

**EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO Terciario DE UN LIXIVIADO DE  
RELLENO SANITARIO MEDIANTE ADSORCIÓN/REGENERACIÓN  
CATALÍTICA PCFH SOBRE UNA ARCILLA PILARIZADA CON Al/Fe (Al/Fe-  
PILC)**

**KAROL NATALY PUSAPAZ VILLOTA**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2017**

**EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO DE  
RELLENO SANITARIO MEDIANTE ADSORCIÓN/REGENERACIÓN  
CATALÍTICA PCFH SOBRE UNA ARCILLA PILARIZADA CON Al/Fe (Al/Fe-  
PILC)**

**KAROL NATALY PUSAPAZ VILLOTA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Química**

**Director:**

**Luis Alejandro Galeano  
Doctor en Reactividad y Tecnología Química**

**Codirector:**

**Iván Andrés Sánchez Ortiz  
Magister en Ingeniería Civil**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2017**

## **NOTA DE RESPONSABILIDAD**

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1º del Acuerdo No. 324 de octubre 11 de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

Dr. LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

Mg. SONIA XIMENA DELGADO

Jurado

Mg. JOSE HERNEY RAMIREZ

Jurado

San Juan de Pasto, 01 de Septiembre de 2017

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, quien me ha traído hasta aquí; gracias por ser mi guía y el patrocinador de todos mis sueños.

A mis padres, Javier y Luz Marina, a mi hermana Milena y a mi sobrino Juan Sebastián, por todo su apoyo, su amor, su comprensión, pero sobre todo por creer en mí a lo largo de todo este tiempo y ayudarme a cumplir mis metas.

A Sebastián, el complemento de mi vida, por su amor incondicional, su apoyo y su comprensión durante este proceso; gracias amor por estar siempre a mi lado.

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales (VIPRI) de la Universidad de Nariño por su apoyo financiero para la realización de esta investigación.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño-GIMFC, principalmente a mi director Dr. Luis Alejandro Galeano por sus valiosos aportes y colaboración brindada a lo largo del desarrollo de ésta investigación.

A mi codirector MSc. Iván Sánchez Ortiz, por su valiosa asesoría y colaboración en el desarrollo de esta investigación, aun en la distancia.

A la MSc. Ximena Delgado y al Dr. José Herney Ramírez por su tiempo y colaboración en la evaluación de este trabajo.

A la Universidad de Nariño, al Departamento de Química y a todos los docentes por contribuir en mi formación académica e investigativa.

A mis amigos, especialmente a Tatis, Caro, Pedro, Anita, Clau, Paula, Cate, Luce, Vivi Torres, Joseph y Vivi G, gracias infinitas por todos los momentos compartidos, por su amistad y cariño.

## **DEDICATORIA**

*A mi padre Dios, por su amor infinito. Gracias Dios por ayudarme a cumplir este sueño; ni antes, ni después, TUS tiempos son perfectos.  
A mi familia, Ustedes son el motor de mi vida, gracias por la paciencia y por creer siempre en mí, los amo.*

*A mi prometido, Tú eres el mejor regalo de Dios en mi vida, te amo.*

*Nataly*

## RESUMEN

Este trabajo se enfocó en la intercalación/pilarización de una bentonita cálcica proveniente del Valle del Cauca (BVC) con policaciones Al/Fe a una escala banco (3,8 Kg), seguida de su conformado en forma de extruidos y posterior evaluación como adsorbente en una estrategia secuencial combinada de adsorción/regeneración catalítica (Peroxidación catalítica en fase Húmeda, PCFH) en el tratamiento terciario de un lixiviado estabilizado, proveniente del sistema de tratamiento convencional (microbiológico y fisicoquímico) del Relleno Sanitario Antanas de la ciudad de Pasto (RSP).

El proceso de conformado del adsorbente/catalizador se realizó empleando una mezcla precursora de extrusión arcilla Al/Fe intercalada (fase activa), BVC (aglomerante) y agua (lubricante) a partir de una composición óptima 43/19/38, finalizada con un tratamiento térmico a 500 °C/4 h. El adsorbente funcionalizado extruido final exhibió adecuada resistencia mecánica y estabilidad química en el medio de reacción de regeneración catalítica PCFH. La evaluación del adsorbente desarrollado en la estrategia secuencial de adsorción/regeneración catalítica del lixiviado de relleno sanitario permitió incrementar la eficiencia de eliminación de la fracción de materia orgánica más biorefractaria que se encuentra en este tipo de efluentes altamente contaminantes, ya que, al ser retenidos previamente sobre el adsorbente hasta su saturación en una columna de lecho fijo (etapa de adsorción), pudieron ser degradados más rápidamente mediante la alimentación, en una segunda etapa, de un flujo de peróxido de hidrógeno a la columna del adsorbente saturado (etapa de regeneración). Particularmente interesante es que el proceso de oxidación avanzada en este caso se aplicó para regenerar el adsorbente y no directamente sobre el lixiviado, logrando recuperar la mayor parte de sus propiedades texturales, para su reuso durante más de tres ciclos de adsorción.

La máxima capacidad de adsorción del material extruido en el tratamiento de un lixiviado estabilizado en régimen batch (recirculación flujo: 30 mL/min) fue de 1,69 mg DQO<sub>Ret</sub>/g adsorbente en un tiempo total de saturación de 72 h. Por su parte, el tiempo de saturación del adsorbente en una columna de lecho fijo bajo régimen continuo disminuyó a menos de 6 horas de tratamiento, logrando incrementar más de 10 veces la máxima capacidad de adsorción del material hasta valores del orden de 16 mg DQO<sub>Ret</sub>/g adsorbente, para el primer ciclo de adsorción. El adsorbente extruido presentó alta estabilidad frente al reuso, lo cual obedeció a una conservación importante del contenido de microporosidad presente en el material, región en la cual se localizan de manera muy específica los sitios más activos en la oxidación PCFH.

## ABSTRACT

This paper was focused on the intercalation/pillaring of a calcium bentonite from Valle del Cauca (BVC) by Al/Fe-polycations at bench-scale (3,8 Kg), followed by shaping as extrudates and later evaluation as active solid material in a combined sequential strategy of adsorption/catalytic regeneration (Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO) as tertiary treatment of stabilized leachate of landfill taken from the effluent of the conventional treatment (microbiological and physicochemical) currently applied in Antanas sanitary landfill of Pasto city (RSP).

The shaping of the functional adsorbent/catalyst was performed using an extrusion precursor mixture made of interlayered Al/Fe clay (active phase), BVC clay (as a binder) and water (as a lubricant agent) from an optimal composition of 43/19/38, finished by heating at 500 °C/4 h. The final extruded functionalized adsorbent exhibited proper mechanical strength and chemical stability in the reaction mixture of the CWPO catalytic regenerating system. The developed functional adsorbent allowed to increase the elimination of the most-refractory fraction of natural organic matter featuring this kind of highly contaminant effluents, since being previously retained on the adsorbent to saturation in a fixed bed adsorptive column (adsorption stage), in a second stage they were degraded faster by feeding a flow of hydrogen peroxide to the column of the saturated adsorbent (regeneration stage). Particularly interesting is the CWPO advanced oxidation process that in this case was applied to regenerate the adsorbent and not directly to treat the leachate, recovering most of its textural properties, in turn enabling reuse over three sequential cycles.

The maximal adsorption capacity displayed by the extruded material in batch treatment of stabilized leachate (flow recirculation: 30 mL/min) was 1.69 mg  $DQO_{Ret}/g$  adsorbent through a total saturation time of 72 h. Moreover, the found saturation time of the adsorbent in the fixed bed column under continuous regime decreased to less than 6 hours of treatment, increasing the maximal adsorption capacity of the material by more than 10 times in comparison (up to around 16 mg  $DQO_{Ret}/g$  adsorbent) for the first adsorption cycle. The extruded adsorbent showed pretty high stability against reuse, which was mainly ascribed to significant conservation of the content of micropores along several cycles of catalytic regeneration, in which the most active sites in the CWPO oxidation are very specifically located.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	22
1. OBJETIVOS.....	24
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
2. ESTADO DEL ARTE.....	25
2.1 LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO .....	25
2.2 TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO.....	30
2.3 MINERALES ARCILLOSOS .....	33
2.3.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	35
2.3.2 Propiedades estructurales. ....	35
2.3.3 Propiedades texturales. ....	36
2.3.4 Propiedades reológicas.....	37
2.4 ARCILLAS PILARIZADAS .....	38
2.4.1 Arcillas pilarizadas con sistemas metálicos mixtos. ....	39
2.5 CONFORMADO DE CATALIZADORES SÓLIDOS .....	41
2.5.1 Propiedades mecánicas de los catalizadores conformados.....	43
2.6 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	44
2.6.1 Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda PCFH. ....	44
2.7 PROCESO DE ADSORCIÓN .....	48

2.8	ESBELTEZ EN REACTORES DE LECHO FIJO .....	50
2.9	ANTECEDENTES.....	50
3.	METODOLOGÍA .....	54
3.1	MATERIALES .....	54
3.1.1	Material de partida. ....	54
3.1.2	Características del lixiviado estabilizado.....	54
3.2	PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO AL/FE-PILC.....	58
3.3	PREPARACIÓN DE EXTRUIDOS DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO AL/FE-PILC: SELECCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ÓPTIMA EN EL PRECURSOR DE EXTRUSIÓN .....	60
3.3.1	Evaluación de la resistencia mecánica de los extruidos Al/Fe-PILC.....	63
3.3.2	Evaluación de estabilidad química de los extruidos Al/Fe-PILC. ....	63
3.3.3	Preparación de extruidos Al/Fe-PILC finales (AExtr-Al/Fe-PILC).....	65
3.4	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	66
3.4.1	Análisis químico elemental mediante EAA.....	66
3.4.2	Difracción de rayos X en polvo (DRX-P).....	67
3.4.3	Análisis de área superficial BET (SBET).....	67
3.4.4	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS). ....	67
3.5	EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL AEXTR-AL/FE-PILC EN RECIRCULACIÓN- RÉGIMEN BATCH. ....	68
3.5.1	Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con el lixiviado estabilizado en recirculación- régimen batch. ....	69
3.5.2	Evaluación de la regeneración catalítica PCFH del adsorbente extruido AExtr-Al/Fe-PILC en régimen batch.....	69

