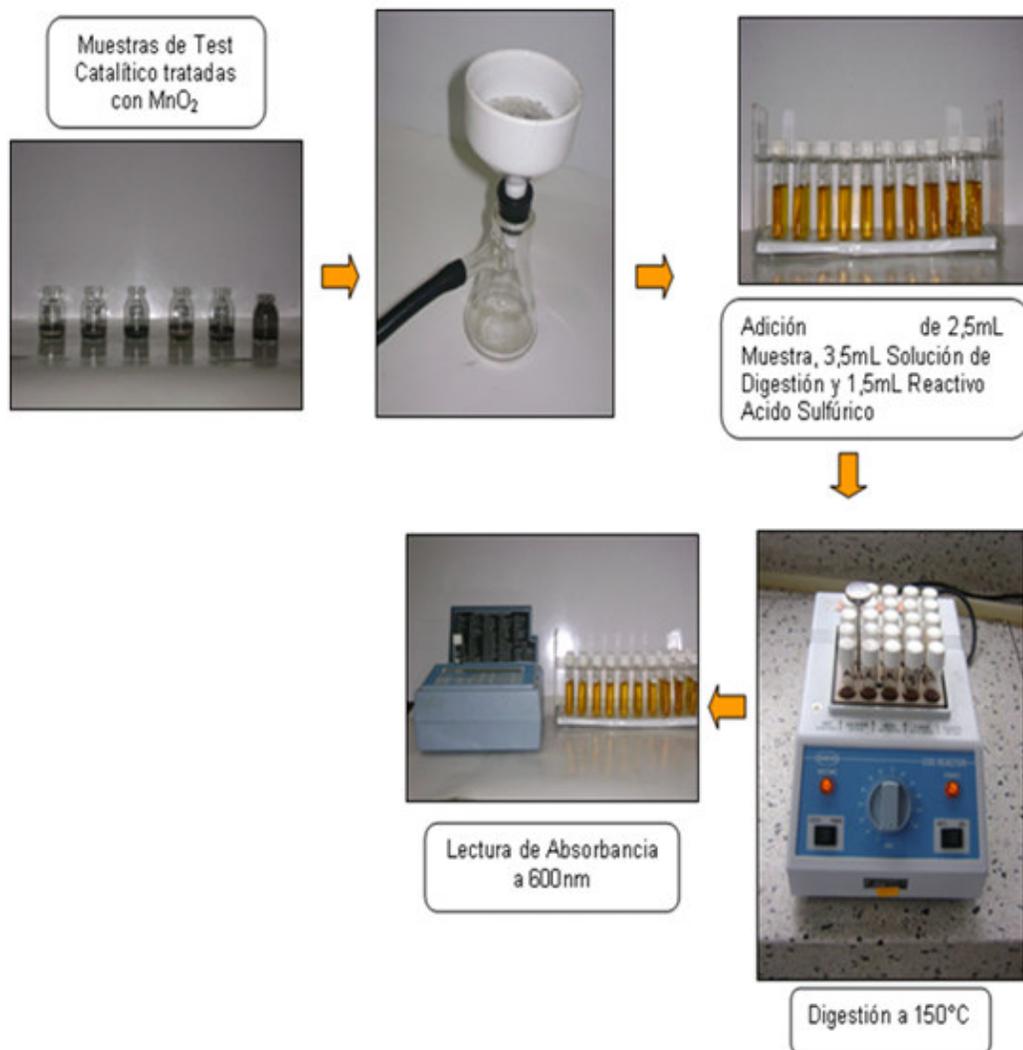
[57] Validación de Métodos. INVIMAR.

3. METODOLOGÍA

3.1 NORMALIZACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A REFLUJO CERRADO PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN LIXIVIADOS

La determinación de DQO en lixiviado se realizó por el Método Colorimétrico a Reflujo Cerrado siguiendo la metodología propuesta por el Standard Methods de la AWWA APHA [54], tal como se describe en la figura 5.

Figura 5. Procedimiento para la Determinación de DQO en lixiviados



[54] Op. Cit. p 38

El procedimiento usado para la normalización y validación de este método colorimétrico fue el referenciado por el Centro de Investigaciones del Agua del Reino Unido, mediante el cual se pueden establecer los parámetros de linealidad, precisión (mediante ensayos de repetitividad por evaluación de duplicados de muestras y reproducibilidad por evaluación de lotes de muestras) y exactitud a través de la evaluación del porcentaje de recuperación de muestras adicionadas, con el fin de describir las características del método.

3.1.1 Elaboración de Curva de Calibración. La curva de calibración para la determinación de DQO mediante el método colorimétrico a reflujo cerrado se elaboró a partir de patrones de Ftalato Ácido de Potasio (FHP) de 0, 20, 50, 60, 80, 100, 150 y 200mgO₂/L, preparados a partir de una solución estándar de 425ppm de FHP, la cual posee una DQO teórica 500mgO₂/L. La curva de calibración resultante se empleó para encontrar los límites de Detección y Cuantificación teóricos del método, de acuerdo al método de Miller, siguiendo las siguientes ecuaciones [58-59]:

$$\text{Limite de Detección (LD)} = y_B + 3_{SB} \quad \text{Limite de Cuantificación (LQ)} = y_B + 10_{SB}$$

3.1.2 Ensayos de Repetitividad y Reproducibilidad. Para llevar a cabo la determinación de la precisión del método mediante ensayos de repetitividad y reproducibilidad, se prepararon ocho soluciones de control interno, tal como se especifica en la tabla 2. Cada una de las soluciones preparadas fue sometida al procedimiento para la determinación de DQO método colorimétrico, realizando determinaciones por duplicado durante seis días.

Tabla 2. Soluciones de Control Interno para la Determinación de DQO

Blanco 1 y 2	50mL agua destilada
Solución estándar 0,09C	C : 100mgO ₂ /L (0,09) x (100 mg/L) = 9mgO ₂ /L
Solución estándar 0,9C	C : 100mg/L (0,9) x (100 mg/L) = 90mgO ₂ /L
Muestra 1 (M ₁)	Lixiviado Efluente Filtro FAFA del RSA
Muestra 2 (M ₂)	Lixiviado Laguna Anaerobia del RSA
Muestra 1+ adición estándar (M ₁ +A ₁)	Lixiviado Efluente Filtro FAFA del RSA + 1mL solución estándar de FHP
Muestra 2 + adición estándar (M ₂ +A ₂)	Lixiviado Laguna Anaerobia + 2mL solución estándar de FHP

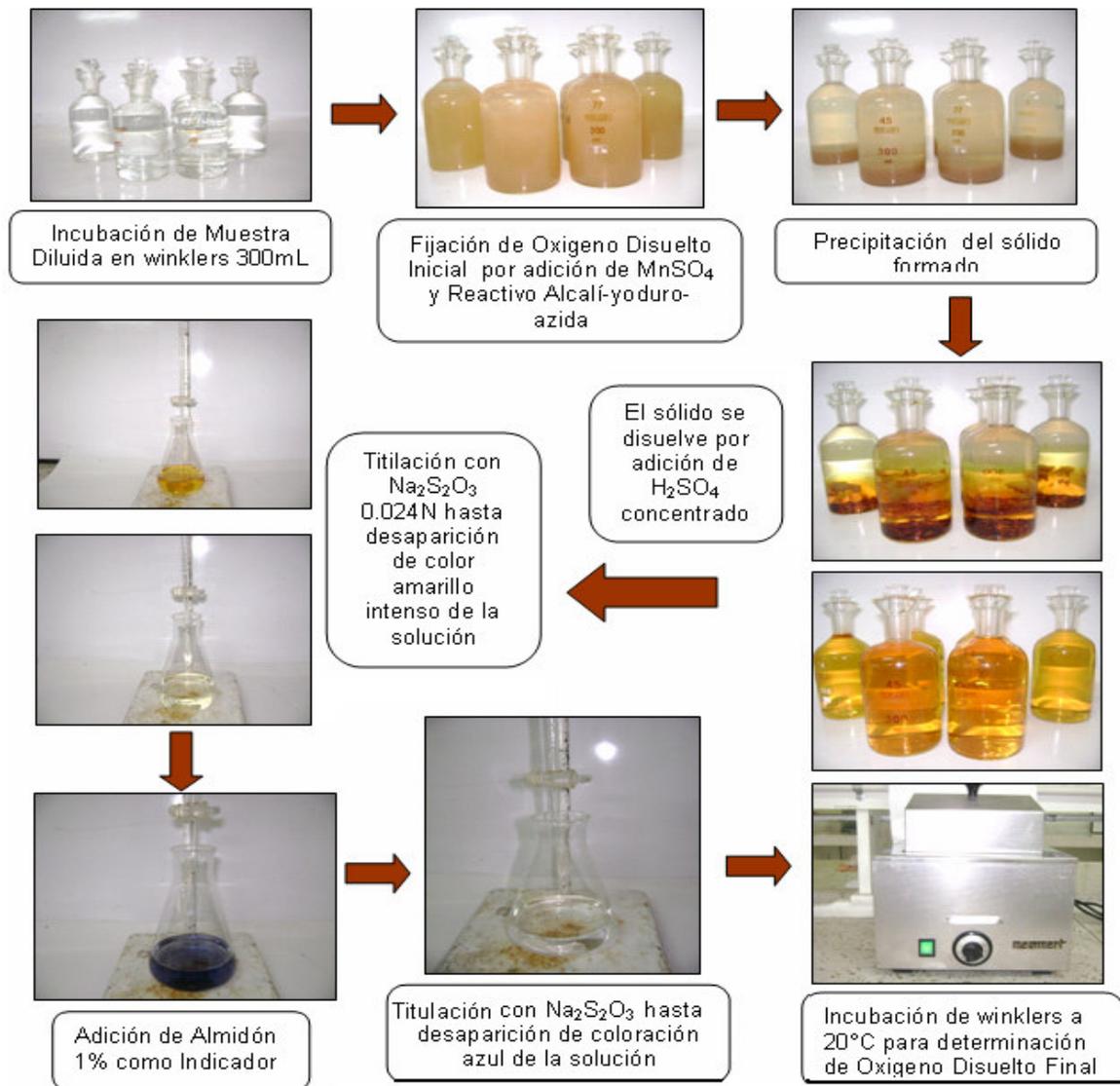
[58] MILLER, J. y Col

[59] CORLEY, J.

3.2. SEGUIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL MÉTODO WINKLER PARA DETERMINACIÓN DE DBO₅ EN LIXIVIADOS

La determinación de DBO₅ en lixiviado se realizó siguiendo el método winkler descrito por el Standar Methods de la AWWA APHA [54], tal como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Procedimiento para la Determinación DBO₅ en lixiviados



[54] Op. Cit. p 38

Dado que la técnica para la determinación de DBO_5 se trata de un bioensayo está sujeta a muchos factores incontrolados que afectan a las pruebas y por ende causan gran variabilidad en los resultados obtenidos, por esta razón se hizo necesario llevar a cabo un seguimiento de las soluciones patrón, blanco e inóculo que permitieron verificar que el método se encontrara bajo control, cumpliendo con las condiciones sugeridas por el Standard Methods de la AWWA APHA [54] y que se describen como:

- Solución Blanco: agua de dilución cuya DBO_5 debe ser igual $0,2\text{mg/L O}_2$.
- Solución Estándar: solución de glucosa –ácido glutámico al 2% cuya DBO_5 debe ser 198mg/L O_2 , valor con una desviación estándar de $\pm 30,5\text{mg/L O}_2$ puesto que esta técnica se trata de un bioensayo.
- Inóculo: aquel que se use debe causar un gasto de aproximadamente el 50% del oxígeno disuelto inicial (ODi) de la muestra, en este caso el inóculo usado fue agua residual doméstica sembrada al 10%.

3.3 OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR

3.3.1 Lavado del Material de Partida. Se seleccionó como material de partida una bentonita sódica originaria del Valle del Cauca (Na-BV), que ha sido caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en varios trabajos anteriores [60-61]. El material se lavó mediante tres lavados con agua destilada, con el fin de retirar sales solubles en exceso remanentes del proceso industrial de homoionización con sodio, que se aplica a la forma cálcica que originalmente tiene el mineral natural. El sólido obtenido se secó a 60°C , se maceró y tamizó.

3.3.2 Preparación del Catalizador por Intercalación y Pilarización. Inicialmente se llevo a cabo el hinchamiento de la arcilla con el fin de adecuar su distancia interlamina y facilitar su modificación por intercambio catiónico. Para ello se suspendieron 50g de arcilla purificada en 1,0L de agua destilada y se dejaron a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación magnética continua a 400rpm. Simultáneo a esto se preparó la solución intercalante mezclando 1,67L de cloruro de aluminio hexahidratado 0,194M con 1,67L de cloruro hierro (III) hexahidratado 0,006M para obtener una relación atómica nominal porcentual del 3,0% en hierro. La solución resultante se hidrolizó con 1,67L de Hidróxido de Sodio 0,2M por goteo lento bajo agitación constante a 70°C para proveer una relación de hidrólisis $\text{OH}^-/\text{M}^{3+}$ igual a 2,0 ($\text{M} = \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$).