3.5.2.1 Seguimiento a la concentración de peróxido de hidrógeno remanente ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> ) en la fase fluida.....	71
3.5.2.2 Seguimiento a la concentración de carbono orgánico oxidable retenida (COORet).....	71
3.5.3 Efecto de la configuración geométrica de la columna sobre la eficacia del proceso (relación de esbeltez) en régimen batch.....	72
3.6 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN CONTINUO.....	73
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	75
4.1 ESTUDIO DEL CONFORMADO DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL PRECURSOR DE EXTRUSIÓN Y CONDICIONES DE TRATAMIENTO TÉRMICO.....	75
4.1.1 Estabilidad térmica de los extruidos Al/Fe-PILC. ....	77
4.1.2 Análisis de estabilidad mecánica y química de los extruidos Al/Fe-PILC. ...	79
4.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	83
4.3 ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE CONFORMADO AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN BATCH.....	93
4.3.1 Determinación de la capacidad adsorbente del material conformado AExtr-Al/Fe-PILC. ....	94
4.3.2 Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con el lixiviado estabilizado en recirculación: régimen batch. ....	97
4.3.3 Regeneración catalítica PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en recirculación: régimen batch. ....	99
4.3.3.1 Análisis respecto a la respuesta concentración de peróxido remanente [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] rem en la fase fluida. ....	101

4.3.3.2 Análisis respecto a la respuesta concentración de carbono orgánico oxidable retenido COORet.....	104
4.3.3.3 Evaluación simultánea de múltiples respuestas.....	107
4.4 EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN GEOMÉTRICA DE LA COLUMNA (RELACIÓN DE ESBELTEZ) SOBRE LA EFICACIA DEL PROCESO EN RÉGIMEN BATCH.....	110
4.5 ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN CONTINUO.....	111
5. CONCLUSIONES .....	122
6. RECOMENDACIONES.....	124
BIBLIOGRAFÍA.....	125
ANEXOS.....	125

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características típicas de lixiviados de relleno sanitario municipales en función del tiempo de operación .....	27
Tabla 2. Formas de catalizadores y tipos de reactores en que se utilizan .....	42
Tabla 3. Características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado .....	55
Tabla 4. Principales características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado utilizado en los ensayos en comparación con lo reportado en la literatura .....	57
Tabla 5. Rango de composiciones de los materiales extruidos .....	62
Tabla 6. Condiciones de análisis diseño experimental para la optimización simultánea de la dosis y caudal de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	70
Tabla 7. Límites de consistencia de BVC .....	76
Tabla 8. Estabilidad mecánica y química de extruidos Al/Fe-PILC .....	80
Tabla 9. Composición química elemental de los materiales .....	84
Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales .....	86
Tabla 11. Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en función del flujo de recirculación del lixiviado: régimen batch.....	98
Tabla 12. Evaluación simultánea de dosis y flujo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la regeneración catalítica del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC.....	100
Tabla 13. Efectos estimados para respuesta [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> .....	101
Tabla 14. Análisis de varianza para respuesta [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> .....	101
Tabla 15. Mejores niveles para minimizar la respuesta [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> .....	104
Tabla 16. Efectos estimados para respuesta COO <sub>Ret</sub> .....	104
Tabla 17. Análisis de varianza para respuesta COO <sub>Ret</sub> . .....	105

Tabla 18. Mejores niveles para minimizar la respuesta $COO_{Ret}$ . .....	106
Tabla 19. Deseabilidad calculada multirespuesta ( $[H_2O_2]_{rem} + COO_{Ret}$ ) y observada para la regeneración PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC.....	108
Tabla 20. Mejores condiciones para la regeneración catalítica PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en función simultánea de $[H_2O_2]_{rem}$ y $COO_{Ret}$ .....	109
Tabla 21. Efecto de la relación de esbeltez sobre la eficiencia en la saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC.....	110
Tabla 22. Características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado empleado en el tratamiento continuo.....	112
Tabla 23. Carga orgánica retenida a saturación en función del número de ciclos de adsorción en régimen continuo. ....	115
Tabla 24. Efecto del reúso sobre las propiedades texturales del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC .....	117
Tabla 25. Estabilidad del hierro fijado en el adsorbente funcionalizado frente a la regeneración catalítica PCFH .....	121

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de las capas octaédricas y tetraédricas constituyentes de los minerales arcillosos.....	34
Figura 2. Estructura de una arcilla tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica) .....	35
Figura 3. Diagrama esquemático de las etapas involucradas en la pilarización de esmectitas.....	39
Figura 4. Estructura del polihidroxocación de Keggin ( $Al_{13}^{7+}$ ).....	40
Figura 5. Mecanismo de activación del peróxido de hidrógeno mediante el proceso Fenton.....	46
Figura 6. Montaje experimental preparación solución intercalante mixta Al/Fe .....	59
Figura 7. Reactor empleado en la intercalación de 3,8 Kg de arcilla BVC.....	60
Figura 8. Materiales extruidos obtenidos - “cuerpo crudo” .....	61
Figura 9. Montaje prueba de atrición combinada .....	63
Figura 10. Montaje ensayos de adsorción de materia orgánica en extruidos Al/Fe-PILC .....	65
Figura 11. Procedimiento de conformado del adsorbente extruido final AExtr-Al/Fe-PILC .....	65
Figura 12. Adsorbente extruido final AExtr-Al/Fe-PILC (43:19:38 /500 °C - 4 h).....	66
Figura 13. Montaje batch empleado para la adsorción/regeneración catalítica PCFH en el tratamiento de un lixiviado estabilizado, indicando el sentido de recirculación. (a) Adsorción, (b) Regeneración PCFH .....	68
Figura 14. Dimensiones de las columnas de adsorción.....	72

Figura 15. Montaje empleado para la adsorción/regeneración catalítica PCFH en régimen continuo, en el tratamiento terciario secuencial de lixiviado estabilizado.....	73
Figura 16. Patrones DRX-P de los extruidos Al/Fe-PILC de diferentes composiciones calcinados a: (a) 400 °C y (b) 500 °C durante 2 h.....	77
Figura 17. Patrones DRX-P de los extruidos calcinados a 500 °C: efecto del tiempo de calcinación (2 h vs 4 h).....	79
Figura 18. Extruidos AlFe-PILC con diferente composición* después de inmersión en lixiviado con agitación magnética (1000 rpm). (a) 50:12:38 (b) 56:6:38 (c) 62:0:38.....	81
Figura 19. Patrones DRX-P del material de partida, Al/Fe en polvo y conformado.....	85
Figura 20. Distribución del volumen de poro de los materiales Horvath-Kawazoe .....	87
Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de la arcilla natural y los materiales modificados .....	88
Figura 22. Espectros IR de la arcilla de partida y los materiales modificados .....	91
Figura 23. Evolución de la DQO del lixiviado vs Tiempo de recirculación: régimen batch .....	94
Figura 24. Isotherma de adsorción de AExtr-Al/Fe-PILC en lixiviado en recirculación: Régimen batch.....	96
Figura 25. Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con lixiviado estabilizado a diferentes flujos de recirculación: Régimen batch.....	98
Figura 26. Diagrama de Pareto para respuesta $[H_2O_2]_{rem}$ .....	102
Figura 27. Superficie de respuesta estimada para respuesta $[H_2O_2]_{rem}$ .....	103
Figura 28. Diagrama de Pareto para respuesta $COO_{Ret}$ .....	105
Figura 29. Superficie de respuesta estimada para respuesta $COO_{Ret}$ .....	106
Figura 30. Superficie de respuestas estimada para múltiples respuestas normalizadas en la función deseabilidad .....	109

Figura 31. Evolución de la DQO del lixiviado vs Tiempo de tratamiento: Régimen continuo.....	113
Figura 32. Estabilidad del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC frente al reúso: Régimen continuo.....	114
Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC posterior al reúso .....	118
Figura 34. Espectros IR del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC posterior al reúso.....	119
Figura 35. Seguimiento a la concentración del agente oxidante en función del tiempo de regeneración durante tres ciclos consecutivos de regeneración PCFH del adsorbente extruido: recirculación batch.....	120

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Determinación Demanda Química de Oxígeno (DQO) rango alto (100-1000 mgO <sub>2</sub> /L) .....	135
Anexo B. Curvas de calibración Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) ..	138
Anexo C. Recta de calibración determinación de peróxido de hidrógeno remanente por el método del Metavanadato .....	140
Anexo D. Determinación de Carbono Orgánico Oxidable (COO) .....	142
Anexo E. Productos de divulgación científica .....	145

## ABREVIATURAS

AExtr-Al/Fe-PILC: Adsorbente extruido de arcilla pilarizada con aluminio/hierro

Al/Fe-PILC: Arcilla pilarizada con aluminio/hierro

Al/Fe-Int: Arcilla intercalada con aluminio/hierro

BVC: Bentonita natural proveniente del Valle del Cauca en su forma cálcica

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

CTM<sub>f</sub>: Concentración total de metales final

COT: Carbono orgánico total

COO: Carbono orgánico oxidable

COO<sub>Ret</sub>: Carbono orgánico oxidable retenido

DBO<sub>5</sub>: Demanda bioquímica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

DQO<sub>ret</sub>: Demanda química de oxígeno retenida

DRIFTS: Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa

DRX: Difracción de rayos X

DRX-P: Difracción de rayos X en polvo

DRX-PO: Difracción de rayos X en placa orientada

EAA: Espectroscopía de Absorción Atómica

GAC: Carbón Activado Granular

GIMFC: Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis

IB: Índice de biodegradabilidad= DBO<sub>5</sub>/DQO

IP: Índice de plasticidad

IR: infrarrojo

LC: Laboratorio de Catálisis del GIMFC de la Universidad de Nariño

LCS: Laboratorio de Ciencia de Superficies del GIMFC de la Universidad de Nariño.