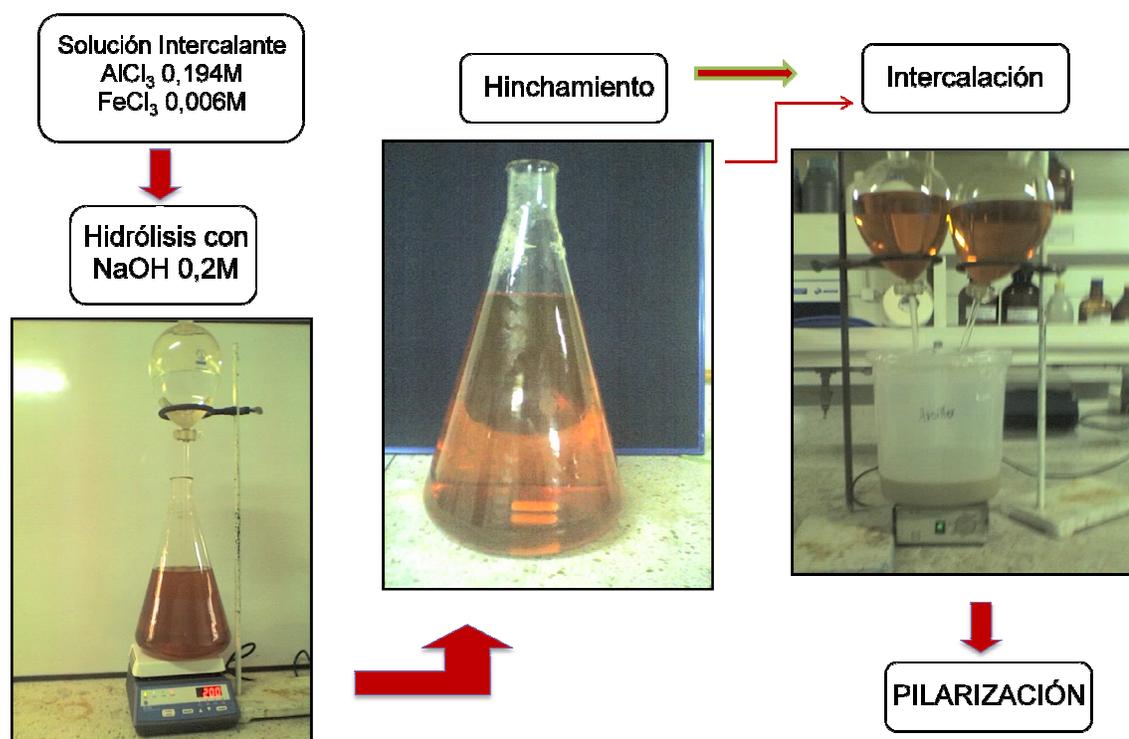
[54] Op. Cit. p 38

[60] CARRIAZO, J. y Col.

[61] GALEANO, L. y MORENO, S.

Posteriormente se adicionó gota a gota la solución intercalante a temperatura ambiente y bajo fuerte agitación. Finalizada la adición, se dejó la arcilla intercalada en reposo por un periodo de 24h, después del cual se separó el sólido del líquido sobrenadante por sifón, se lavó repetidamente el sólido por centrifugación a 5.000rpm/5min. Cada vez, hasta que la conductividad del agua de lavado descendió a un valor cercano a $20\mu\text{S}/\text{cm}$, y luego se secó a 60°C para obtener el material intercalado. Finalmente se calcinó este sólido a 400°C por dos horas para obtener la arcilla pilarizada.

Figura 7. Procedimiento para la Preparación del Catalizador por Intercalación y Pilarización



3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR

3.4.1 Análisis Químico Elemental del Catalizador por EAA. En un recipiente plástico se trataron 0,0100g del material 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 4% y se calentó a 30°C en baño maría por una hora; a la solución fría se adicionaron 10mL de agua destilada y en ella se realizó la lectura por absorción atómica de calcio, aluminio, silicio, hierro y potasio. Las lecturas de magnesio se hicieron en una dilución 1/10 de la solución final para que ingresaran en el rango de la curva de calibración (Anexo A).

3.4.2 Difracción de Rayos X en Polvo (DRX). El material de partida y el modificado fueron caracterizados por Difracción de Rayos X - 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 Cu Kα filtrada ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

3.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL SÓLIDO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN DEL PROCESO CWPO

3.5.1 Muestreo del lixiviado. Las muestras de lixiviado usadas para la reacción de oxidación provinieron del RSA de la ciudad de Pasto, y fueron tomadas entre Octubre de 2007 y Febrero de 2008. Se tomó una muestra representativa para cada ensayo catalítico, que se conservó según las condiciones descritas en la tabla 3. El lugar de muestreo fue a la salida del filtro anaerobio de flujo ascendente (FAFA) del actual sistema de tratamiento fisicoquímico del RSA.

Tabla 3. Condiciones de Almacenamiento y Conservación de las Muestras [54]

Parámetro	Volumen mínimo de muestra (mL)	Tipo de Envase	Conservación	Tiempo máximo de análisis
pH	50	plástico o vidrio	-	Análisis Inmediato
Temperatura	-	plástico o vidrio	-	Análisis Inmediato
DBO ₅	500	plástico	Refrigeración a 4 °C	6 Horas
DQO	500	plástico	pH=2 con H ₂ SO ₄ a 4 °C	20 días
Metales	500	plástico previamente tratado con HCl	pH <2 con HNO ₃ a 4 °C	seis meses

El lixiviado se caracterizó por valores iniciales de DQO y DBO₅ del orden de 7.000 y 800 mgO₂/L respectivamente, valores que configuran índices de biodegradabilidad entre 0,09 y 0,11, típicos de contaminación orgánica biorefractaria presente. Las muestras presentaron un intenso color oscuro, desagradable olor y valores de pH alrededor de 8,0.

3.5.2 Evaluación Catalítica. Se evaluó la actividad de la arcilla modificada a nivel de laboratorio, en un reactor de vidrio tipo Semi-batch de 500mL, el cual está equipado con una doble camisa para el control de la temperatura. Las condiciones estándar del ensayo catalítico fueron la temperatura y presión ambiente de la ciudad de Pasto (~ 16 °C y 0,69Atm.).

[54] Op. Cit. p 38

El reactor se operó abierto a la atmósfera y en la parte superior contó con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción y el muestreo, así:

- 1) La adición de peróxido de hidrógeno empleando una bomba peristáltica
- 2) Un electrodo para ajustar constantemente el pH del medio reaccionante.
- 3) Una bomba para suministrar un burbujeo constante de aire que evita la acumulación del CO₂ en el medio de reacción.
- 4) Una jeringa que permitió extraer cantidades de muestra reaccionante para el seguimiento de la reacción mediante las variables de respuesta DBO₅, DQO y hierro disuelto, en función del tiempo.

Se estudiaron tres relaciones de carga porcentual (%p/v) de catalizador en el lixiviado y tres velocidades de adición de H₂O₂ para dos concentraciones de H₂O₂, de acuerdo a los valores indicados en la tabla 3. Las dos concentraciones de H₂O₂ corresponden a porcentajes de la cantidad estequiométrica teórica necesaria para la oxidación cuantitativa (PCEOC) del 50% y 100% sobre una carga orgánica nominal de 5.000ppm de DQO en el lixiviado de entrada, carga orgánica tipo con la que se ha observado sale el efluente del filtro anaerobio del actual sistema de tratamiento en el RSA, en base a la relación teórica reportada por Deng Y. y Col. [1], que indican que 1.000mg/L H₂O₂ pueden remover hasta 470,6mg/L de DQO en lixiviados, por medio de la reacción de Fenton con Fe en fase homogénea.

Tabla 4. Variables de Reacción Sujeto de Estudio

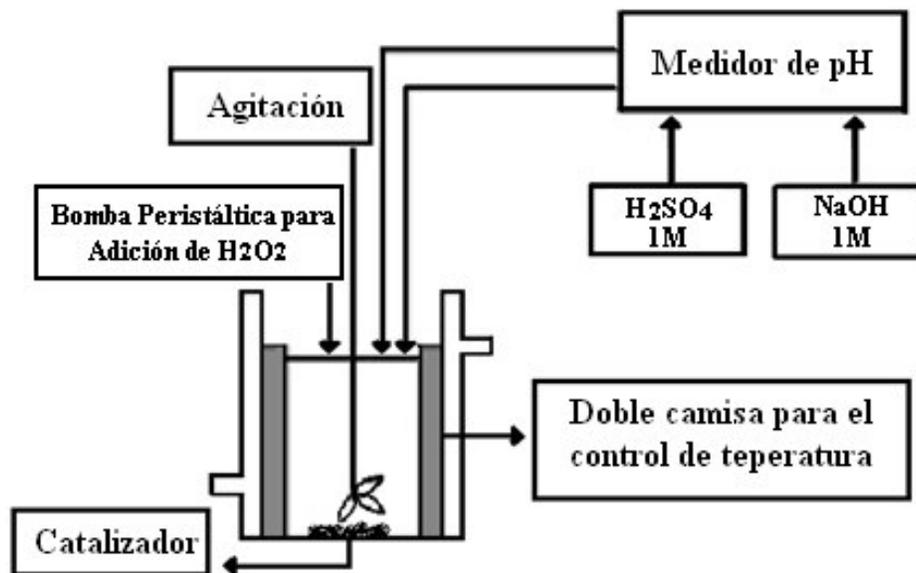
PCEOC = 50	Carga del Catalizador (g/100mL lixiviado)	0,5 1,0 2,0
	Velocidad de adición del H ₂ O ₂ (mL/h)	7,5 15 30
	Carga del Catalizador (g/100mL lixiviado)	0,5 1,0 2,0
PCEOC = 100	Velocidad de adición del H ₂ O ₂ (mL/h)	7,5 15 30

El reactor semi-batch, cuyo esquema se presenta en la figura 8, se cargó inicialmente con 450mL de lixiviado y la cantidad de catalizador respectiva, se burbujeó aire continuamente y 15 minutos después de comenzar la agitación magnética y el burbujeo de aire, se inició en todos los casos la adición de 30mL de solución de H₂O₂, volumen que se determinó conveniente para evitar que las

[1] Op. Cit. p 20

concentraciones del agente oxidante en el medio de reacción se vean afectadas por dilución al emplear un alto volumen de muestreo y/o adición de agente oxidante durante la reacción (volumen de lixiviado más volumen de solución de H_2O_2). El inicio de la adición H_2O_2 corresponde al 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_2 formado como producto durante el transcurso de la oxidación, facilitando al mismo tiempo la propagación de los radicales libres que conducen a la oxidación del compuesto orgánico en el medio acuoso.

Figura 8. Esquema del Reactor Semi-batch



Debido a que las condiciones de pH del medio ejercen 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 para catalizadores tipo arcilla pilarizada con Al/Fe [62], y se controló constantemente mediante adición de gotas de H_2SO_4 1M o $NaOH$ 1M durante el transcurso de la reacción.

Se tomaron muestras de 5mL del efluente a los 0, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos de reacción, y se dejaron en contacto durante doce horas con una pequeña cantidad de dióxido de manganeso para detener la formación de radicales libres y eliminar el exceso de H_2O_2 [63]; posteriormente se filtró el sólido con papel cuantitativo, y el filtrado se empleó para la determinación de DQO tomando 1mL y diluyéndolo a 50mL con agua destilada. La muestra de entrada (lixiviado del

[62] ABDELLAOUI, M.

[63] MEI, J. y Col.

FAFA) y la muestra al tiempo 240 se usaron para la medición de hierro disuelto y DBO₅. Para este último se llevó la muestra a un pH entre 6,5 a 7,5 por adición de H₂SO₄ 1M o NaOH 1M, y se aplicó una doble dilución: 1mL de muestra en 100mL de agua de dilución y 80mL de esta solución aforados hasta 1L de solución con agua de dilución. Todas las determinaciones se realizaron en las condiciones previamente validadas para DQO y DBO₅.

3.5.3 Diseño Experimental. Se empleó el modelo estadístico multinivel factorial 3² [64], del paquete estadístico profesional Statgraphics® Plus versión 5.1, puesto que permite crear un diseño que consiste en la combinación de niveles específicos de dos o más factores y se logra a través de la metodología de superficies de respuesta establecer el valor óptimo de los efectos que maximicen el valor de las dos variables de respuesta propuestas: porcentaje de remoción de DQO e incremento porcentual de I.B. Además de estimar el error experimental y tener en cuenta la prueba de la falta de ajuste del modelo (tabla ANOVA). En este caso para cada una de las dos concentraciones de H₂O₂ establecidas 2,34M y 4,68M, se consideraron como factores a evaluar: la Velocidad de Adición de H₂O₂ (Factor A) y la Carga de Catalizador (Factor B) con sus correspondientes niveles que se codifican como -1, 0 y +1 para indicar los niveles bajo, medio y alto respectivamente. Como se muestra en la tabla 4:

Tabla 5. Niveles y Factores del Diseño Experimental

FACTOR	UNIDADES	NIVEL		
		-1	0	+1
Velocidad de Adición (A)	mL/h	7,5	15	30
Carga de Catalizador (B)	%p/v	0,5	1	2

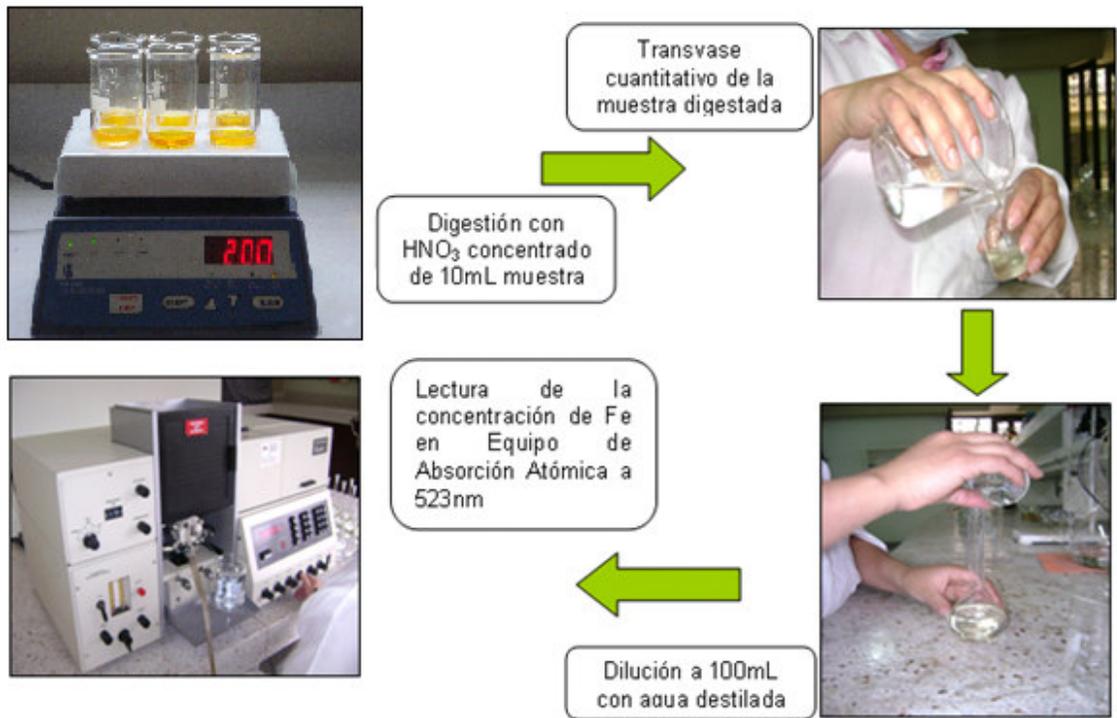
El diseño factorial multinivel obtenido para cada una de las concentraciones de agente oxidante fue desarrollado en un solo bloque de 9 ejecuciones, el orden de los experimentos fue aleatorizado totalmente, con el fin de proteger los resultados contra los efectos de variables ocultas.

3.6 ESTABILIDAD DEL METAL ACTIVO EN EL CATALIZADOR

La estabilidad del metal activo en el catalizador en el medio fuertemente oxidante de la reacción se estimó midiendo la cantidad de hierro lixiviado en el líquido después de la terminación del ensayo catalítico. Esta concentración se midió como hierro disuelto por Absorción atómica.

[64] BENATTI, C. y Col.

Figura 9. Procedimiento para la Determinación de Hierro Disuelto



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La determinación de las variables de respuesta DQO, DBO₅ y hierro disuelto se realizó aplicando las metodologías propuestas por el Standar Methods de la AWWA APHA [54] . El montaje de estos métodos incluyó etapas como la asimilación de los métodos, verificación de equipos, reactivos y materiales. Los reactivos usados tanto en la determinación de estas variables de respuesta como en la preparación del catalizador y la evaluación catalítica fueron tipo grado analítico y las especificaciones de los equipos empleados se describen a continuación:

Tabla 6. Marca y Referencia de Equipos usados en la Metodología

EQUIPOS	MARCA	REFERENCIA
Balanza Analítica	OHAUS ADVENTURER	AR3130
Bomba de Filtración al vacío	GAST	GAS-6066.55
Bomba Peristáltica	FISHER SCIENTIFIC	H1381387641E
Centrífuga	TECNOLAB	2740
Conductímetro	HANNA INSTRUMENT	HI9033
Reactor DQO	HACH	45600
Espectrofotómetro de AA Lámpara de Cátodo Hueco	PERKIN-ELMER	133902
Espectrofotómetro UV-Vis	HACH	981200011649
Mufla	INDUSTRIAL TERRIGENO	D8 – 1384
Plancha de Calentamiento y Agitación	NORTHWARD	HP220-HP240
Termostato	PWENGA	30BM-30

4.1 NORMALIZACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A REFLUJO CERRADO PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN LIXIVIADO

4.1.1. Curva de Calibración. La recta obtenida para el método colorimétrico a reflujo cerrado para la determinación de DQO en lixiviado, producto del promedio de tres determinaciones (Anexo A) contó con un coeficiente de correlación de 0,9994, el cual es un estimativo de la calidad de la curva obtenida, pues cuanto más próximo a la unidad mayor es la precisión del conjunto de datos experimentales y menor la incertidumbre de los coeficientes de regresión estimados. El coeficiente de determinación (R^2) tuvo un valor de 0,9989 el cual es mayor a 0,995 lo que indica

[54] Op. Cit. p 38

una dependencia lineal de los valores de absorbancia con los valores de concentración [58]. El coeficiente de correlación permitió emplearla la curva de calibración en el cálculo de los límites de detección y cuantificación del método, la evaluación de los parámetros estadísticos de la validación y su uso en análisis posteriores. Definidos los límites de Detección y Cuantificación según el método de Miller (Anexo B) se estableció el siguiente rango lineal de trabajo:

Límite de Detección = $7,29 \text{ mgO}_2/\text{L} \pm 3,76$

Límite de Cuantificación = $24,29 \text{ mgO}_2/\text{L} \pm 4,68$

Rango Lineal de Trabajo = $24,29 \text{ mgO}_2/\text{L} \pm 4,68 - 100 \text{ mgO}_2/\text{L} \pm 5,73$

Estos valores indican que el método y el equipo empleados ofrecen una buena sensibilidad para detectar y cuantificar bajas concentraciones de DQO en el lixiviado, el rango lineal de trabajo asegura la confiabilidad de los resultados obtenidos cuando se emplean muestras previamente diluidas con concentraciones de DQO dentro de la región $24,29 \pm 4,68 \text{ mgO}_2/\text{L} - 100 \pm 5,73 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

4.1.2. Ensayos de Repetitividad y Reproducibilidad. Los datos obtenidos durante las seis repeticiones de lotes de soluciones de control se reúnen en la tabla 6, a partir de ellos y mediante el cálculo de las desviaciones estándar de cada solución dentro de lote y entre lotes, se aplicó una tabla de ANOVA y se calculó la precisión del método en términos de Repetitividad y Reproducibilidad.

Tabla 7. Registro General de Datos de las Determinaciones de DQO

SOLUCIÓN	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	MEDIA
	3,5	1,0	3,5	1,0	3,5	3,5	
Blanco	3,5	1,0	3,5	1,0	1,0	1,0	2,3
	11,0	8,5	11,0	8,5	8,5	11,0	
0.09 C	8,5	8,5	11,0	8,5	11,0	8,5	9,5
	91,0	93,5	88,5	91,0	88,5	91,0	
0.9 C	88,5	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	90,6
	8925,0	9550,0	9300,0	9300,0	9175,0	9300,0	
Muestra 1	9175,0	9425,0	9550,0	9425,0	8800,0	9675,0	9300,0
	10800,0	10550,0	10300,0	10300,0	10175,0	10550,0	
Muestra 2	10675,0	10800,0	10425,0	10425,0	10425,0	10425,0	10487,5
	10300,0	10175,0	10175,0	9925,0	9675,0	10175,0	
Muestra 1 + Adición	10800,0	9550,0	10050,0	10050,0	10050,0	10050,0	10081,3
	11550,0	12175,0	11800,0	11550,0	11425,0	11800,0	
Muestra 2 + Adición	11550,0	11550,0	12050,0	11550,0	11675,0	11300,0	11664,6

[58] Op. Cit. p 47

Tabla 8. Prueba para Verificar la Aceptación de las Desviaciones Estándar

	0,09C	0,9C	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1+Ad.	Muestra 2+Ad.
S (Desviación Estándar)	1,29	1,44	261,21	201,56	315,82	252,59
S^2 (A)	1,67	2,08	68.229,17	40.625,00	99.739,58	63.802,08
Concentración Promedio (GMC)	9,54	90,58	9.300,00	10.487,50	10.081,25	11.664,58
Meta a Alcanzar ($W = 5\% \times \text{GMC}$)	0,48	4,53	465,00	524,38	504,06	583,23
W^2 (B)	0,23	20,51	216.225,00	274.969,14	254.079,00	340.156,26
$S < W$? (Si: Meta alcanzada) (No: Proseguir cálculo)	NO	SI	SI	SI	SI	SI
Cuadrado medio dentro de Lote (M_0)	1,56					
Cuadrado medio entre Lotes $M_1 = 2S^2 - M_0$	1,77					
Grados de libertad $F = 30(M_0 + M_1)^2 / (6M_1^2 + 5M_0^2)$	11					
F(0.05) para f = 11	1,79					
$S^2/W^2 = (A)/(B)$	7,32					
F(0.05) > S^2/W^2 ?	NO					
Si : Meta alcanzada No: Revisar la metodología analítica	REVISAR METOD.	META ALCANZADA	META ALCANZADA	META ALCANZADA	META ALCANZADA	META ALCANZADA

Los resultados obtenidos muestran que la meta de precisión propuesta para un límite de confianza del 95% se cumplió satisfactoriamente para cinco de las seis soluciones evaluadas, lo que confirma la precisión del método. La solución patrón de 9mg/L O₂ no cumplió con la meta de precisión, puesto que esta concentración se encuentra en el límite de determinación, es decir entre el límite de detección y el de cuantificación, región donde no es posible asegurar la sensibilidad del método, resultado que sugiere recomendar levantar el patrón 0,09C a un valor superior al límite de cuantificación o sea a 0,15C (15 ppm).

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede considerar establecer dos rangos de concentración para emplear este método: bajo 1 – 10 mg/L O₂ y alto 10 – 100 mg/L O₂, de esta forma se consigue estrechar los rangos dinámicos lineales y provocar un aumento de la sensibilidad a través de la exigencia que se haga sobre la pendiente. Dados los resultados de precisión alcanzados para concentraciones de alto rango, hacen que el método colorimétrico a reflujo cerrado se pueda aplicar convenientemente a lixiviados, puesto que se caracterizan por presentar altos valores de DQO. La exactitud se determinó mediante la recuperación de la adición estándar, el cálculo del porcentaje de recuperación se realizó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_{MA} - C_M}{C_A} \times 100$$

C_{MA} = concentración analizada en muestra adicionada

C_M = concentración analizada en muestra no adicionada

C_A = concentración conocida adicionada a la muestra

Con lo cual se obtuvieron los porcentajes de recuperación necesarios para cumplir con los criterios de aceptación, es decir, es decir se establece que el método presenta una buena exactitud con porcentajes de recuperación superiores al 90% en las diferentes concentraciones analizadas [11].

4.2 SEGUIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL MÉTODO WINKLER PARA LA DETERMINACIÓN DE DBO₅ EN LIXIVIADOS

Para garantizar que las condiciones del Método Winkler para la determinación de DBO₅ se mantuvieran bajo control, es decir cumplieran con las condiciones establecidas por el Standar Methods de la AWWA APHA [54], se realizó un seguimiento del blanco, la solución patrón de glucosa – ácido glutámico al 2% con una semilla de inóculo al 1% y del inóculo sembrado al 10%, el cual incluyó la determinación de DBO₅ por duplicado en 15 muestras de cada solución.

[11] Op. Cit. p 26

[54] Op. Cit. p 38

Empleando los resultados obtenidos del blanco y solución patrón se elaboró un gráfico de control para cada una de estas soluciones teniendo en cuenta el valor de la media:

Figura 10. Gráfico de Control DBO₅ para la Solución Patrón

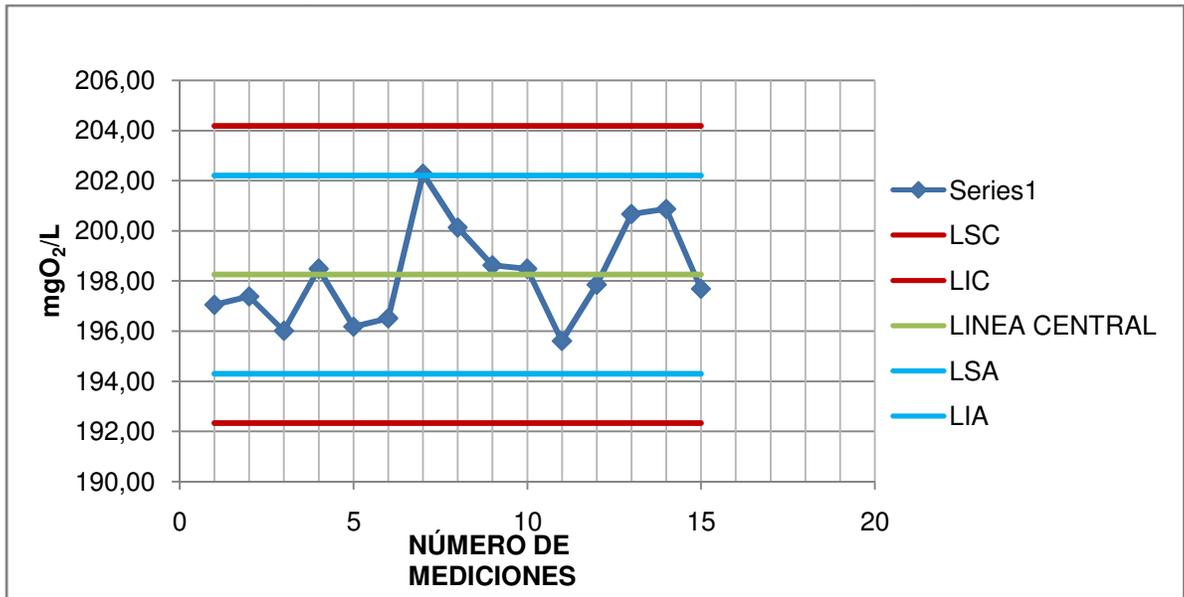
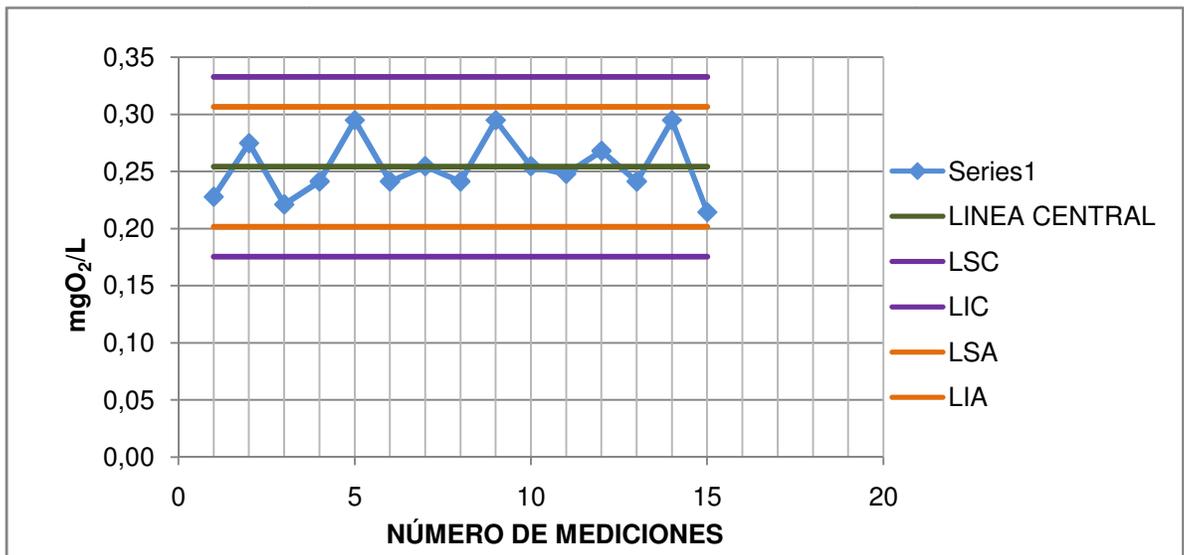