LL: Limite líquido-líquido

LP: Limite líquido-plástico

PCFH: Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda

PILCs: Arcillas pilarizadas

POAs: Procesos de Oxidación Avanzada

RAFA: Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente

RAM: Relación atómica metálica

RH: Relación de hidrólisis

RSP: Relleno sanitario de la ciudad de Pasto

RPM: Revoluciones por minuto

SUCS: Sistema unificado de clasificación de suelos

## GLOSARIO

**ARCILLAS:** Constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos que poseen un tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

**CATÁLISIS HETEROGÉNEA:** La catálisis heterogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en dos fases diferentes.

**ESPACIADO BASAL:** Distancia que comprende el espesor de la lámina y el espacio interlaminar.

**ESPACIO INTERLAMINAR:** Es el espacio existente entre dos láminas consecutivas, donde residen los cationes de compensación de carga lamiar.

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

**HINCHAMIENTO:** Absorción de agua en el espacio interlaminar por hidratación de los cationes que allí se encuentran, tiene como consecuencia la expansión de las láminas.

**INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN:** Proceso de intercambio de los cationes interlaminares de compensación por polihidroxocaciones inorgánicas de mayor tamaño.

**LIXIVIADO:** Líquido residual generado por la descomposición biológica de la parte orgánica o biodegradable de los residuos sólidos bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas y/o como resultado de la percolación de agua a través de los residuos en proceso de degradación.

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

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

## INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas ambientales más serios de la sociedad actual es la alta y constante producción de residuos sólidos urbanos e industriales producto del incesante desarrollo industrial y la rutina del diario vivir. Enterrar los desechos sólidos en rellenos sanitarios se ha convertido en una alternativa de disposición y tratamiento efectiva y ampliamente utilizada. Si bien esta solución presenta muchas ventajas, esto trae consigo una considerable problemática ambiental de gran preocupación. “La descomposición de los residuos sólidos, la lluvia y la percolación de los líquidos contenidos en ellos, son los responsables de la producción continua de lixiviados, un líquido oscuro y maloliente con alta carga de materia orgánica disuelta, macro-componentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos refractarios, también conocidos como xenobióticos o recalcitrantes de estructura química compleja y de difícil biodegradación”<sup>1</sup>; lo que los convierte en una matriz compleja altamente contaminante que amenaza a los recursos naturales, principalmente, las fuentes de agua superficial y subterránea.

Aunque los procesos de tratamiento biológico han sido los más ampliamente aplicados en el tratamiento de lixiviados, ya que permiten tratar la mayor parte de contaminantes orgánicos a un bajo costo, su eficiencia se ve seriamente reducida en la medida en que disminuye la biodegradabilidad de los efluentes con el tiempo de disposición de los residuos y la edad del relleno sanitario y, en general, no logran la eliminación del material refractario. Por otra parte, los métodos fisicoquímicos convencionales han mostrado una alta eficiencia para la remoción de material contaminante, pero aún no han alcanzado los estándares de las normativas ambientales vigentes.

“En este ámbito, de particular importancia, es el tratamiento de lixiviados previamente tratados por métodos microbiológicos y/o fisicoquímicos convencionales, denominados como lixiviados estabilizados, en los cuales la concentración de xenobióticos permanece aún elevada durante e incluso después de la fase prolongada de degradación biológica y fisicoquímica convencional”<sup>2</sup>. La baja biodegradabilidad de estos compuestos radica en que presentan una amplia variabilidad estructural y estabilidad química. Esto hace que la capacidad degradativa de los seres vivos actúe mucho más lentamente. Lo anterior implica que el problema ambiental ocasionado por este tipo de lixiviados es aun más preocupante, si se tiene en cuenta que la concentración de contaminantes refractarios, al ser la fracción más difícil de biodegradar, los cataloga también

---

<sup>1</sup> KJELDEN, P; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P; ANDERS, B. y LEDIN, A., Christensen T.H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. En: Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (2002). vol. 32. pp. 297–336.

<sup>2</sup> Ibid., p.15.

como en los más altamente contaminantes. Por lo tanto, se justifica la búsqueda de tecnologías alternativas que permitan la eliminación de este tipo de contaminantes de una forma segura, eficiente y económicamente viable.

Entre las más recientes tecnologías desarrolladas para el tratamiento de lixiviados se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs). Estos procesos, aunque utilizan diferentes sistemas de reacción, todos caracterizados por la misma función química: producción de radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) altamente reactivos que degradan las moléculas aún muy refractarias en compuestos biodegradables,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  principalmente.

La activación del peróxido de hidrógeno con un catalizador sólido (Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda PCFH), permite oxidar diversas moléculas orgánicas en medio acuoso, dando como resultado una solución atractiva y eficaz para el tratamiento de sistemas contaminantes. Utilizar arcillas naturales modificadas químicamente para la activación del peróxido de hidrógeno en estos procesos representa una potencial alternativa de bajo costo; uno de los factores que posibilitaría una mayor aplicación de las arcillas pilarizadas (PILCs), sería el desarrollo de un proceso de formado del catalizador (extruidos, gránulos, aglomerados, monolitos, etc.). La fabricación de productos extruidos a base de arcillas pilarizadas sigue siendo un aspecto esencial para que estos materiales puedan ser utilizados a escala industrial.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo centra su atención en la evaluación de un tratamiento terciario para lixiviados estabilizados mediante una estrategia tecnológica combinada y secuencial de tratamientos de tipo fisicoquímico (adsorción) y químico (proceso de oxidación avanzada - PCFH), utilizando como adsorbente una arcilla colombiana tipo bentonita funcionalizada con pilares mixtos de Al/Fe, teniendo en cuenta que estos materiales presentan una alta capacidad de adsorción debido a sus características texturales (superficie específica y porosidad), lo que facilita que los contaminantes queden retenidos en el adsorbente funcionalizado y puedan ser posteriormente oxidados *in-situ* mediante la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda. Particularmente importante es que el proceso de oxidación se aplica sobre el adsorbente y no sobre el lixiviado, logrando la regeneración de sus propiedades texturales, y habilitándolo para su reuso en un nuevo ciclo de adsorción. Esta estrategia se plantea como una posible alternativa para la disposición más limpia, eficiente y ambientalmente amigable de lixiviados estabilizados de relleno sanitario.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el tratamiento terciario de un lixiviado de relleno sanitario previamente estabilizado, mediante adsorción seguida de regeneración catalítica PCFH en presencia de un adsorbente funcionalizado tipo Al/Fe-PILC.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar el adsorbente funcionalizado Al/Fe-PILC a partir de un precursor metálico en medio concentrado y fabricar extruidos del mismo mediante metodología previamente estandarizada en el GIMFC.
- Caracterizar fisicoquímicamente el adsorbente funcionalizado obtenido mediante: análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), Difracción de Rayos X en polvo (DRX-P), análisis de área superficial BET y espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS).
- Determinar la eficiencia del adsorbente funcionalizado para remover la materia orgánica presente en un lixiviado de relleno sanitario previamente estabilizado, evaluando el efecto de los siguientes factores: flujo de recirculación del lixiviado, dosis y velocidad de recirculación de peróxido de hidrógeno y relación de esbeltez de la columna de adsorción, sobre la eficiencia global del tratamiento combinado de adsorción/regeneración catalítica.
- Evaluar la eficiencia global de la estrategia combinada de Adsorción/Regeneración catalítica PCFH sobre una Al/Fe-PILC extruida en un sistema de tratamiento continuo bajo las mejores condiciones determinadas anteriormente.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO

El relleno sanitario es una tecnología de disposición final de los desechos sólidos en el suelo. Esta tecnología utiliza principios de ingeniería para confinar los desechos en el área más pequeña posible, cubriéndola con capas de tierra diariamente y compactándolas para reducir su volumen. La descomposición natural de los desechos produce un líquido de olor característico y color oscuro conocido como lixiviado. De otro lado, “las aguas lluvias aumentan el volumen de los lixiviados en una proporción mucho mayor que la que produce la misma humedad de los desechos; si el volumen de este líquido aumenta demasiado, puede causar no sólo problemas en la operación de un relleno sino también contaminar las corrientes vecinas de agua”<sup>3</sup>.

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 incluso varían en función del tiempo dentro de un mismo relleno sanitario, dado a que es bastante común que los desechos se encuentren en diferentes fases de descomposición”<sup>4</sup>.

Los contaminantes en los lixiviados se componen fundamentalmente de sales de tipo orgánico e inorgánico como fosfatos, cloruros, nitratos, nitritos, cianuros, sulfatos y sulfuros, además de elementos de alto riesgo como los metales pesados: mercurio, cromo, plomo, cadmio, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, selenio, arsénico y otros. El contenido orgánico en los lixiviados está generalmente definido por la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y el carbono orgánico total (COT).

Según Kjeldsen *et al.*<sup>5</sup>, la amplia gama de sustancias contaminantes presente en los lixiviados de relleno sanitario se puede dividir en cuatro grupos: materia orgánica disuelta, macro-componentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos refractarios, también conocidos como xenobióticos. Existe

---

<sup>3</sup> HERMOSILLA, D; CORTIJO, M. y HUANG, C.P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *En: Sci. Total Environ.* (2009). vol. 407. p. 3473-3481.

<sup>4</sup> KENNEDY, L. y EVERETT, J. Microbial degradation of simulated landfill leachate: solid iron/sulfur interaction. *En: Adv. Environ. Res.* (2001). vol. 5. (2). p.103-116.