Figura 11. Gráfico de Control DBO₅ para el Blanco



El fundamento de los gráficos de control se basa en la asunción de la normalidad de los resultados de medida: cuando se lleva a cabo algún proceso de forma sistemática, es decir, bajo las mismas fuentes de influencia o variación, el proceso

se ve afectado por errores aleatorios que conducirán a una distribución normal de los resultados. Se dice que el método analítico está bajo control, si los resultados obtenidos con este método siguen las características de una distribución normal: establecida una Línea central (LC) que corresponde al valor medio de la variable, aproximadamente el 95% de los resultados deben encontrarse dentro de las Líneas inferior y superior de advertencia o aviso (LIA y LSA) cada una localizada a $\pm 2S$ (donde S es la desviación estándar asociada a los análisis de la muestra de control con el procedimiento que se desea monitorear), y aproximadamente el 99% de los resultados deben encontrarse entre las Líneas inferior y superior de control o acción (LIC y LSC), cada una localizada $\pm 3S$.

En los dos casos los resultados obtenidos siguen las características de una distribución normal y cumplen las condiciones sugeridas en la bibliografía, cuando los resultados de los análisis de las muestras de control a lo largo del tiempo se encuentran dentro de los límites aceptados, se dice que el sistema se encuentra bajo control estadístico, igualmente los gráficos de control no muestran ninguna tendencia debida a errores sistemáticos [56-57].

4.3 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL CATALIZADOR

El análisis químico elemental y la Difracción de rayos X, son referencias para verificar la modificación composicional y estructural de la arcilla.

4.3.1 Análisis Químico Elemental. El análisis químico elemental mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) (tabla 9) muestra incrementos significativos en la concentración de aluminio y hierro, lo que confirma la inserción de estos metales en el material de partida, demostrando que el metal activo que está actuando en la oxidación de materia orgánica del lixiviado se encuentra incorporado a la matriz sólida.

Cabe aclarar que las muestras de lixiviados de partida presentaron hierro en solución, lo que indica que también participó parcialmente en la oxidación de materia orgánica.

Tabla 9. Resultados del Análisis Químico Elemental (% EN PESO)

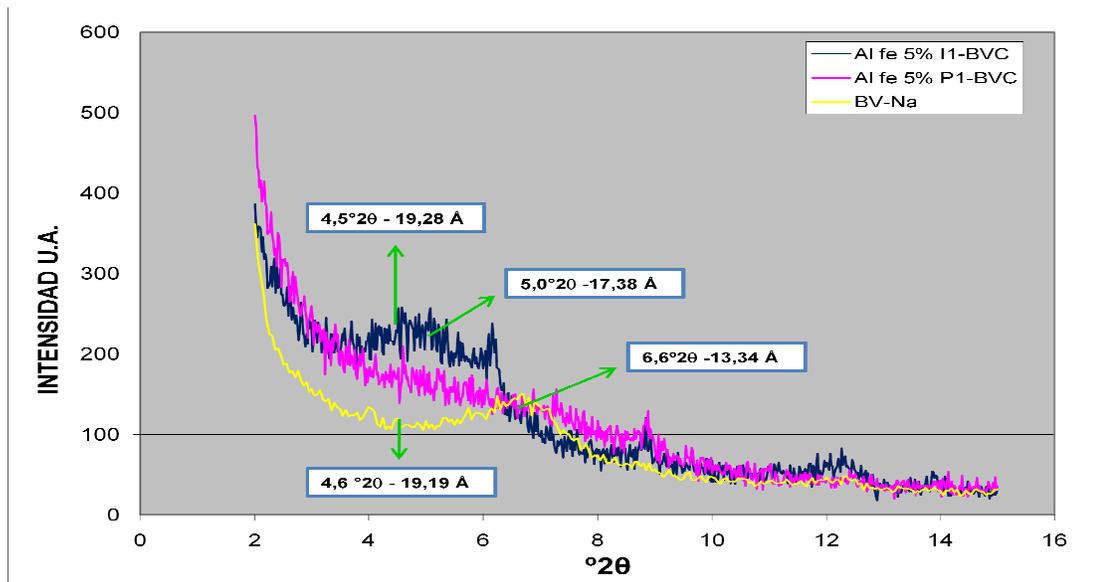
MUESTRA	%K	%Fe	%Mg	%Ca	%Si	%Al
Na - BV	0,35	2,06	0,90	0,20	22,54	10,13
PIL - BVC	0,48	3,88	0,48	0,23	29,60	13,36

[56] Op. Cit. p 44

[57] Op. Cit. p 45

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX-polvo). Los difractogramas obtenidos para los sólidos estudiados exhiben reflexiones características de la estructura cristalina de una bentonita (arcilla dioctaédrica de partida). Según Malagón y Col. [65] la estructura laminar de las arcillas da lugar a que las líneas más intensas en los difractogramas de estos minerales provengan de los planos basales (001). Una de las características de las arcillas pilarizadas es el aumento en la distancia interlaminar o espaciado basal observable por DRX respecto a la del material de partida. En la Figura 12, se observa para la arcilla de partida (Na-BV) una reflexión en la región característica de arcillas tipo esmectita a $6,6^{\circ}2\theta$ - $13,34 \text{ \AA}$, y corresponde con la señal d_{001} de una montmorillonita en su forma sódica hidratada [66]. Igualmente se observa que esta señal se desplaza hacia ángulos más bajos de reflexión en el material intercalado, exhibiendo dos picos más sobresalientes entre $4,58$ y $5,08 \text{ }^{\circ}2\theta$, equivalentes a espaciados basales expandidos en el material de $19,28$ y $17,38 \text{ \AA}$, respectivamente. Esto nos sugiere que la fase expandible del material de partida fue intercalada por especies mixtas de tamaño y grado de hidrólisis heterogéneo, pero que lograron incrementar significativamente el espaciado basal del sólido. No obstante, el tratamiento térmico del material intercalado lleva a un material pilarizado (AlFe5% P-BVC), que muestra una señal de espaciado basal menos intensa pero más aguda, con un máximo evidente a $4,6 \text{ }^{\circ}2\theta$ - $19,19 \text{ \AA}$, típico de esmectitas intercaladas/pilarizadas con oligómeros de Al tipo Keggin [39].

Figura 12. DRX Material de Partida (BV-Na), Intercalado (I-BVC) y Pilarizado (P-BVC)



[65] MALAGÓN, D. y Col.

[39] Op. Cit. p 34

[66] THOREZ, J.. Citado en [5]

Este DRX presenta otros picos extras, por lo que se puede asegurar algunas irregularidades en este diagrama. Aunque se confirma la pilarización de la arcilla, por las remociones de DQO y el incremento del IB obtenidas.

4.4 EVALUACIÓN CATALITICA DE LA ARCILLA MODIFICADA

Para evaluar la eficiencia del proceso de oxidación resulta útil emplear como variables de respuesta el porcentaje de remoción del DQO inicial y el incremento porcentual del IB. Se realizaron en total 18 ensayos catalíticos, según el diseño estadístico planteado, correlacionando simultáneamente entre si todas las variables de reacción a ensayar, con cada variable de respuesta, a dos diferentes concentraciones de agente oxidante. En general, mediante la aplicación catalítica de la arcilla modificada se pudo observar una mejora en la calidad del lixiviado en términos de carga orgánica, olor y color.

4.4.1 Ejecución del Diseño Experimental. El tiempo total de reacción para los ensayos catalíticos fue de 240 minutos, sin embargo, para analizar el efecto de la velocidad de adición sobre el porcentaje de remoción de DQO del sistema, se tomó como punto de referencia el de 60 minutos de reacción, ya que en ese tiempo se ha llevado a cabo la adición continua del agente oxidante en todos los ensayos catalíticos; sin embargo, no hay que perder de vista que en este tiempo de reacción la cantidad neta de agente oxidante adicionada es diferente para las tres velocidades de adición evaluadas, y mantiene una relación de 1:2:4 para 7,5; 15 y 30mL/h respectivamente. Al evaluar simultáneamente el efecto de la velocidad de adición de H_2O_2 y de la carga de catalizador, se pudieron encontrar las condiciones de reacción más apropiadas para obtener altos porcentajes de remoción de carga orgánica en términos de DQO. De igual forma, fue posible evaluar la influencia de estos factores experimentales sobre el incremento porcentual en el IB, relacionando los valores de DQO con los valores de DBO_5 obtenidos a los 240 minutos de reacción.

El principal objetivo del diseño aplicado es establecer la forma como los factores experimentales de interés y sus niveles influyen sobre cada variable de respuesta, es decir, la incidencia de la velocidad de adición de H_2O_2 y carga de catalizador sobre el porcentaje de remoción de DQO y el Incremento Porcentual de IB respectivamente, cuando se emplea una concentración de H_2O_2 de 2,34M o 4,68M.

Tabla 10. Porcentajes de Remoción de DQO e Incrementos Porcentuales de IB obtenidos para una Concentración de H₂O₂ de 2,34M

EXP.	VELOCIDAD ADICION H ₂ O ₂	CARGA DE CATALIZADOR	%REMOCION DQO	INCREMENTO PORCENTUAL DE IB
	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
1	-1	0	23,90	43,57
2	-1	1	25,68	43,53
3	0	1	9,26	11,41
4	1	1	18,94	43,95
5	0	0	17,24	85,86
6	1	0	18,94	17,55
7	-1	-1	21,14	28,18
8	0	-1	29,41	45,15
9	1	-1	45,04	81,49

Tabla 11. Porcentajes de Remoción de DQO e Incrementos Porcentual de IB obtenidos para una Concentración de H₂O₂ de 4,68M

EXP.	VELOCIDAD ADICION H ₂ O ₂	CARGA DE CATALIZADOR	%REMOCION DQO	INCREMENTO PORCENTUAL IB
	x ₁	x ₂	y ₁	Y ₂
1	0	0	51,802	104,507
2	-1	0	47,191	83,104
3	0	1	22,629	77,491
4	0	-1	14,045	233,098
5	1	0	26,022	85,043
6	-1	1	53,992	111,992
7	1	1	26,022	77,44
8	1	-1	16,854	202,903
9	-1	-1	7,859	240,229

Con el fin de evaluar con certeza el efecto de los diferentes niveles de los factores experimentales establecidos y las interacciones posibles entre ellos, se muestra el gráfico de Pareto. La línea vertical que se presenta dentro del gráfico indica el nivel de significancia de las variables consideradas sobre el efecto analizado. En este caso el diagrama de Pareto muestra cuales son los parámetros individuales o

su combinación que más influyen en la variación del porcentaje de remoción de DQO (Figura 13a) y el Incremento del IB (Figura 13b). Es visible que el efecto combinado de los dos factores es estadísticamente significativo al 85% de confianza para las dos variables de respuesta.

Figura 13. Gráficos de Pareto Estandarizados para el Porcentaje de Remoción DQO (a) e Incremento Porcentual de IB (b), a una Concentración de H_2O_2 de 2,34M

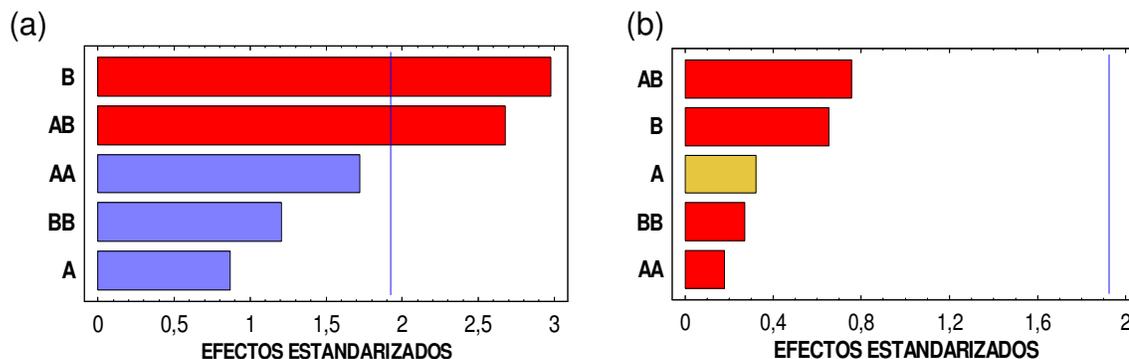
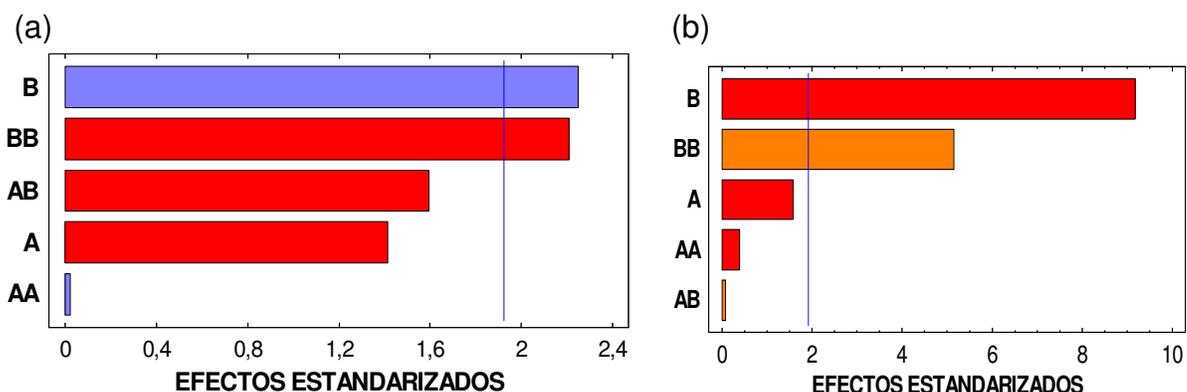


Figura 14. Gráficos de Pareto Estandarizados para el Porcentaje de Remoción DQO (a) e Incremento Porcentual de IB (b), a una Concentración de H_2O_2 de 4,68M



Para una concentración de H_2O_2 de 4,68M, el efecto combinado de los dos factores experimentales es estadísticamente más significativo para el porcentaje de remoción de DQO (Figura 14a) que para el incremento porcentual de IB (Figura 14b).

Usando los factores evaluados sobre las variables de respuesta, se muestran los coeficientes de las ecuaciones de regresión que han sido ajustadas según los valores experimentales obtenidos en la reacción CWPO. Las ecuaciones se muestran teniendo en cuenta la codificación de los factores y las variables de

respuesta mostradas en la tabla 10 para la concentración de H_2O_2 de 2,34M (ecuaciones 1 y 2) y en la tabla 11 para la concentración de H_2O_2 de 4,68M (ecuaciones 3 y 4):

$$y_1 = 15,381 + 2,034x_1 - 6,952x_2 + 6,967x_1^2 - 7,658x_1x_2 + 4,88483x_2^2 \quad (1)$$

$$y_2 = 51,945 + 4,616x_1 - 9,321x_2 - 4,428x_1^2 - 13,221x_1x_2 - 6,707x_2^2 \quad (2)$$

$$y_1 = 41,562 - 6,69x_1 + 10,64x_2 + 0,165x_1^2 - 9,241x_1x_2 - 18,105x_2^2 \quad (3)$$

$$y_2 = 94,160 - 11,656x_1 - 68,218x_2 - 4,913x_1^2 + 0,693x_1x_2 + 66,307x_2^2 \quad (4)$$

Los signos positivos en los coeficientes de la ecuación indican aquellos factores que contribuyen al aumento de las variables de respuesta.

Los modelos que describen las ecuaciones anteriores explican adecuadamente los datos experimentales obtenidos para porcentajes de remoción de DQO e incremento porcentual de IB; junto con las gráficas de residuos de los Anexos D, E, F y G, muestran la correlación entre los valores experimentales y los teóricos. Dado que las ecuaciones presentan términos cuadráticos para cada factor experimental fue posible evaluar las variables de respuesta a través de curvas de superficie.

Figura 15. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Remoción de DQO empleando una Concentración de H_2O_2 de 2,34M

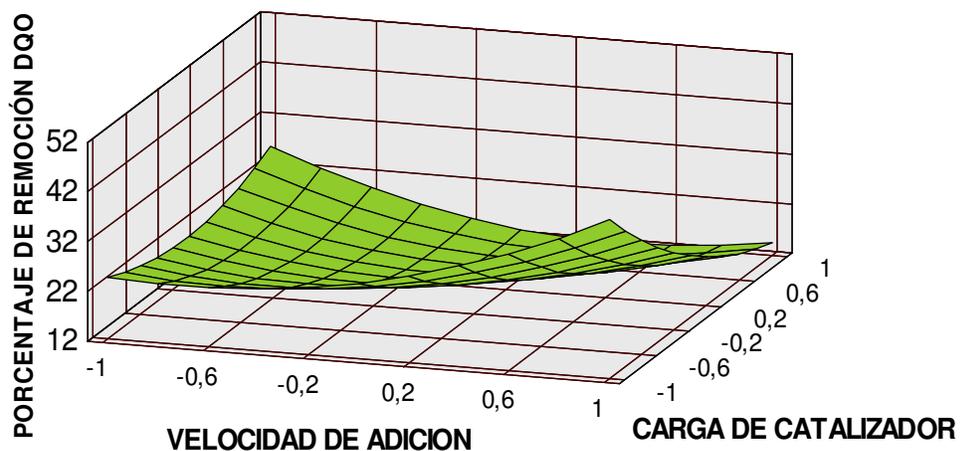
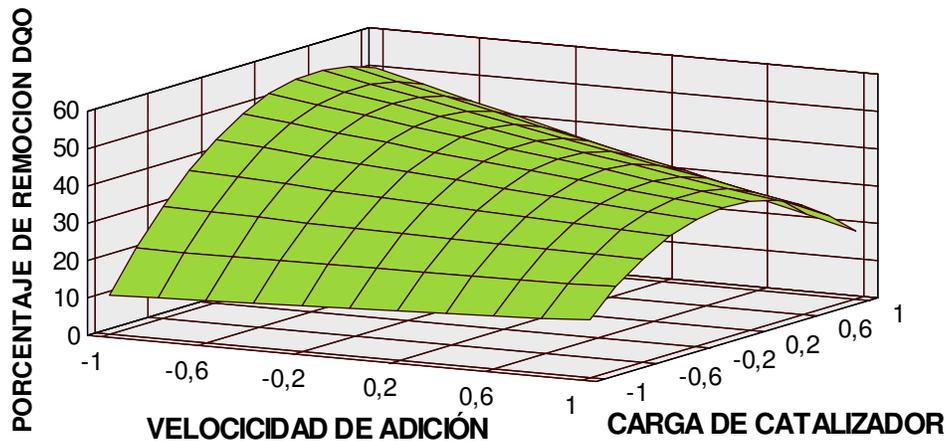


Figura 16. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Remoción de DQO empleando una Concentración de H_2O_2 de 4,68M



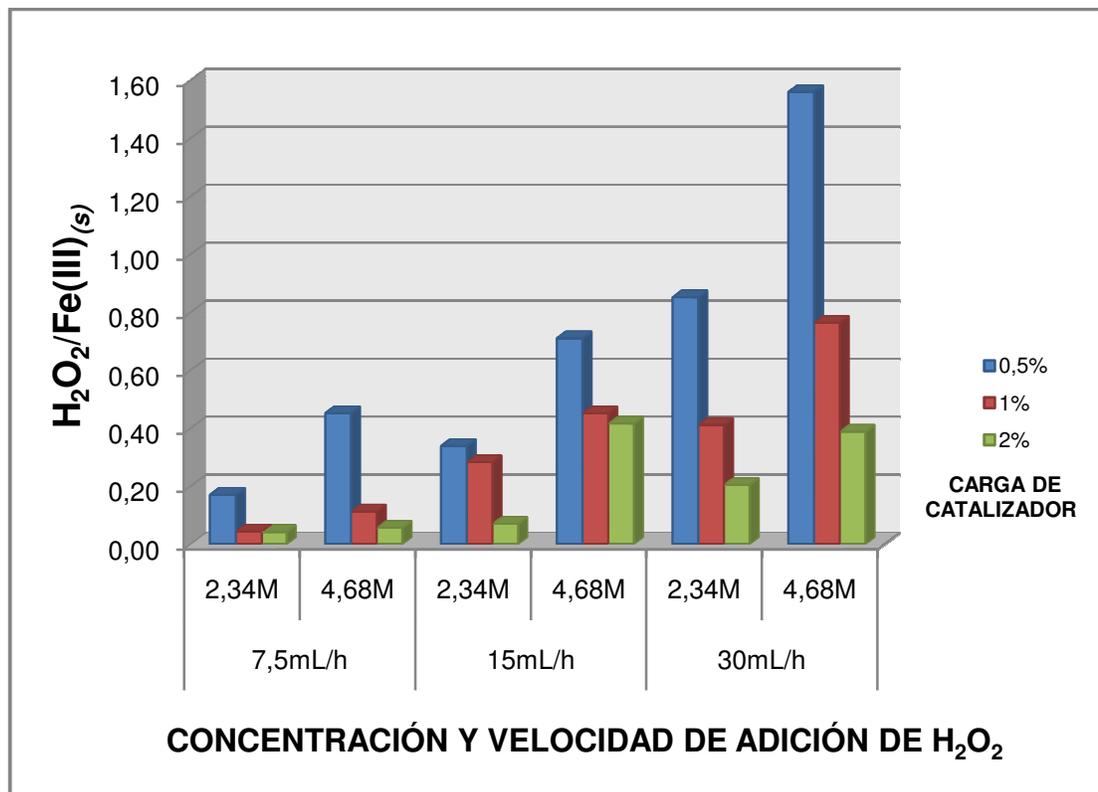
Para las dos concentraciones de agente oxidante evaluadas, se observa que el incremento en la remoción de DQO se favorece al usar la menor velocidad de adición y la mayor carga de catalizador dentro del rango estudiado; este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta la cinética de la reacción tipo Fenton de generación de radicales hidroxilo que ha sido referenciada en fase homogénea, como fuertemente dependiente de la relación $H_2O_2/Fe(II)$ en el medio de reacción [18]. A valores muy bajos de esta relación, la reacción es de orden 2 respecto a las especies de hierro activo en el catalizador; esta estequiometría indica que cada molécula de agente oxidante requiere dos sitios metálicos para ser activada, y el efecto neto bajo este régimen cinético, es que al incrementar la carga de catalizador se obtenga una mayor concentración de radicales activos en el medio. Si se disminuye la carga de catalizador por debajo de cierto valor límite (o se incrementa la concentración de peróxido por encima de cierto umbral), la relación molar $H_2O_2/Fe(II)$ aumenta de tal manera que se observa un cambio a una cinética de orden 0 respecto al peróxido; bajo estas condiciones, al incrementar la velocidad de adición del agente oxidante, no se observa una mayor concentración de radicales activos, y por ende tampoco un mayor porcentaje de remoción de DQO, puesto que en este escenario los radicales hidroxilo participan en mayor proporción en reacciones colaterales parásitas que incluyen su consumo en reacciones de reducción del Fe^{3+} , o la formación de radicales peroxilo que tienen un poder oxidante mucho más bajo que los radicales hidroxilo. El efecto neto de estas reacciones colaterales es una disminución en la eficiencia de eliminación del DQO presente en el medio.

En nuestro sistema experimental, la reacción se espera que siga un mecanismo denominado pseudo-Fenton, por ser iniciado por iones $Fe(III)$, que son

[18] Op. Cit. p 27

intrínsecamente más lentos que los de Fe(II) para activar el peróxido [1]. Además de lo anterior, al tener los sitios activos inmersos en una matriz sólida, las moléculas del agente de oxidante encuentran algunas restricciones difusionales para activarse y reaccionar sobre los sustratos orgánicos. Pese a esto, el máximo en la figura 16 al parecer corresponde con el punto de inflexión entre los dos mecanismos mencionados, y en nuestro sistema corresponde a una relación $H_2O_2/Fe(III)_{(s)} \sim 1,56$, la cual no difiere significativamente de la encontrada como óptima en fase homogénea $H_2O_2/Fe(II)_{(l)} = 1,5$ para maximizar la eliminación de DQO en lixiviados mediante la reacción de Fenton [18]. Esto sugiere que a esta concentración de peróxido se presenta el máximo de eficiencia de eliminación de DQO para nuestro sistema de interés, dentro de los rangos evaluados de velocidad de adición y carga de catalizador, y que la relación óptima de sitios activos disponibles a concentración del agente oxidante con el metal inmerso en Al/Fe-PILCs no difiere significativamente de los observado en el proceso convencional Fenton en fase homogénea.