<sup>5</sup> KJELDEN, *et al.* *Op. cit.*, p. 15,18.

evidencia de una alta concentración de todos estos componentes durante la fase temprana de degradación que experimentan los residuos sólidos en el relleno sanitario. En la fase más prolongada de disposición de los residuos denominada metanogénica, se observa una fuerte disminución en la concentración de estos componentes, así como una disminución pronunciada del índice de biodegradabilidad (IB) que es el cociente  $DBO_5/DQO$ . Aunque la cantidad de metales pesados que permanecen en el lixiviado al final es muy baja, la concentración de xenobióticos se mantiene elevada durante esta fase de degradación biológica, e incluso después. Cabe también destacar que las sustancias orgánicas refractarias que se pueden identificar en los lixiviados presentan una amplia variabilidad estructural y química; varios autores afirman que la materia orgánica recalcitrante contiene típicamente sustancias húmicas<sup>6,7</sup>, macromoléculas anicónicas de peso molecular moderado (ácidos fúlvicos 1000 g/mL) o elevado (ácidos húmicos 10000 g/mol). “Las sustancias húmicas contienen componentes aromáticos y alifáticos con grupos funcionales principalmente carboxílicos y fenólicos”<sup>8</sup>.

Es bien conocido que el IB de los lixiviados disminuye fuertemente con el tiempo de disposición de los residuos sólidos en los rellenos sanitarios<sup>9,10</sup> disminuyendo seriamente la posibilidad de tratarlos mediante métodos biológicos y fisicoquímicos convencionales. Se ha documentado que los lixiviados derivados de residuos entre uno y dos años después de haber sido vertidos, frecuentemente denominados “lixiviados jóvenes”, presentan una alta concentración de materia orgánica, pero con una distribución de masas moleculares más estrecha y con productos más ligeros que en los lixiviados derivados de rellenos sanitarios con más de 10 años de antigüedad. En el otro extremo, se ha encontrado que la fracción de altas masas moleculares de los “lixiviados viejos”, también llamados maduros, está formado por compuestos carbonados altamente condensados, con grupos funcionales que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que las fracciones de bajas masas moleculares se encuentran constituidas por cadenas alifáticas substituidas con grupos funcionales oxigenados, principalmente alcoholes y ácidos carboxílicos<sup>11</sup>, todos de muy difícil biodegradación. La Tabla 1

---

<sup>6</sup> O'LEARY, P. Tchobanoglous G. Chapter 14 Landfilling. En: Handbook of Solid Waste Management. 2 Ed. New York: Mc-Graw-Hill, 2002. p.14,1 – 14,93.

<sup>7</sup> TREBOUET, D; SCHLUMPF, J; JAOUEN, P. y QUEMENEUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. En: Water Res. (2001) vol. 35. p. 2935–2942

<sup>8</sup> FAN, H.J; CHEN, I.W. y LEE, M.H. Using FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for landfill leachate treatment. En: Chemosphere (2007). vol. 67. p. 1647-1652.

<sup>9</sup> DENG, Y. y ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. En: Water Res. (2006). vol. 40. p. 3683-3694.

<sup>10</sup> KJELDSSEN, *et al.* Op. cit., p.15,18,19.

<sup>11</sup> CALACE, N; LIBERATORI, A; PETRONIO, B.M. y PIETROLETTI, M. Characteristics of different weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. En: Environ. Pollut. (2001). vol. 113. p. 331-339.

muestra las composiciones características de lixiviados de relleno sanitario, en función del tiempo de disposición de los residuos sólidos.

**Tabla 1. Características típicas de lixiviados de relleno sanitario municipales en función del tiempo de operación**

Constituyentes	lixiviado de relleno sanitario	
	De relleno sanitario joven (<1-2 años)	De relleno sanitario viejo (>5-10 años)
pH	6	6,6-7,5
Demanda Química de oxígeno (DQO) (mg/L)	3000-60000	100-500
Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) (mg/L)	10000	100-200
IB (DBO <sub>5</sub> /DQO)	0,6-1,0	0-0,3
Carbono Orgánico Total (COT) (mg/L)	1500-20000	80-160
Sólidos Suspendidos Totales (SST) (mg/L)	200-2000	100-400
Nitrógeno Amoniacal (N-NH <sub>3</sub> ) (mg/L)	10-800	20-40
Nitrógeno Orgánico (mg/L)	10-800	80-120
Nitratos (NO <sub>3</sub> ) (mg/L)	5-40	5-10
Fosforo total (mg/L)	5-100	5-10
Alcalinidad (CaCO <sub>3</sub> ) (mg/L)	1000-10000	200-1000
Calcio (Ca <sup>2+</sup> ) (mg/L)	200-3000	100-400
Dureza total (CaCO <sub>3</sub> ) (mg/L)	300-10000	200-500
Magnesio (Mg <sup>2+</sup> ) (mg/L)	50-1500	50-200
Potasio (K <sup>+</sup> ) (mg/L)	200-1000	50-400
Sodio (Na <sup>+</sup> ) (mg/L)	200-2500	100-200
Cloruros (Cl <sup>-</sup> ) (mg/L)	200-3000	100-400
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (mg/L)	50-1000	20-50

Fuente: O'LEARY, *et al.* Óp. cit., p. 19,20.

Dado el alto contenido de materia orgánica que caracteriza estos efluentes, la aplicación de procesos biológicos ha sido una de las estrategias más estudiadas, y son las opciones tecnológicas aplicadas por defecto. Los métodos de tratamiento biológico presentan algunas ventajas importantes en el tratamiento de los lixiviados de relleno sanitario, principalmente en términos de costos. Los tratamientos con lodos activados ofrecen altas tasas de eliminación de DQO<sup>12,13</sup>, pero presentan problemas de sedimentación y disminución de los porcentajes de eliminación para cargas bajas de DQO de entrada.

<sup>12</sup> KURNIAWAN, T.A; LO, W; CHAN, G. y SILLANPÄÄ, M.E.T. Biological processes for treatment of landfill leachate. *En:* J. environ. Monit. (2010). vol. 12. p. 2032-2047.

<sup>13</sup> DOYLE, J; WATTS, S; SOLLEY, D. y KELLER, J. Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. *En:* Water Sci. Technol. (2001) vol. 43. p. 315-322.

“Los reactores secuenciales discontinuos son una variante del tratamiento con lodos activados en los cuales todas las etapas del tratamiento se llevan a cabo en el mismo reactor; sin embargo, presentan inconvenientes con la generación de olores, altos costes en el manejo de lodos y alto consumo de energía”<sup>14,15</sup>. “La aplicación de lagunas aerobias en el tratamiento de estos sistemas contaminantes ha despertado bastante interés; sin embargo, los principales inconvenientes radican en los tiempos de retención elevados (entre 3 y 20 días), problemas de olores e importante eutrofización, por el crecimiento incontrolado de algas”<sup>16,17</sup>.

Recientemente, muchos investigadores se han inclinado por el filtro anaerobio de flujo ascendente como el mejor método de tratamiento biológico para la depuración de lixiviados de relleno sanitario, debido principalmente a la generación de biogás como subproducto, que resulta útil como fuente alternativa de energía<sup>18</sup>, sin embargo, su operación óptima sólo es viable para cargas orgánicas superiores a 10000 mg/L de DQO. Estos sistemas de tratamiento presentan, igualmente, una alta susceptibilidad a los cambios de temperatura y pH, a la presencia de metales pesados, y un intervalo de operación con respecto al pH bastante estrecho. Por lo tanto, en términos generales los métodos biológicos son muy eficientes para el tratamiento de altas cargas orgánicas con elevados valores de IB, que son características justamente opuestas a las que caracterizan a los lixiviados estabilizados.

“Los métodos de tratamiento fisicoquímico han sido también intensamente evaluados en la depuración de lixiviados. Se han probado procesos que involucran adsorción, aireación, flotación, coagulación-floculación, filtración con membranas y ósmosis inversa, entre otros”<sup>19</sup>. Pero, teniendo en cuenta el endurecimiento que han experimentado en los últimos años las regulaciones ambientales, se ha señalado también que los métodos convencionales de tratamiento fisicoquímico no son capaces de satisfacer las especificaciones mínimas que tienen que cumplir estos efluentes antes de su disposición final.

Dado que los lixiviados presentan una gran variación en su composición de un sitio a otro, y también en función del tiempo, la mejor solución para este problema

---

<sup>14</sup> KURNIAWAN, *et al.* Op. cit., p. 20.

<sup>15</sup> KLIMIUK, E. y KULIKOWSKA, D. Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors. *En: Waste Manage.* 2006. vol. 26. p. 1140-1147.

<sup>16</sup> KURNIAWAN, Op. cit., p. 20,21.

<sup>17</sup> FRASCARI, D; BRONZINI, F; GIORDANO, G; TEDIOLI, G. y NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *En: Chemosphere.* (2004). vol. 54. p. 335-343.

<sup>18</sup> SHILTON, A. y PEARSON, H. Pond Treatment Technology: Microbiology of waste stabilization ponds. London UK: IWA Publishing, 2005. p. 479.

<sup>19</sup> RENO, S; GIVAUDAN, J.G; POULAIN, S. y DIRASSOUYAN, F., Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *En: J. Hazard. Mater.* 2008. vol. 150. p. 468-493.

ambiental debe ser simple, universal y fácilmente adaptable, además de económicamente accesible.

Renou, *et al.*<sup>20,21</sup> consideraron que el único proceso fisicoquímico de tratamiento que puede en la actualidad ofrecer una solución técnicamente viable al tratamiento de lixiviados de relleno sanitario es la tecnología de membranas, particularmente la ósmosis inversa.

No obstante, el escalado de este tipo de tecnologías no es aún factible desde el punto de vista económico en la mayoría de países emergentes, dados los altos costes de mantenimiento y de reposición de las membranas.

Los métodos de adsorción, por su parte, aunque son muy eficaces en la inmovilización de los contaminantes, si no cuentan con una estrategia de regeneración técnicamente simple y de bajo coste, no ofrecen una solución de fondo al problema.

Kurniawan, *et al.*<sup>22</sup> han planteado recientemente que ninguno de los métodos biológicos convencionales es universalmente aplicable para la eliminación de compuestos orgánicos de los lixiviados de rellenos sanitarios.