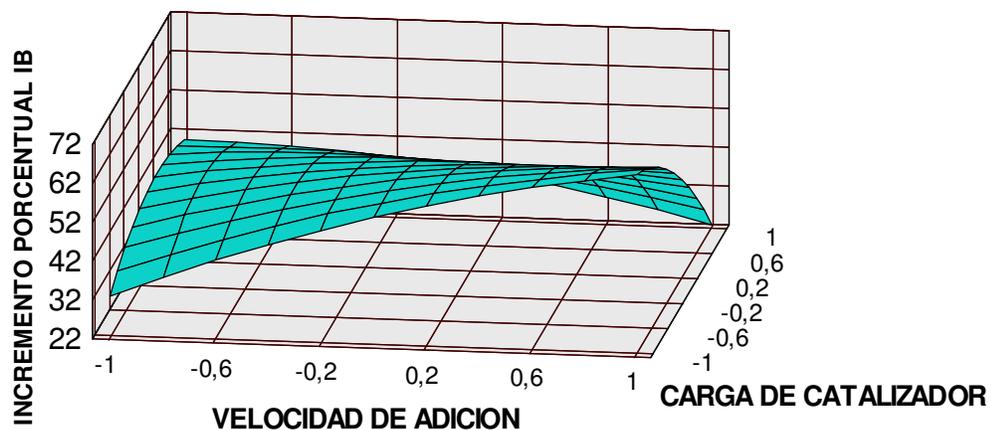
Figura 17. Valores de $H_2O_2/Fe(III)_{(s)}$ obtenidos en las diferentes Condiciones de Reacción



[1] Op. Cit. p 20
 [18] Op. Cit. p 27

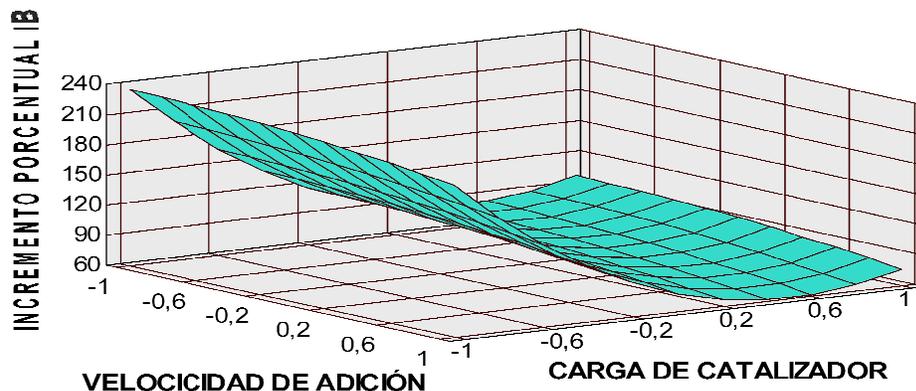
Lo anterior indica que garantizando la relación óptima $H_2O_2/Fe(III)_{(s)}$ obtenida en este estudio durante la totalidad del tiempo de reacción, se puede maximizar el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno en la eliminación de carga orgánica biorrefractaria presente en lixiviados de relleno sanitario hasta bióxido de carbono, por medio de la tecnología CWPO activada con un catalizador tipo Al/Fe-PILC. La figura 18 representa la superficie de respuesta obtenida para el Incremento Porcentual de IB cuando se usó H_2O_2 2,34M. En ella se observa que el máximo porcentaje de remoción de DQO se consigue a una velocidad de adición de H_2O_2 de (30mL/h) y una carga de catalizador de (0,5%p/v).

Figura 18. Superficie de Respuesta para el Incremento Porcentual de IB empleando una Concentración de H_2O_2 de 2,34M



La figura 19 representa la superficie de respuesta obtenida para el Incremento Porcentual de IB cuando se usó H_2O_2 de 4,68M, en ella se observa que el máximo porcentaje de remoción de DQO se consigue a una carga de catalizador de 0,5%p/v independientemente de la velocidad de adición.

Figura 19. Superficie de Respuesta para el Incremento Porcentual de IB empleando una Concentración de H_2O_2 de 4,68M



El cálculo del índice de biodegradabilidad permitió comprobar que el proceso es capaz de romper o cambiar la estructura molecular de la materia orgánica y convertir compuestos no biodegradables en formas más biodegradables y permitió establecer la eficiencia del catalizador la eliminación de la carga orgánica hasta su forma más oxidada (CO_2), potencializando el acoplamiento complementario de la tecnología CWPO con los sistemas microbiológicos convencionales, usualmente empleados en las plantas de tratamiento de lixiviados. Los IB del lixiviado de entrada variaron entre 0,07 y 0,14, valores característicos de carga orgánica muy poco biodegradable, mientras los IB de salida en todos los casos fueron superiores a los de entrada, alcanzando en algunos casos valores mayores al doble del IB inicial.

Claramente se observa un efecto favorable de la concentración y cantidad de agente oxidante sobre el incremento del índice de biodegradabilidad, de forma casi independiente respecto a la velocidad de adición del mismo; este resultado sugiere que la adición del peróxido de hidrógeno en soluciones concentradas promueve un mayor incremento en el IB, lo cual es favorable para un potencial escalado, eliminando la necesidad de agua para prediluir el agente oxidante antes de adicionarlo al sistema catalítico. En este caso también es evidente que una carga de catalizador tan pequeña como del 0,5% posee la cantidad necesaria de sitios específicos capaces de activar las concentraciones de peróxido ensayadas en este estudio. Por último, aparentemente una mayor concentración de agente oxidante favorece en el sistema el incremento en el IB sobre la eficiencia en la eliminación de DQO, lo cual es económica y ambientalmente atractivo para un uso a gran escala de la tecnología CWPO, ya que resulta más barato en sistemas tan contaminados como los lixiviados de relleno sanitario, retroalimentar el efluente resultante con un alto IB a una unidad convencional de tratamiento microbiológico disponible, que tratar de eliminar cuantitativamente el contenido de DQO hasta CO_2 .

Los resultados sugieren que altas concentraciones de agente oxidante favorecen la transformación de moléculas orgánicas de gran tamaño a moléculas más pequeñas que pueden ser fácilmente degradadas biológicamente, esto se puede explicar si se tiene en cuenta que la utilización de peróxido de hidrógeno en este tipo de reacciones produce un incremento en el IB debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. La liberación de oxígeno permite una efectiva metabolización de los compuestos orgánicos por parte de las bacterias aerobias. Caso contrario a las condiciones necesarias para la remoción de DQO donde el desaprovechamiento del agente oxidante no es útil pues del depende la formación de radicales hidroxilo responsables de la oxidación de las moléculas orgánicas, el incremento del IB permite que en el medio de reacción permanezca el agente oxidante en exceso y la carga de catalizador sea la más baja posible

4.4.2 Estabilidad Química del Hierro en el Catalizador. La importancia de medir la concentración de hierro lixiviado desde el catalizador radica, en que la ventaja de

inmovilizar el metal activo en una fase sólida, exige su estabilidad química en el medio de reacción para que no se convierta en una fuente adicional de contaminación del efluente de interés. Las concentraciones de hierro tan bajas observadas en el lixiviado de salida, entre 0,02ppm y 0,1ppm (Anexo B), demuestran que metal es estable en el medio fuertemente oxidante de reacción, ya que suponen cantidades de hierro lixiviado que no son significativas respecto a las cantidades fijadas en el catalizador por intercalación/pilarización y en todos los casos estos valores fueron menores a la cantidad de hierro permisible para agua potable de 0,3ppm, según Art. 35, Decreto Nacional 1575 de 2007.

5. CONCLUSIONES

Este es el primer trabajo del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis encaminado a establecer la eficiencia de catalizadores heterogéneos tipo arcilla pilarizada, sobre una matriz altamente contaminante real y compleja como son los lixiviados de relleno sanitario. Cabe anotar que a nivel internacional las investigaciones más recientes se han centrado en optimizar las condiciones de reacción del sistema Fenton en medio Homogéneo para el tratamiento de estos efluentes, sin considerar los altos costos del catalizador difícilmente recuperable.

Los resultados obtenidos cumplen satisfactoriamente los objetivos propuestos para el presente trabajo de grado y son de gran importancia en el ámbito de la investigación aplicada a la recuperación del medio ambiente. Con base en lo anterior se puede concluir lo siguiente:

1. La adición del agente oxidante a bajas velocidades al medio de reacción, permite un mayor aprovechamiento del peróxido de hidrógeno en la eliminación de los contaminantes gracias a una menor incidencia de reacciones colaterales parásitas de descomposición del mismo, las cuales se promueven cuando se encuentra en alta concentración en el medio de reacción, llevando a una generación de radicales hidroxilo más controlada a lo largo de la reacción.
2. Fue posible determinar que la relación $H_2O_2/Fe(III)_{(s)}$ para el sistema pseudo-Fenton en fase heterogénea trabajado en esta investigación es $\sim 1,56$, valor muy cercano al reportado para sistemas Fenton en fase homogénea $H_2O_2/Fe(II)_{(l)} = 1,5$ para maximizar la eliminación de DQO en lixiviados.
3. Se puede asegurar que si se proporciona la relación óptima $H_2O_2/Fe(III)_{(s)}$ obtenida en este estudio durante la totalidad del tiempo de reacción es posible maximizar el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno en la eliminación de carga orgánica biorefractaria presente en lixiviados de relleno sanitario.
4. Al tiempo que se logró la remoción de carga orgánica, se consiguió una disminución muy significativa del color y olor del lixiviado original, atribuible también en buena parte a la eliminación de sulfuros y otros contaminantes inorgánicos en el medio ácido de reacción, este resultado contribuye en gran medida a minimizar el impacto ambiental que ocasionan estos líquidos en las zonas de disposición final.
5. La tecnología CWPO de eliminación propuesta, resulta muy atractiva para el tratamiento de lixiviados, ya que la carga orgánica que no es eliminada del medio al final de la reacción en forma de CO_2 , queda representada en compuestos mas biodegradables como se evidencia por los importantes incrementos en el índice de

biodegradabilidad, posibilitando recircular un efluente mas pulido a la unidad de tratamiento microbiológico del relleno sanitario.

6. En la preparación del catalizador, con el análisis por DRX se logró evidenciar la expansión del material de partida, mientras que con el análisis por EAA se comprobó la inserción de hierro como metal activo mediante la modificación por intercalación/pilarización de la arcilla.

7. Las bajas concentraciones de hierro lixiviado corroboran la alta estabilidad del catalizador en el medio de reacción, y la viabilidad de su aplicación en el tratamiento de lixiviados por CWPO. No obstante, es importante estudiar también su susceptibilidad al reuso.

6. RECOMENDACIONES

El desarrollo del trabajo deja abierta muchas interrogantes por lo que nos permitimos recomendar usar como variable de respuesta para el seguimiento de la reacción la determinación del Carbono Orgánico Total, que respalde los resultados obtenidos de Demanda Química de Oxígeno.

Se sugiere 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).

Para el caso concreto de los lixiviados proponer la aplicación del proceso de oxidación como post tratamiento del procedimiento fisicoquímico o biológico.

Es recomendable 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.

BIBLIOGRAFIA

ABDELLAOUI, M. OXYDATION DE COMPOSES ORGANIQUES PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE EN MILIEU AQUEUX EN PRESENCE D'ARGILES PONTEES [FE-AL] OU [CU-AL]. These de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers. 1999.

AGUDELO, R. TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS PRODUCIDOS EN EL RELLENO SANITARIO CURVE DE RODAS DE LA CIUDAD DE MEDELLÍN UTILIZANDO REACTORES UASB Y FILTROS ANAEROBIOS FAFA". IV Seminario-Taller Latinoamericano sobre tratamiento anaerobio de aguas residuales, Bucaramanga, Colombia: 1996.

ANDREOZZI, R. y Col. CATALISIS TODAY, 53(1999)51.

APHA-AWWA-WPCF. STANDAR METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Washington, USA: American Public-Health Asociation, 1995.

BARB, W. BAXENDALE, J. GEORGE, P. y HARGRAVE, K. TRANS. FARADAY SOC. 47(1951)462–616.

BENATTI, C. GRANHEN, C. y APARECIDA, T. J. ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 80 (2006) 66–74.

BOSSMANN, S. OLIVEROS, E. GOEB, S. SIEGWART, S. DAHLEN, E. y PAYAGUAN, J. J. PHYS. CHEM. A. 28(1988)5542–5550.

BOULE, P. BAHNEMANN, D. y ROBERTSON, P. ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY Part II. Ed. Springer. USA: 2006. 363 p.

BUDA F., ENSING B., GRBNAU M. y GUERENDS E., CHEM.—EUR. J. 13(2001)2775–2783.

CALACE, N. LIBERATORI, A. PETRONIO, B. y PIETROLETTI, M. ENVIRON. POLLUT, 3 (2001)331–339.

CARRIAZO, J. MOLINA, R. y MORENO, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. REV. COLOMB. QUÍM., 36(2007):213-225.

CENTI, G. CIAMBELLI, P. PERATHONER, S. y RUSSO, P. CATALYSIS TODAY 75 (2002) 3–15

COLLAZOS, H. DISEÑO Y OPERACIÓN DE RELLENOS SANITARIOS. Ed. ACODAL. Colombia: 2001. 109-15 p.

COMUNICACIÓN PERSONAL ING. ROLANDO NARVÁEZ E ING. JOSÉ ZAMBRANO. Oficina de Dirección Técnica Empresa Metropolitana de Aseo EMAS. Pasto, Mayo 2007

XV CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS AMBIENTALES. 24 al 26 de mayo del 2006. EXPO Guadalajara, 8 - 14

CORLEY, J. BEST PRACTICES IN ESTABLISHING DETECTION AND QUANTIFICATION LIMITS FOR PESTICIDE RESIDUES IN FOODS. Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals. University of New Jersey. 2002.

CHAEA, J. NAMA, S. WON, S. y BONG, S. CATALYSIS TODAY 68(2001)31–40.

DENG, Y. y ENGLEHARDT, J.D. WAT. RES, 40(2006)3683-3694.

DIAGNOSTICO AMBIENTAL DE ALTERNATIVAS PARA LA UBICACIÓN DEL NUEVO RELLENO SANITARIO DEL MUNICIPIO DE PASTO. Convenio Universidad de Nariño – Alcaldía Municipal de PASTO. San Juan de Pasto. Sep. 1997. Tomo 13, 18 p.