Por lo tanto, señalan que la aplicación de los mismos se vería fuertemente promovida si se lograra establecer combinaciones apropiadas con otros métodos de tratamiento, como los fisicoquímicos y los POAs. Como se dijo, la mayoría de los métodos de tratamiento biológico experimentan un importante grado de inhibición cuando la biodegradabilidad de la carga orgánica presente en el lixiviado desciende por debajo de cierto punto.

En este sentido, hay un acuerdo bastante general sobre un límite inferior del IB, valores entre 0,3 y 0,5, por debajo del cual los métodos biológicos se vuelven mucho menos eficientes en el tratamiento de estos lixiviados<sup>23,24,25</sup>.

---

<sup>20</sup> Ibid., p. 21.

<sup>21</sup> RENO, S; POULAIN, S. y GIVAUDAN, J.G., Moulin P. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. En: J. Membrane Sci. 2008. vol. 313. p. 9-22.

<sup>22</sup> KURNIAWAN, *et al.* Op. cit., p. 20,21,22.

<sup>23</sup> DENG, *et al.* Op. cit., p.19,22.

<sup>24</sup> LOPEZ, A; PAGANO, M; VOLPE, A. y DI PINTO, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. En: Chemosphere (2004) vol. 54. p. 1005-1010.

<sup>25</sup> KIM, Y.K. y HUH, I.R. Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. En: Environ. Eng. Sci. 1997. vol. 14. p. 73-79.

“Por todo lo anterior, y como en el caso de otros efluentes contaminados, los procesos de oxidación química en fase húmeda con peróxido catalizados principalmente en fase homogénea (catalizador y sustratos contaminantes, en la misma fase líquida) han ganado mucho terreno en los últimos años en el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario”<sup>26,27,28,29,30</sup>. La inmovilización de las especies activas en la reacción Fenton sobre una matriz sólida, particularmente sobre una arcilla pilarizada con Al/Fe (Al/Fe-PILC), ha demostrado ser útil en el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario a un bajo coste, siempre y cuando se empleen bajas dosis de peróxido de hidrógeno; de esta manera, se alcanza un incremento sustancial en la biodegradabilidad del efluente, en lugar de la mineralización total de la carga orgánica presente hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sup>31</sup>.

En este sentido, evidentemente la aplicación de los métodos de oxidación química sobre lixiviados estabilizados, de alta toxicidad, menor carga de materia orgánica disuelta y bajo IB se encuentra técnicamente favorecida. Lo anterior es consecuente con una serie de estudios que se han encargado de puntualizar que el desarrollo de una estrategia integral de tratamiento de lixiviados viable a gran escala debe pasar, necesariamente, por la combinación de procesos de tratamiento físico, químico y biológico.

## 2.2 TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO

El Relleno Sanitario de la ciudad de Pasto (RSP), se encarga de la disposición final de los residuos sólidos de la capital del departamento de Nariño y de 30 municipios aledaños. Está ubicado a 13 Km de la ciudad, a una altura de 2750 metros sobre nivel del mar y registra una temperatura promedio de 12 °C. El área total disponible del RS es de 100 ha (hectáreas), en las que se ha previsto la disposición de los residuos en tres zonas de la siguiente manera: el Vaso I, ya clausurado y con una extensión de 5 ha, operó desde marzo de 2001 hasta junio de 2009; “el Vaso II, actualmente en operación, en el cual se estima realizar la disposición de residuos hasta el 2027, posee una superficie de 7 ha y el Vaso III

---

<sup>26</sup> DENG, *et al.* Op. cit., p.19,22.

<sup>27</sup> HERMOSILLA, *et al.* Op., cit, p. 18,22.

<sup>28</sup> KLIMIUK, *et al.* Op. cit., p. 20,22.

<sup>29</sup> GARG, A. y MISHRA, A. Wet oxidations - An option for enhancing biodegradability of leachate derived from Municipal Solid Waste (MSW) landfill. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2010. vol. 49. p. 5575-5582.

<sup>30</sup> DERCO, J., *et al.* Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. En: Chem. Pap. Chem. Zvesti. 2010. vol. 64. p. 237-245.

<sup>31</sup> GALEANO, L. A; GIL, A. y VICENTE, M. A. treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. En: CHEM. ENG. J. 2011. vol. 178. p.146-153.

con un área para disposición de residuos sólidos de 8 ha, donde se proyecta una capacidad de operación aproximada hasta el 2041<sup>32</sup>.

El proceso actual de tratamiento de lixiviados del RSP cuenta con una etapa inicial de captación y homogenización, seguida del tratamiento microbiológico (proceso aerobio y anaerobio) y el tratamiento fisicoquímico. El lixiviado que se produce en el Vaso II (zona de disposición activa) es conducido por gravedad hacia un reactor RAFA (Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente) donde es recibido por una capa de lodo compuesta por bacterias metanogénicas, que son las encargadas de remover una parte de la materia orgánica; el efluente es bombeado hacia una laguna de igualación en el Vaso I, donde se juntan los lixiviados provenientes de los dos vasos. El lixiviado combinado posteriormente pasa hacia una laguna aerobia, en donde se suministra oxígeno mediante un aireador superficial; su efluente es conducido hacia un reactor de lodos activados.

Posteriormente, el efluente es sometido a un tratamiento primario, en las unidades de tratamiento fisicoquímico (procesos de coagulación, floculación, sedimentación); a continuación, el efluente ingresa a la laguna de maduración, en donde el principal objetivo es reducir el número de organismos patógenos (coliformes fecales) mediante procesos de estabilización natural, cuyo tiempo de retención hidráulica es de aproximadamente un mes. Finalmente el lixiviado tratado es conducido por tubería hasta el punto de descarga final, en el cruce del río Bermúdez y la quebrada Robles, ubicado a 10,2 Km del RSP<sup>33</sup>.

Dado que el lixiviado es un efluente de difícil tratamiento y de composición compleja, el tratamiento convencional logra la destrucción parcial de los contaminantes<sup>34</sup>, permaneciendo aún una fracción importante de compuestos refractarios<sup>35</sup>. Por lo tanto, se hace necesario implementar una tecnología complementaria de tratamiento que permita obtener un efluente con mayor nivel de remoción de contaminantes, de tal manera que no cause impactos negativos al medio ambiente y que cumpla con los requerimientos ambientales exigidos según la legislación ambiental vigente. Los tratamientos terciarios, también conocidos como tratamientos avanzados, son procesos de postratamiento de efluentes procedentes del tratamiento microbiológico de lixiviados, cuya finalidad son la eliminación de compuestos recalcitrantes.

El común denominador dentro de los tratamientos terciarios de lixiviados es el uso de carbón activado granular (GAC) como adsorbente; debido a su alta superficie

---

<sup>32</sup> ARANGO, P. A. Evaluación de alternativas para el tratamiento de lixiviados en el relleno sanitario Antanas del Municipio de San Juan de Pasto en Colombia. [Tesis de maestría]. Buenos Aires Argentina: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2013. p. 10-12.

<sup>33</sup> LÓPEZ, A. F. y SÁNCHEZ, I. A. Postratamiento en escala piloto del lixiviado del relleno sanitario Antanas (Pasto-Nariño) por filtración-adsorción con arena, antracita y carbón activado. En: Rev. Ing. 2015. p.10-15.

<sup>34</sup> RENO, *et al.* Op. cit., p. 21, 23.

<sup>35</sup> KJELDSSEN, *et al.* Op. cit., p. 15,18,19,24.

específica y estructura microporosa lo hace uno de los métodos más atractivos junto con la combinación con otras técnicas de tratamiento, especialmente procesos de oxidación avanzada (POAs). Kurniawan *et al.*<sup>36</sup> combinaron ozonización con adsorción sobre CAG, en donde la superficie del GAC se oxidó con ozono antes del tratamiento, logrando remociones de 86 % en términos de DQO y remociones del 35 % evaluando únicamente la ozonización. Así mismo, los autores en 2009<sup>37</sup> combinando la adsorción en GAC con oxidación química utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontraron remociones de DQO de 82 %, mientras que utilizando únicamente la oxidación química, las remociones fueron de 33 %. Esto ratifica la eficiencia del GAC en la remoción de materia orgánica.

Recientemente Kawahigashi *et al.*<sup>38</sup> estudiaron el postratamiento de lixiviados empelando GAC en un sistema con flujo continuo de adsorción/filtración. El lixiviado producido tras 4 ensayos sucesivos presentó elevada eficiencia con remociones en términos de color verdadero (94 -100 %), DQO (45- 76 %) y COT (23 – 67 %). Un sistema similar de postratamiento de lixiviado por filtración-adsorción con arena, antracita y carbón activado fue evaluado a escala piloto<sup>39</sup>. El seguimiento se efectuó durante un mes, bajo diferentes condiciones en términos de rangos de tasas de filtración y tiempos de contacto con el carbón en donde se lograron remociones medias de DQO en un rango entre 31 y 60 %.

Los anteriores tratamientos muestran resultados importantes en términos de eliminación de materia orgánica recalcitrante, principalmente por las excelentes propiedades adsorbentes del GAC, combinadas con otros procesos. Sin embargo, la necesidad de una regeneración frecuente de la columna de carbón activado y el alto costo del GAC pueden limitar su aplicación al tratamiento de los lixiviados de rellenos sanitarios en los países en vía de desarrollo.

En este contexto, Lopes *et al.*<sup>40</sup> compararon la aplicabilidad del proceso Fenton homogéneo vs el tratamiento fisicoquímico convencional (coagulación-floculación-sedimentación) como alternativas de tratamiento terciario, precedidos por una secuencia de tratamiento que implica la remoción de nitrógeno amoniacal por arrastre de aire y tratamiento biológico por lodos activados. Utilizando como postratamiento, el proceso Fenton permitió la remoción del 71 % de la DQO y el

---

<sup>36</sup> KURNIAWAN, T.A; LO, W.H. y CHAN, G.Y. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. En: J. HAZARD. MATER. 2006. vol. B137. p. 443-455.

<sup>37</sup> KURNIAWAN, T. A. y LO, W.H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. En: Water Res. 2009. vol. 43. p. 4079-4091.

<sup>38</sup> KAWAHIGASHI, F., *et al.* Post-treatment of landfill leachate using activated carbón. En: Eng. Sanit. Ambient. 2014. vol. 19 n3. p. 235-244.

<sup>39</sup> LÓPEZ, *et al.* Op. cit., p. 23,24.

<sup>40</sup> LOPES, C; REIS, L; DOS SANTOS, T.A. y FERNANDES, F. Landfill leachate treatment train using conventional physical chemical and Fenton processes as post treatment En: DAE. 2014. p. 47-57.

92 % del color verdadero, mientras que el proceso fisicoquímico llevó a la reducción del 78 % de DQO y el 96 % del color verdadero. En términos de remoción de contaminantes los resultados obtenidos mediante el proceso Fenton fueron óptimos, sin embargo, uno de las principales limitantes en su aplicación a escala real es la generación de lodos de hidróxido de hierro y el pH del medio ácido debe ser controlado en un intervalo estrecho.

Entre otros procesos se encuentran la co-oxidación catalítica en fase húmeda catalizada de los principales compuestos orgánicos refractarios existentes en el lixiviado estabilizado que logra mejorar significativamente la biodegradabilidad del lixiviado (de 0,10 a 0,39) mediante el uso de promotores como el 2,4,6-triclorofenol y  $\text{NaNO}_2$ <sup>41</sup> durante la oxidación; La oxidación en fase húmeda no catalítica<sup>42</sup> a altas temperaturas (180 °C – 210 °C) proporciona remociones de DQO y COT, que oscilan entre el 20 % y el 65 % respectivamente, mejorando la biodegradabilidad del lixiviado desde 0,012 hasta 0,16-0,49. Dicha mejora es más satisfactoria cuando la oxidación se realiza en medio ácido y con mayor incremento de la temperatura; El método electroquímico de peroxicoagulación empleando un ánodo de acero inoxidable y cátodo de grafito es una técnica muy eficaz que puede degradar los compuestos orgánicos de lixiviados estabilizados<sup>43</sup> hasta en un 93 % en términos de DQO bajo condiciones operativas óptimas a pH de 3.

## 2.3 MINERALES ARCILLOSOS

Los minerales arcillosos son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan, dando lugar a las rocas sedimentarias, las que a su vez por los mismos mecanismos dan lugar a las arcillas. El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados; desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales cuyas propiedades fisicoquímicas dependen, entre otras, de su estructura y tamaño de grano muy fino<sup>44</sup>.

Las arcillas se pueden definir como materiales cristalinos con tamaño de partícula menor a 2  $\mu\text{m}$ , formados por aluminosilicatos o silicatos de aluminio y/o magnesio hidratados, que pueden contener cantidades variables de hierro, potasio, sodio y otros elementos. Pertenecen a la familia de los filosilicatos y aunque existe una

---

<sup>41</sup> WANG, P., *et al.* Trichlorophenol-promoted catalytic wet oxidation of humic substances and stabilized landfill leachate. En: Chem. Eng. J. (2014). vol. 247. p. 216-222.

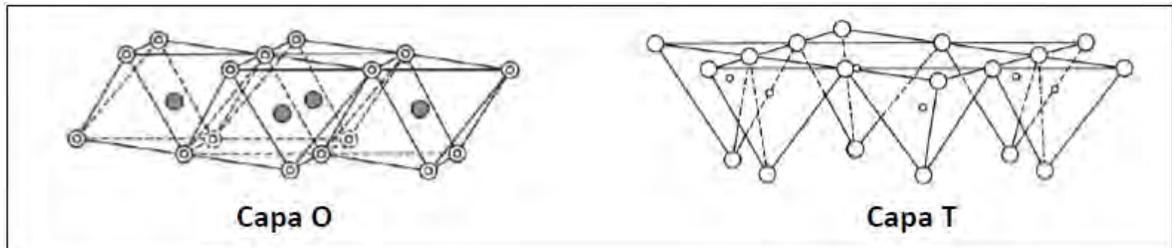
<sup>42</sup> OULEGO, P; COLLADO, S; LACA, A. y DÍAZ, M. Tertiary treatment of biologically pre-treated landfill leachates by non-catalytic wet oxidation. En: Chem. Eng. J. 2015. vol. 273 p. 647-655.

<sup>43</sup> VENU, D., *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate using peroxicoagulation process. En: Sep. Purif. Technol. 2014. vol. 129. p. 64-70.

<sup>44</sup> MORENO, S; SUN KOU, R. y PONCELET, G. Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. En: J. Catal. 1996. vol. 162. p. 196-208.

gran variedad de estos minerales, todos conservan en común una estructura constituida por capas orientadas paralelamente, subdivididas en dos simetrías principales: octaedros (O) de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y tetraedros (T) de sílice  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Figura 1).

**Figura 1. Esquema de las capas octaédricas y tetraédricas constituyentes de los minerales arcillosos**

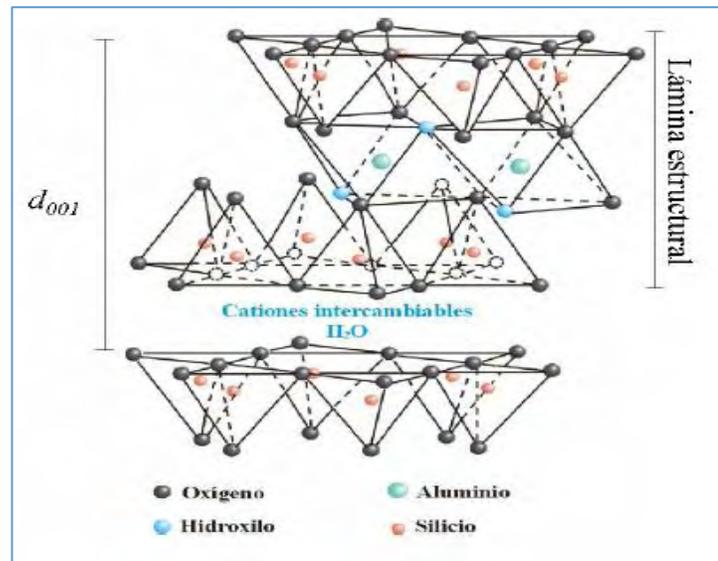


Fuente: GALEANO L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. Salamanca. España. (2011). p. 22-25.

La estructura de una lámina de arcilla es el resultado de la condensación de capas tetraédricas con capas octaédricas, que proviene de compartir oxígenos o hidroxilos apicales. Cuando la lámina es conformada por una capa tetraédrica y una octaédrica, el mineral resultante se denomina tipo 1:1 o TO. Si, por el contrario, el acoplamiento ocurre entre dos capas tetraédricas y una octaédrica en medio de aquéllas, se trata de un mineral tipo 2:1 o TOT.

Cuando las capas tetraédricas y octaédricas se condensan en una lámina, la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra, o cargada negativamente. Las esmectitas (arcillas T:O:T) están cargadas negativamente; esta carga neta se debe, entre otros, a la sustitución isomórfica, que depende principalmente de que el tamaño de los cationes sustituyentes de las posiciones estructurales sea semejante al de los cationes inicialmente presentes en tales sitios. La carga neta negativa en las láminas se compensa por cationes hidratados o deshidratados, convenientemente ubicados en la región interlaminar (comúnmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), estabilizando la estructura y propiciando en estos materiales Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y un espaciado interlaminar  $d_{001}$  (en la dirección cristalográfica c) relativamente amplio en comparación con las dimensiones propias de la lámina estructural (Figura 2).

**Figura 2. Estructura de una arcilla tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica)**



Fuente: GALEANO., Óp. cit., pp. 22-25.

“Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radica en sus propiedades fisicoquímicas, su morfología laminar (filosilicatos) y sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de cargas netas en las láminas y a la presencia de cationes intercambiables en el espacio interlamina”<sup>45</sup>. Las propiedades que proveen información más directa sobre la modificación de estos minerales por técnicas de químicas como es la intercalación son:

**2.3.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).** La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH por unidad de masa (meq/100g de arcilla). “Es una medida indirecta del total de cargas negativas del aluminosilicato, que pueden ser generadas por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, o por disociación de los grupos hidroxilo accesibles”<sup>46</sup>.

**2.3.2 Propiedades estructurales.** Dentro de las propiedades más interesantes que exhiben las arcillas como soportes catalíticos están su estructura laminar y su elevada cristalinidad. La difracción de rayos X (DRX) permite hacer un seguimiento rápido y confiable al espaciado basal de las esmectitas, el cual se ve directamente afectado por el proceso de intercalación/pilarización. El análisis de

<sup>45</sup> GRIM, R. Clay Mineralogy. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1968. p. 50.

<sup>46</sup> GALEANO, Op. cit., p. 27.

las muestras por DRX en placa orientada (DRX-PO) intensifica enormemente la reflexión correspondiente al espaciado basal de este tipo de materiales, facilitando la interpretación de los resultados”.<sup>47</sup> “En el caso de las esmectitas naturales se observa una reflexión entre 6,0 y 6,5 °2θ, correspondiente al espaciado  $d_{001}$  característico de esta fase con cationes de compensación en estado hidratado; las esmectitas intercaladas/pilarizadas con oligómeros de tipo Keggin  $(Al_{13})^{7+}$ , típicamente presentan la reflexión del espaciado basal cerca de 4,5 °2θ (equivalente a 1,92 nm)”<sup>48</sup>.

**2.3.3 Propiedades texturales.** La superficie específica de los minerales arcillosos es una de sus propiedades más importantes con objeto de controlar los fenómenos de superficie, de enorme relevancia en las aplicaciones catalíticas. La superficie específica de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m<sup>2</sup>/g.

El estudio de la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido, isotermas de adsorción y desorción, permite principalmente determinar su superficie específica y las dimensiones de los poros, además del volumen poroso y la distribución de tamaños. La medida de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una temperatura próxima al punto de ebullición del nitrógeno se relaciona con la superficie del material. La medida se realiza a partir de la isoterma de adsorción que se obtiene registrando el volumen de gas adsorbido mientras se varia su presión relativa ( $P/P_0$ )<sup>49</sup>.