FARMER, V. "THE INFRARED SPECTRA OF MINERALS"; Ed. V.C. Farmer. Min., Londres. (1974).

FENTON, H. CHEMICAL SOCIETY, 65(1894)899.

FIGUERAS, F. "PILLARED CLAYS AS CATALYSIS". CATAL. REV. SCI. ENG. Vol. 30 (1988) pp. 457-499.

GALEANO, L. A. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS COLOMBIANAS CON PILARES MIXTOS DE AL-FE, Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL. Tesis de Magíster. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis Heterogénea. Bogotá D. C. 2003.

GALEANO, L.A. y 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. REV. COLOMB. QUÍMICA. 31(2002): 57- 69.

GARAVITO, F. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS SUELOS. Ed. 2 Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Bogotá, Colombia. 1979. 79-86.

GARRIAZO, J. USO DE ARCILLAS MODIFICADAS PARA LA ELIMINACIÓN DEL FENOL EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL CAFÉ. Trabajo de tesis presentado como requisito para optar al título de Magíster en Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.2001.

GLAZE, W. KANG, J. y CHAPIN, D. OZONE SCI. & TECHNOL, 9(1987)335.

GOGATE, P. y PANDIT, A. ADV. ENVIRON. RES., 8(2004)501.

GRIM, R. y ROWLAND, R. AMER. MIN., 27 (1942) 746.

GUO, J. MING, S. y CHENG, J. CATALYSIS COMMUNICATIONS, 5(2004)437–440.

HAGGIN, J. CHEM. ENG. NEWS, 3 (1990) 30.

HUANG, C. DONG, C. y TANG, Z.. WASTE MANAGE, 13(1993)361-377.

JONES, W. CATAL. TODAY, 2 (1988), 357-367.

KENNEDY, L. y EVERETT, J., MICROBIAL DEGRADATION OF SIMULATED LANDFILL LEACHATE: SOLID IRON/SULFUR INTERACTION, Elsevier Science Ltd (2001).

KIM, S. KIM, H. WON, C. y KIM, J. J. CHIN. INST. CHEM. ENG. 32(2001)425–429.

KUZNETSOVA, E. SAVINOV, E. VOSTRIKOVA L. y PARMON, V. APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, 51(2004)165–170.

LAU, L.. WANG, P. CHIU, S. y FANG, H. J. ENVIRON. SCI. 3(2002)388–392.

LÓPEZ, S. OSORIO, G. GALLARDO, T. y ARELLANO, S. REV. DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO. 46(2002)140-144.

LÓPEZ, A. PAGANO, M. VOLPE, A. y DI PINTO, A. CHEMOSPHERE, 54(2004)1005-1010.

MAHECHA, M. ESTUDIO EXPLORATORIO DEL EFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON MICROONDAS EN LA MODIFICACIÓN CON ALUMINIO Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE UNA ESMÉCTITA COLOMBIANA. Centro de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C.

MALAGÓN, D. y Col. SUELOS DE COLOMBIA. Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Santa fe de Bogotá. Colombia. 1995. 167-176.

MEI, J. YU, S. Y CHENG, J. CATALYSIS COMMUNICATIONS, 5 (2004) 437-440

MÉNDEZ, R. SANDOVAL, E. SAURI, M. y CASTILLO, E. INGENIERÍA, 6-2(2002)7-12

MERINO, N. y Col.. J. OF CATALYSIS, 231(2005)232-244.

MIININEN, M. KALLIOKOSKI, P. y PÄRJÄLÄ, E. QUALITY OF LANDFILL LEACHATES AND THEIR EFFECT ON GROUNDWATER, Waste Disposal by Landfill, Balkema, Rotterdam (1993).

MILLER, J. y Col. ESTADÍSTICA Y QUIMIOMETRÍA PARA QUÍMICA ANALÍTICA. 4ª. Ed. Prentice Hall. Madrid. España. 2002. 189-204.

MISHRA, V. MAHAJANI, V. y JOSHI, B. IND. ENG. CHEM. RES., 34(1995)2.

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.

MORENO, S. SUN, R. MOLINA, R. y PONCELET, G. J. CATAL. 182, (1999) 174-185.

MORENO, S. SUN, R. y PONCELET, G. J. PHYS. CHEM. B, 101, (1997)1569-1578.

PAPADOPOULOS, A. FATTA, D. y LOIZIDOU, M. J. ENVIRON. SCI. HEAL. A33(1998)591-599.

PIGNATELLO, J. OLIVEROS, E. y MACKAY, A. REV. ENVIRON. SCI. TECHNOL. 1(2006)1–84.

PINTAR, A. CATALYSIS TODAY. 77 (2003) 451–465.

PULGARIN, C. J. MOL. CATAL.A:CHEMICAL 95(1995)61-74.

RAHHAL, S. y RICHTER, H. J. AM. CHEM. SOC. 10 (1988)3126–3133.

RIU, J. GRÁFICOS DE CONTROL DE SHEWHART. GRUPO DE QUIMIOMETRÍA, CUALIMETRÍA Y NANOSENSORES. Universidad Rovira i Virgili. Tarragona. 2006.

RODDY, R. y CHOI, H. RESEARCH PROJECT USING THE FENTON PROCESS TO TREAT LANDFILL LEACHATE: PROBLEMS ENCOUNTERED DURING SCALE UP FROM LABORATORY TO PILOT PLANT. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID WASTE TECHNOLOGY AND MANAGEMENT, Philadelphia, PA, USA, 1999, 654–657.

RODRÍGUEZ, Y. ESTABLECIMIENTO DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUA SUPERFICIAL Y LLUVIA Y DE NITRÓGENO ORGÁNICO EN AGUA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE ELECTRODO DE IÓN SELECTIVO. Trabajo de grado para optar al título de Química. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Bogotá. 2005.

RUIZ, R. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, (2000).

SHELDON, R. y KOCHI, J. METAL-CATALYZED OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS. Academic Press, New York. 1980.

TCHOBANOGLIOUS, G. y KREITH, F. HANDBOOK OF SOLID WASTE MANAGEMENT. 2ª. Ed. McGraw-Hill, New York: 2002.

THOREZ, J. PRACTICAL IDENTIFICATION OF CLAY MINERALS: A HANDBOOK FOR TEACHERS AND STUDENTS IN CLAY MINERALOGY. Institute of mineralogy. Liege State University, Belgium, (1976).

VALIDACIÓN DE MÉTODOS. INVIMAR. Subdirección de Coordinación de Investigaciones Programa Calidad Ambiental Marina. Unidad de Laboratorios Control de Calidad Analítica.

YAMAZAKI, I. y PIETTE, L.. J. AM. CHEM. SOC. 20(1991)7588–7593.

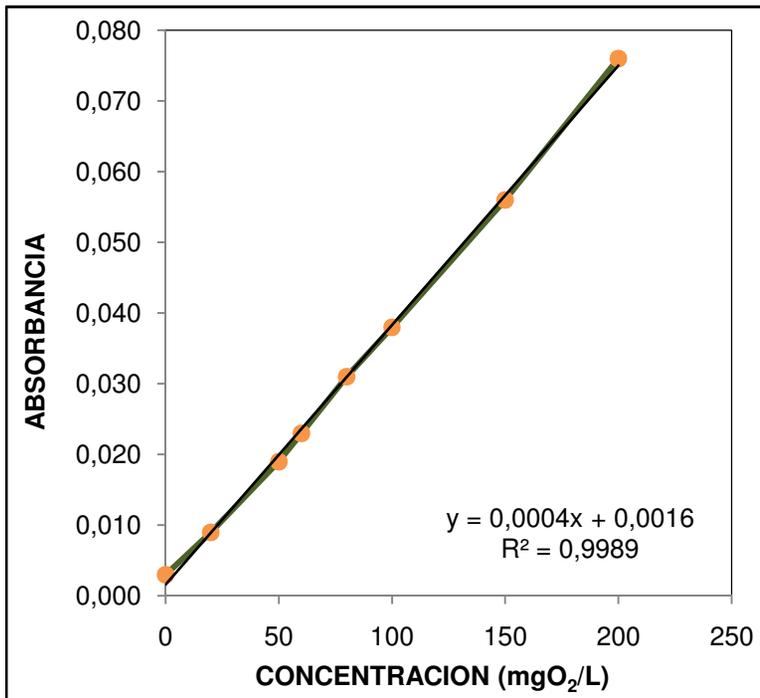
ZHANG, H. CHOI H, .J. HUANG, C.P. J. HAZARD. MATER., B136(2006)618-623.

ZHANG, H. CHOI, H. HUANG, C. J. HAZARD. MATER. B 125(2005)166-174

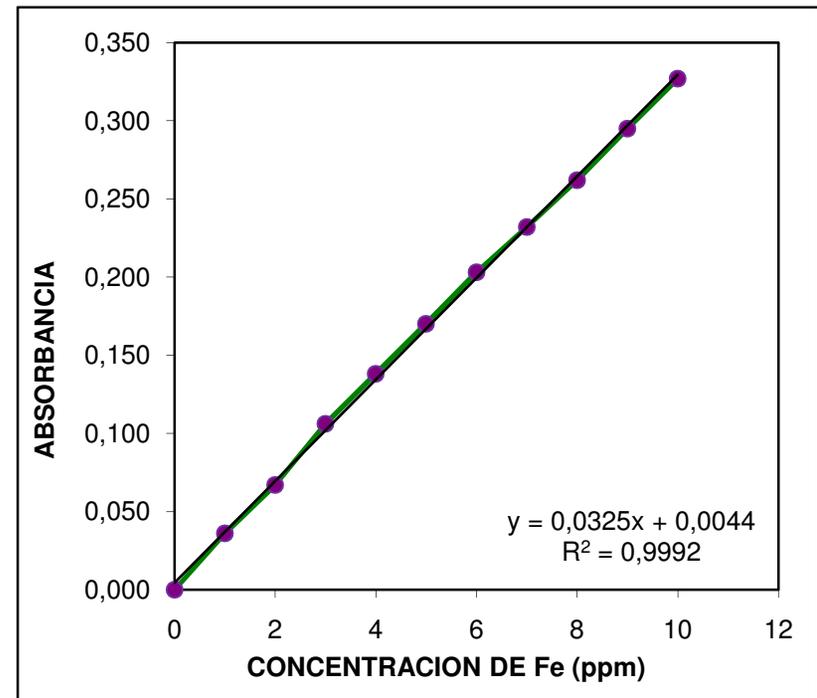
ANEXOS

Anexo A

1. Curva de Calibración para DQO



2. Curva de Calibración para Hierro



Anexo B. Cálculo de LD y LQ por el método de Miller para validación de DQO

	xi (mg/L)	yi (Abs)	(xi-x)	(xi-x) ²	xi ²	(yi-y)	(yi-y) ²	(xi-x)*(yi-y)	ycal	(yi-ycal) RESIDUOS	(yi-ycal) ²	(xi-x) ² *(yi-y)
	0,00	0,0030	-82,50	6806,25	0	-0,029	0,001	2,382	0,002	0,00139	0,00001921	-196,530
	20,00	0,0090	-62,50	3906,25	400	-0,023	0,001	1,430	0,009	0,00005	0,000000003	-89,355
	50,00	0,0190	-32,50	1056,25	2500	-0,013	0,000	0,418	0,020	-0,00095	0,000000910	-13,599
	60,00	0,0230	-22,50	506,25	3600	-0,009	0,000	0,200	0,024	-0,00062	0,000000387	-4,493
	80,00	0,0310	-2,50	6,25	6400	-0,001	0,000	0,002	0,031	0,00004	0,000000002	-0,005
	100,00	0,0380	17,50	306,25	10000	0,006	0,000	0,107	0,038	-0,00029	0,000000086	1,876
	150,00	0,0560	67,50	4556,25	22500	0,024	0,001	1,628	0,057	-0,00063	0,000000402	109,920
	200,00	0,0760	117,50	13806,25	40000	0,044	0,002	5,185	0,075	0,00103	0,000001052	609,201
Σ	660,00	0,2550	0,00	30950,00	85400,00	0,00	0,00	11,35	0,26	0,000000	0,000004763	417,01

MEDIA xi	82,5
MEDIA yi	0,0319
N	8
t (95%)	2,45
PENDIENTE (m)	0,0004
INTERCEPTO (b)	0,0016
R	0,9994
t _r	72,4238
S _{y/x}	0,00089
S _b	0,000005
S _a	0,00052
S _{xo}	2,6196
S _{xo}	2,5776
Abs. LD	0,0043
Abs. LQ	0,0105

t_r > t (95%) Existe correlación significativa entre x e y

$$LD = \frac{\text{Abs. LD} - b}{m}$$

$$LQ = \frac{\text{Abs. LQ} - b}{m}$$

Anexo C. Resultados Ensayos Catalíticos

ENSAYO N° 1			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH _{inicial} = 8,02	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6800,00		600,00
M ₀	4737,50	30,33	
M ₃₀	4737,50	30,33	
M ₆₀	5175,00	23,90	
M ₁₂₀	5362,50	21,14	
M ₁₈₀	5862,50	13,79	
M ₂₄₀	4862,50	28,49	616,00
I.B. inicial			0,09
I.B. final			0,13
Incremento I.B.			0,04
Incremento I.B. %			43,57
% Remoción Final			28,49
[Fe] inicial (ppm)			0,43
[Fe] final (ppm)			0,47
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,05