Las esmectitas, por su estructura laminar poseen una pequeña superficie específica en los bordes comparada con la de sus caras. Debido a las diversas formas de apilamiento de las láminas y al colapso de buena parte de ellas, las isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K proporcionan áreas totales de entre 30 y 80 m<sup>2</sup>/g<sup>50</sup>. No obstante, la pilarización de estos materiales con oligocaciones inorgánicas lleva a un incremento sustancial de la superficie específica hasta valores cercanos a 200 – 300 m<sup>2</sup>/g, principalmente representada en microporos, disponible para aplicaciones en adsorción y catálisis. Se ha encontrado que la superficie específica y porosidad de estos materiales dependen básicamente del espaciado interlaminar y la distancia entre pilares. La capacidad de adsorción de estos materiales está directamente relacionada con las características texturales de superficie específica y porosidad.

---

<sup>47</sup> MOORE, D.M. y REYNOLDS, R.C. Jr. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 1997.

<sup>48</sup> GALEANO, Op. cit., p. 26,28.

<sup>49</sup> LOMBARDI, B. *et al.* Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: Jornadas Sam Conamet – AAS, 2001. p. 253.

<sup>50</sup> WILSON, M.J. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. New York: Chapman & Hall, 1995.

**2.3.4 Propiedades reológicas.** Gracias a propiedades de las arcillas como tamaño de partícula muy fino, alta superficie específica y capacidad de hidratación, que permiten la interacción con diversas sustancias en especial con disolventes polares, es posible el desarrollo de propiedades reológicas como la plasticidad y la viscosidad. Tales propiedades reológicas se ven afectadas por varios factores, como el aumento en la concentración de arcilla, el cual trae consigo el incremento en su plasticidad debido a su morfología laminar, su tamaño de partícula reducido y su capacidad de hinchamiento, la que a su vez depende de la naturaleza del catión interlaminar.

La plasticidad de las arcillas se ha definido como la capacidad de deformación bajo esfuerzo sin pérdida de la cohesión. “Esencialmente, la plasticidad de la arcilla natural se debe a que el agua forma una envoltura sobre sus partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce el esfuerzo sobre ellas; por lo tanto, dicha propiedad posibilita que la arcilla pueda moldearse”<sup>51</sup>.

“De acuerdo al grado de plasticidad, las arcillas se clasifican en arcillas magras y grasas. Las arcillas grasas poseen elevada plasticidad, incluso para pequeñas humedades y se moldean con facilidad. Por su parte, las arcillas magras poseen baja plasticidad, son quebradizas y arenosas”<sup>52</sup>. Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los límites de Atterberg<sup>53</sup>, ensayos de laboratorio normalizados que se basan en el concepto de que un suelo puede existir en cuatro estados de consistencia según su humedad: sólido, semisólido, plástico y líquido. El Límite Líquido (LL) es el contenido de humedad por encima del cual la mezcla suelo-agua pasa a un estado líquido; el Límite Plástico (LP) es el contenido por encima del cual la mezcla suelo-agua pasa a un estado plástico.

En la industria, en los procesos de extrusión normalmente se ensayan distintos porcentajes de humedad para conseguir el efecto deseado. Para lograr una buena extrusión dichos porcentajes deben ser superiores al LP e inferiores al LL del material a moldear. La diferencia entre el límite líquido y plástico, define un intervalo de humedad dentro del cual el material se mantiene plástico; éste intervalo se conoce como Índice de Plasticidad (IP). Valores bajos de IP indican que los dos límites LP y LL están muy cerca y la adición de agua al momento de extruir debe ser más controlada ya que con adiciones o variaciones pequeñas de agua se puede generar cambios de estado en la mezcla. Por lo tanto, un material es más plástico cuanto más separados están su LP y su LL. El conocer los límites

---

<sup>51</sup> SANABRIA, N. R; MOLINA, R. y MORENO, S. Extruidos de AlFe-PILC en la oxidación catalítica de fenol. En: Revista Colombiana de Química. 2010. vol. 39 (1). p. 73-84.

<sup>52</sup> BERGAYA, F y LAGALY, G. Chapter 5 colloid clay science. En: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier. 2006. p. 141-245.

<sup>53</sup> ATTERBERG, A. über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Tone. En: Internationale Mitteilungen für Bodenkunde. 1911. p. 10-43.

de Atterberg de una arcilla no indica cual es la cantidad óptima de agua para lograr una consistencia adecuada, pero si señala los límites entre los que se debe buscar.

De acuerdo al valor de IP se puede establecer una clasificación de suelos plásticos de la siguiente manera: suelos desmenuzables ( $IP < 1$ ), suelos débilmente plásticos ( $1 < IP < 7$ ), suelos medianamente plásticos ( $7 < IP < 15$ ) y suelos altamente plásticos ( $IP > 15$ ). El Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS) es un sistema usado en ingeniería y geología para describir la textura y el tamaño de las partículas de un suelo, de acuerdo a la ubicación en diagramas denominados “cartas de plasticidad” se clasifican en tres tipos de suelo: arcillas (C), limos (M) y suelos orgánicos (O), que pueden ser de alta plasticidad (H) ó baja plasticidad (L).<sup>54</sup>

## 2.4 ARCILLAS PILARIZADAS

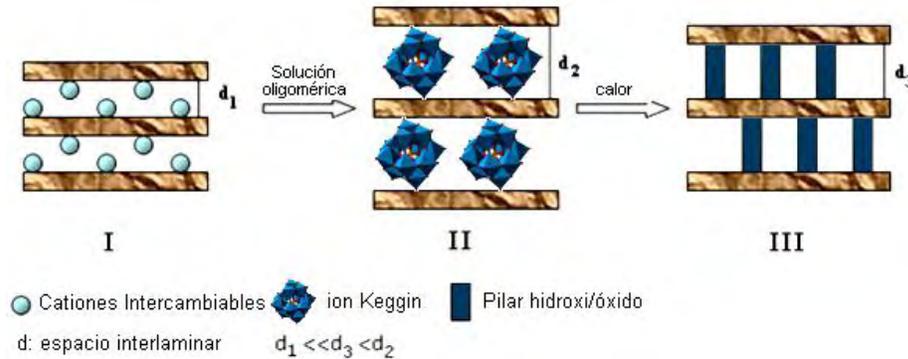
Las arcillas pilarizadas (PILCs) representan una clase de sólidos microporosos funcionales en un amplio rango de aplicaciones catalíticas y de adsorción. En general, el proceso de intercalación-pilarización de una esmectita tiene dos consecuencias inmediatas sobre el material: un incremento en el espaciado interlamilar del mineral arcilloso  $d_{001}$  observable por DRX y un incremento en la superficie específica.

La preparación de una arcilla pilarizada consiste básicamente en la expansión de sus láminas, en donde los cationes de intercambio originales de la esmectita son reemplazados por el oligocación del metal de interés entre las láminas de la arcilla, para generar la arcilla intercalada, mediante el aprovechamiento de una de las principales propiedades de estos minerales que es la capacidad de intercambio catiónico. Después se somete a un proceso de calcinación al aire a temperaturas entre 350 y 500 °C; en este sólido final se forman agregados de óxido del metal o metales intercalantes de dimensiones nanométricas bien definidas que le confieren una elevada estabilidad y que además se encuentran unidos químicamente a las láminas de la arcilla, dando paso a los denominados “pilares” de la estructura. Los pasos involucrados en el proceso de pilarización se esquematizan en la Figura 3.

---

<sup>54</sup>CASAGRANDE, A. Classification and Identification of Soils. En: Trans. Am. Soc. Civil Engs. 1948. vol. 113. p. 901-930.

**Figura 3. Diagrama esquemático de las etapas involucradas en la pilarización de esmectitas**



Fuente: AILEY, S. Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. En: Clays and Clay minerals. (1980). vol. 28. p. 73-78

**2.4.1 Arcillas pilarizadas con sistemas metálicos mixtos.** La modificación de arcillas por intercalación/pilarización con sistemas de cationes mixtos, busca mejorar las características texturales, estabilidad térmica y/o las propiedades catalíticas del sólido resultante. “Para tal propósito se deben seleccionar cationes cuya química en disolución se encuentre bien estudiada y sean parcialmente hidrolizables. Usualmente el aluminio es empleado como catión principal ya que polimeriza fácilmente, y mediante la adición de pequeñas fracciones molares de un segundo catión, se logra optimizar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas deseadas”<sup>55</sup>.

“En los últimos años, el proceso de intercalación/pilarización de arcillas con especies catiónicas mixtas de Al/Fe ha sido objeto de intenso estudio por parte de una gran cantidad de autores, debido a que el Fe exhibe una elevada actividad catalítica en diversos procesos de oxidación”<sup>56</sup>. “En numerosos reportes bibliográficos se ha documentado el excelente desempeño de este tipo de materiales como sólidos activos en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos de alta toxicidad y muy difícil biodegradación (refractarios), llegando a eliminaciones del orden del 70 % del carbono orgánico total en condiciones muy suaves de temperatura y presión ambientales y durante tiempos moderados de reacción”<sup>57</sup>.

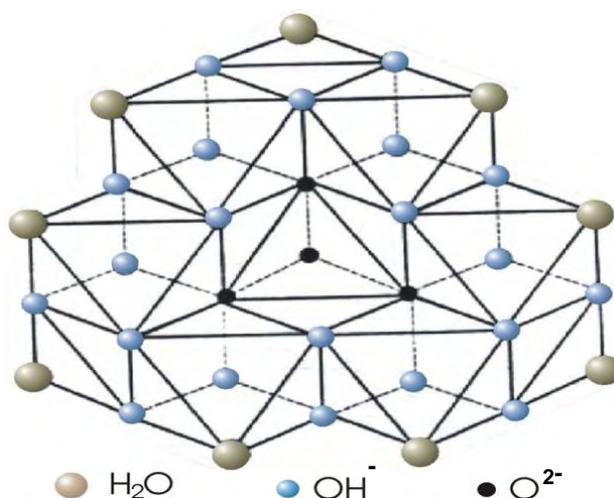
<sup>55</sup> GIL, A; GANDÍA, L.M. y VICENTE, M.A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. En: Catal. Rev. 2000. vol. 42. p.145–212.