ENSAYO N° 2			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH _{inicial} = 8,02	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	2781,25		488,00
M ₀	1531,25	44,94	
M ₃₀	1425,00	48,76	
M ₆₀	1468,75	47,19	
M ₁₂₀	1906,25	31,46	
M ₁₈₀	1925,00	30,79	
M ₂₄₀	1568,75	43,60	504,00
I.B. inicial			0,18
I.B. final			0,32
Incremento I.B.			0,15
Incremento I.B. %			83,10
% Remoción Final			43,60
[Fe] inicial (ppm)			0,43
[Fe] final (ppm)			0,48
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,05

ENSAYO N° 3			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 8,30	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3987,50		552,00
M ₀	1987,50	50,16	
M ₃₀	2300,00	42,32	
M ₆₀	3300,00	17,24	
M ₁₂₀	3175,00	20,38	
M ₁₈₀	4612,50	-15,67	
M ₂₄₀	2487,50	37,62	640,00
I.B. inicial			0,14
I.B. final			0,26
Incremento I.B.			0,12
Incremento I.B. %			85,86
% Remoción Final			37,62
[Fe] inicial (ppm)			0,44
[Fe] final (ppm)			0,53
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,09

ENSAYO N° 4			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,93	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	5550,00		504,00
M ₀	2925,00	47,30	
M ₃₀	3612,50	34,91	
M ₆₀	2675,00	51,80	
M ₁₂₀	2800,00	49,55	
M ₁₈₀	2925,00	47,30	
M ₂₄₀	2800,00	49,55	520,00
I.B. inicial			0,09
I.B. final			0,19
Incremento I.B.			0,09
Incremento I.B. %			104,51
% Remoción Final			49,55
[Fe] inicial (ppm)			0,44
[Fe] final (ppm)			0,51
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,07

ENSAYO N° 5			
VELOCIDAD ADICION = 30mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 7,91	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3300,00		520,00
M ₀	2456,25	25,57	
M ₃₀	2862,50	13,26	
M ₆₀	2675,00	18,94	
M ₁₂₀	2925,00	11,36	
M ₁₈₀	2800,00	15,15	
M ₂₄₀	2893,75	12,31	536,00
I.B. inicial			0,16
I.B. final			0,19
Incremento I.B.			0,03
Incremento I.B. %			17,55
% Remoción Final			12,31
[Fe] inicial (ppm)			0,32
[Fe] final (ppm)			0,41
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,10

ENSAYO N° 6			
VELOCIDAD ADICION = 30mL/h		CARGA CATALIZADOR = 1% (4,5g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,94	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3362,50		512,00
M ₀	1943,75	42,19	
M ₃₀	2737,50	18,59	
M ₆₀	2487,50	26,02	
M ₁₂₀	2050,00	39,03	
M ₁₈₀	2406,25	28,44	
M ₂₄₀	1987,50	40,89	560,00
I.B. inicial			0,15
I.B. final			0,28
Incremento I.B.			0,13
Incremento I.B. %			85,04
% Remoción Final			40,89
[Fe] inicial (ppm)			0,40
[Fe] final (ppm)			0,50
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,10

ENSAYO Nº 7			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH _{inicial} = 7,97	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3237,50		520,00
M ₀	2406,25	25,68	
M ₃₀	2362,50	27,03	
M ₆₀	2406,25	25,68	
M ₁₂₀	2425,00	25,10	
M ₁₈₀	1656,25	48,84	
M ₂₄₀	2325,00	28,19	536,00
I.B. inicial			0,16
I.B. final			0,23
Incremento I.B.			0,07
Incremento I.B. %			43,53
% Remoción Final			28,19
[Fe] inicial (ppm)			0,35
[Fe] final (ppm)			0,46
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,11

ENSAYO Nº 8			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH _{inicial} = 7,89	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3287,50		512,00
M ₀	2406,25	26,81	
M ₃₀	2381,25	27,57	
M ₆₀	1512,50	53,99	
M ₁₂₀	2425,00	26,24	
M ₁₈₀	2506,25	23,76	
M ₂₄₀	1575,00	52,09	520,00
I.B. inicial			0,16
I.B. final			0,33
Incremento I.B.			0,17
Incremento I.B. %			111,99
% Remoción Final			52,09
[Fe] inicial (ppm)			0,38
[Fe] final (ppm)			0,44
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,07

ENSAYO Nº 9			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 7,99	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	5400,00		496,00
M ₀	4362,50	19,21	
M ₃₀	4837,50	10,42	
M ₆₀	4900,00	9,26	
M ₁₂₀	4968,75	7,99	
M ₁₈₀	5006,25	7,29	
M ₂₄₀	4925,00	8,80	504,00
I.B. inicial			0,09
I.B. final			0,10
Incremento I.B.			0,01
Incremento I.B. %			11,41
% Remoción Final			8,80
[Fe] inicial (ppm)			0,19
[Fe] final (ppm)			0,27
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,08

ENSAYO Nº 10			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 8,26	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	4612,50		488,00
M ₀	3112,50	32,52	
M ₃₀	4406,25	4,47	
M ₆₀	3568,75	22,63	
M ₁₂₀	4112,50	10,84	
M ₁₈₀	3362,50	27,10	
M ₂₄₀	4175,00	9,49	784,00
I.B. inicial			0,11
I.B. final			0,19
Incremento I.B.			0,08
Incremento I.B. %			77,49
% Remoción Final			9,49
[Fe] inicial (ppm)			0,35
[Fe] final (ppm)			0,37
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,02

ENSAYO N° 11			
VELOCIDAD ADICION = 30mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 8,26	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3300,00		488,00
M ₀	2456,25	25,57	
M ₃₀	2862,50	13,26	
M ₆₀	2675,00	18,94	
M ₁₂₀	2925,00	11,36	
M ₁₈₀	2800,00	15,15	
M ₂₄₀	2893,75	12,31	616,00
I.B. inicial			0,15
I.B. final			0,21
Incremento I.B.			0,06
Incremento I.B. %			43,95
% Remoción Final			12,31
[Fe] inicial (ppm)			0,35
[Fe] final (ppm)			0,37
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,03

ENSAYO N° 12			
VELOCIDAD ADICION = 30mL/h		CARGA CATALIZADOR = 2% (9,0g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,94	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	3362,50		656,00
M ₀	1943,75	42,19	
M ₃₀	2737,50	18,59	
M ₆₀	2487,50	26,02	
M ₁₂₀	2050,00	39,03	
M ₁₈₀	2406,25	28,44	
M ₂₄₀	1987,50	40,89	688,00
I.B. inicial			0,20
I.B. final			0,35
Incremento I.B.			0,15
Incremento I.B. %			77,44
% Remoción Final			40,89
[Fe] inicial (ppm)			0,30
[Fe] final (ppm)			0,34
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,04

ENSAYO N° 13			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 7,95	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6800,00		688,000
M ₀	4612,50	32,17	
M ₃₀	3925,00	10,11	
M ₆₀	5362,50	21,14	
M ₁₂₀	5050,00	25,74	
M ₁₈₀	5675,00	16,54	
M ₂₄₀	5675,00	16,54	736,00
I.B. inicial			0,10
I.B. final			0,13
Incremento I.B.			0,03
Incremento I.B. %			28,18
% Remoción Final			16,54
[Fe] inicial (ppm)			0,33
[Fe] final (ppm)			0,41
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,09

ENSAYO N° 14			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,87	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6362,50		600,000
M ₀	4675,00	26,52	
M ₃₀	4550,00	28,49	
M ₆₀	5862,50	7,86	
M ₁₂₀	5175,00	18,66	
M ₁₈₀	5737,50	9,82	
M ₂₄₀	4737,50	25,54	1520,000
I.B. inicial			0,09
I.B. final			0,32
Incremento I.B.			0,23
Incremento I.B. %			240,23
% Remoción Final			25,54
[Fe] inicial (ppm)			0,24
[Fe] final (ppm)			0,28
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,04

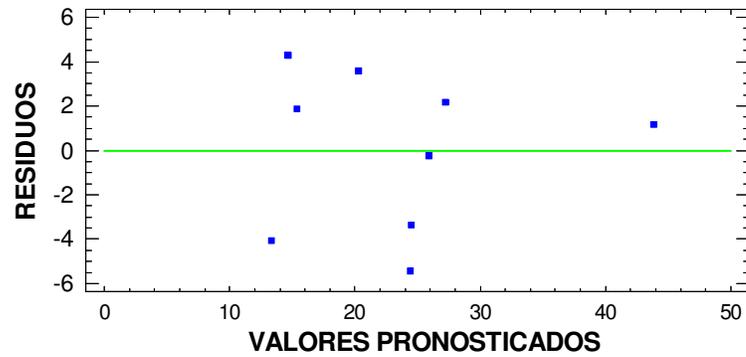
ENSAYO N° 15			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 7,92	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6800,00		688,000
M ₀	3800,00	44,12	
M ₃₀	5550,00	18,38	
M ₆₀	4800,00	29,41	
M ₁₂₀	6050,00	11,03	
M ₁₈₀	6487,50	4,60	
M ₂₄₀	5175,00	23,90	760,00
I.B. inicial			0,10
I.B. final			0,15
Incremento I.B.			0,05
Incremento I.B. %			45,15
% Remoción Final			23,90
[Fe] inicial (ppm)			0,33
[Fe] final (ppm)			0,37
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,05

ENSAYO N° 16			
VELOCIDAD ADICION = 15mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,75	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6675,00		704,000
M ₀	5612,50	15,92	
M ₃₀	5487,50	17,79	
M ₆₀	5737,50	14,04	
M ₁₂₀	4925,00	26,22	
M ₁₈₀	5800,00	13,11	
M ₂₄₀	5237,50	21,54	1840,00
I.B. inicial			0,11
I.B. final			0,35
Incremento I.B.			0,25
Incremento I.B. %			233,10
% Remoción Final			21,54
[Fe] inicial (ppm)			0,24
[Fe] final (ppm)			0,29
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,05

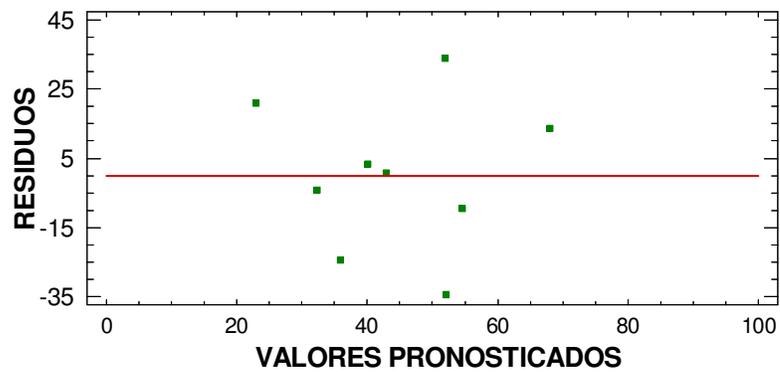
ENSAYO N° 17			
VELOCIDAD ADICION = 30mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 2,34M		pH inicial = 8,02	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6800,00		688,000
M ₀	4550,00	33,09	
M ₃₀	4300,00	36,76	
M ₆₀	3737,50	45,04	
M ₁₂₀	5362,50	21,14	
M ₁₈₀	5362,50	21,14	
M ₂₄₀	4487,50	34,01	824,00
I.B. inicial			0,10
I.B. final			0,18
Incremento I.B.			0,08
Incremento I.B. %			81,49
% Remoción Final			34,01
[Fe] inicial (ppm)			0,33
[Fe] final (ppm)			0,41
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,08

ENSAYO N° 18			
VELOCIDAD ADICION = 7,5mL/h		CARGA CATALIZADOR = 0,5% (2,25g)	
[H ₂ O ₂] = 4,68M		pH inicial = 7,95	
MUESTRA	DQO (mgO ₂ /L)	%REMOCION DQO	DBO ₅ (mgO ₂ /L)
M _E	6675,00		648,000
M ₀	5362,50	19,66	
M ₃₀	4925,00	26,22	
M ₆₀	5550,00	16,85	
M ₁₂₀	4925,00	26,22	
M ₁₈₀	5675,00	14,98	
M ₂₄₀	5550,00	16,85	1632,00
I.B. inicial			0,10
I.B. final			0,29
Incremento I.B.			0,20
Incremento I.B. %			202,90
% Remoción Final			16,85
[Fe] inicial (ppm)			0,25
[Fe] final (ppm)			0,30
Fe LIXIVIADO (ppm)			0,06

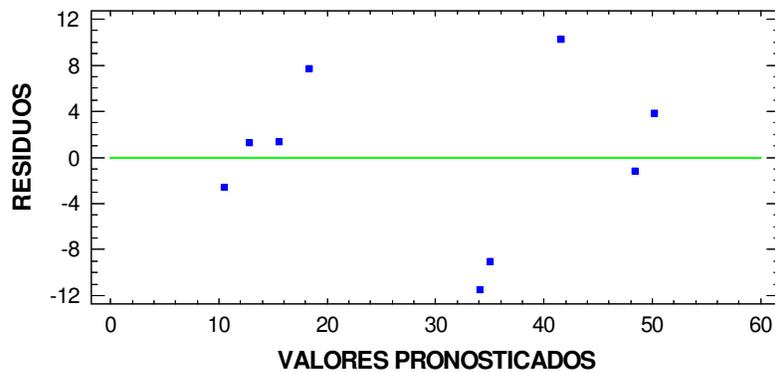
Anexo D. Grafico de Residuos para el Porcentaje de Remoción de DQO para una Concentración de H_2O_2 de 2,34M



Anexo E. Grafico de Residuos para el Incremento Porcentual de IB para una Concentración de H_2O_2 de 2,34M



Anexo F. Grafico de Residuos para el Porcentaje de Remoción de DQO para una Concentración de H_2O_2 de 4,68M



Anexo G. Grafico de Residuos para el Incremento Porcentual de IB para una Concentración de H₂O₂ de 4,68M