<sup>56</sup> NAJJAR, W; AZABOU, S; SAYADI, S. y GHORBEL, A. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I. Reactivity of tyrosol over (Al–Fe) PILC. En: Appl. CATAL. B-Environ. 2007. vol. 74. p.11–18.

<sup>57</sup> CATRINESCU, C; ARSENE, D. y TEODOSIU, C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. En: Appl. Catal. B-Environ. 2011. vol. 101 (3–4). p. 451–460.

En la gran mayoría de trabajos realizados en el campo de la pilarización de arcillas con aluminio y con sistemas mixtos, se encuentra que se utiliza como agente pilarizante un oligómero de aluminio cuya estructura se indica en la Figura 4, correspondiente al polihidroxcación Keggin de  $\text{Al}_{13}^{7+}$ .

**Figura 4. Estructura del polihidroxcación de Keggin ( $\text{Al}_{13}^{7+}$ )**



Fuente: GALEANO, L.A; VICENTE, M.A. y GIL A. Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). *En: Catal. Rev.* 2014. vol.56. (3) p. 239-287.

El polihidroxcación Keggin es el agente pilarizante más ampliamente estudiado y utilizado, el cual puede ser representado por la fórmula  $[\text{Al}(\text{Al}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12})]^{7+}$ , y está conformado por un átomo de aluminio central formando un tetraedro ( $\text{AlO}_4$ ) y 12 octaedros de oxi-hidróxido de aluminio periféricos, donde el aluminio se puede sustituir en pequeñas proporciones por diferentes iones metálicos de similares dimensiones, formándose así el agente pilarizante mixto.

Tras el proceso de intercalación el ión Keggin se distribuye a través de las láminas de la arcilla y luego de un proceso de calcinación a 300 – 500 °C <sup>58</sup> forma pilares de los óxidos del metal o los metales respectivos.

<sup>58</sup> MOLINARD, A., Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. [Doctoral Thesis]. USA: University of Antwerp (UIA), 1994.

## 2.5 CONFORMADO DE CATALIZADORES SÓLIDOS

El diseño y desarrollo de catalizadores para llevar a cabo procesos de descontaminación a escala piloto requiere la capacidad de conformar el material en polvo en una forma comercial (pellets, extruidos, esferas etc.) evitando que se alteren, en la medida de lo posible, las propiedades fisicoquímicas, catalíticas y de adsorción típicas del material en polvo. Esto para lograr el uso del material en reactores de lecho fijo, sin caídas considerables de presión<sup>59</sup>. En cuanto a las limitaciones difusionales, las variables que la reducen, tales como mayor velocidad del fluido (para la difusión externa) y reducción del tamaño de partícula del catalizador (para la difusión interna), producen un aumento de la caída de presión del lecho. Cuando ambos parámetros deben optimizarse, se emplean soportes estructurados para asegurar el paso del fluido con bajas caídas de presión<sup>60</sup>.

Para la fabricación de materiales conformados actualmente se utilizan diversos materiales, que tratan de responder a los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Así, en procesos catalíticos en los que se requiere alta resistencia al choque térmico, se utiliza cordierita que tiene un bajo coeficiente de expansión, muy adecuado para las necesidades de la industria automotriz, mientras que los materiales metálicos están más indicados cuando la resistencia al impacto es significativa. “Por otro lado, en los procesos catalíticos o de adsorción que operan a temperaturas no muy altas generalmente se requiere catalizadores cerámicos preparados con materiales de alta superficie específica (20-300 m<sup>2</sup>/g), tales como  $\gamma$ -alúmina, sílice, óxido de titanio, etc., siendo la resistencia al choque térmico o al impacto mecánico menos importante”<sup>61</sup>. La elaboración de materiales conformados basados en arcillas pilarizadas está asociada a la formación de mezclas con características de plasticidad adecuadas, que puedan ser conformadas y sometidas a tratamiento térmico sin modificar considerablemente las propiedades texturales y químicas de la fase activa. “Además, el material conformado, una vez tratado térmicamente, debe presentar buena resistencia mecánica y estabilidad química en el medio de reacción”<sup>62</sup>.

“Diferentes técnicas de conformación de catalizadores se han desarrollado hasta el momento, siendo los más importantes: el secado por pulverización, extrusión, peletización y granulación”<sup>63</sup>. En la Tabla 2 se muestra las formas y tamaños más

---

<sup>59</sup> MOHINO, F., *et al.* High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes. *En: Appl. Clay Sci.* 2005. vol. 29. p. 125-136.

<sup>60</sup> ÁVILA, P; MONTES, M. y MIRÓ, E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *En: Chem. Eng. J.* 2005. vol.109. p. 11-36.

<sup>61</sup> LACHMAN, I. y WILLIAMS, J. Extruded monolithic catalyst supports. *En: Catal. Today.* 1992. vol. 14. p. 317- 329.

<sup>62</sup> FORZATTI, P; BALLARDINI, D. y SIGHICELLI, L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts. *Catal. Today.* 1998. vol. 41. p. 87-94.

<sup>63</sup> SCHÜTH, F. y HESSE, M. Formation of the Final Catalyst: Catalyst Forming. *En: Handbook of Heterogeneous Catalysis.* vol. 8. 2 Ed. Wiley-VCH. 2008. p. 676-699.

comunes de catalizadores conformados, así como también se especifican el tipo de reactores en que se aplican.

**Tabla 2. Formas de catalizadores y tipos de reactores en que se utilizan**

Forma	Tamaño <sup>a</sup>	Tipo de reactor
Extruido	$\Phi= 1- 50 \text{ mm}$ ; $L= 3- 30 \text{ mm}$	Lecho fijo
Pellet	$\Phi= 3- 15 \text{ mm}$ ; $L= 3- 15 \text{ mm}$	Lecho fijo
Granulo	$\Phi= 1- 20 \text{ mm}$	Lecho fijo
Esfera	$\Phi= 1- 10 \text{ mm}$	Lecho fijo
Microesferas	$\Phi= 20- 100 \mu\text{m}$	Lecho móvil, lecho fluidizado, slurry

<sup>a</sup>=  $\Phi$ = Diámetro; L= Longitud

Fuente: SCHÜTH *et al.* Op. cit., p. 33,34.

La extrusión es una de las técnicas más utilizada para conformación de sólidos de naturaleza cerámica. En general, los procesos de extrusión incluyen una primera etapa de mezclado y amasado de los componentes, para asegurar la reacción completa de las materias primas. En la segunda etapa se agregan aditivos (aglomerantes, lubricantes, plastificantes, porógenos, etc.) que se seleccionan no sólo para predecir la constitución química del producto final, sino también para impartir plasticidad, facilitar la aglomeración, la generación de poros y la extrusión. Dicha mezcla es prensada a través de máquinas extrusoras desarrolladas para este propósito. Lo anterior, da lugar a la formación de una variedad de extruidos de diferentes formas, tales como: cilindros sencillos, anillos, estrellas, monolitos, etc., dependiendo del troquel (molde) empleado en la extrusión. Después de salir del troquel, los extruidos se cortan al tamaño deseado generalmente con una cuchilla giratoria, en donde se obtienen materiales aproximadamente idénticos. Después de éste proceso, el producto obtenido denominado comúnmente como "cuerpo crudo" debe secarse uniformemente para asegurar que la humedad se elimine sin que el extruido se agriete, de modo que la calcinación subsiguiente pueda tener éxito. "La calcinación fija la estructura e imparte las propiedades mecánicas finales necesarias para los requerimientos del proceso; las temperaturas de calcinación generalmente están en el rango entre 500 - 800 °C para evitar la sinterización apreciable y pérdida de superficie específica. Las temperaturas más altas resultan en una mayor resistencia, pero esto es generalmente a expensas de sacrificar superficie específica"<sup>64</sup>.

El método de extrusión tiene varias ventajas, que incluyen: alto rendimiento, coste relativamente bajo, variedad de formas de extrusión y la posibilidad de incrementar

<sup>64</sup> LACHMAN, *et al.* Op. cit., p.33,34.

la porosidad al introducir porógenos en la mezcla de extrusión que posteriormente se puede eliminar.

**2.5.1 Propiedades mecánicas de los catalizadores conformados.** El proceso de conformado del catalizador debe conllevar a la obtención de estructuras rígidas que presenten propiedades mecánicas adecuadas para resistir las condiciones de funcionamiento a las que se someterán; tales como altas temperaturas, choques térmicos, fricción, rompimiento etc., así como también incrementan la vida útil del catalizador, el cual es un factor determinante dentro de las aplicaciones industriales. Se sabe que el rendimiento de la resistencia mecánica de los catalizadores conformados depende en gran medida del producto utilizado como agente aglomerante en la etapa de preparación<sup>65</sup> y de la temperatura de calcinación<sup>66</sup>. “Los aglomerantes inorgánicos dan la resistencia mecánica necesaria a los materiales conformados y los plastificantes orgánicos mejoran las propiedades reológicas de la mezcla para conseguir buenas características de extrusión”<sup>67</sup>. En general, un catalizador conformado debe presentar adecuadas propiedades mecánicas, tales como las que se relacionan a continuación:

*i) Resistencia mecánica:* es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial. Esta propiedad se determina empleado el método de resistencia a la compresión en un analizador universal de textura, en donde se aplican fuerzas en periodos de tiempo especificado y se efectúan mediciones de deformación. A partir de la gráfica fuerza-tiempo se determina la variación de la fuerza puntual confinada en sentido transversal al eje hasta fractura<sup>68</sup>.

*ii) Resistencia a la atrición:* la atrición se define como la pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas. Para la determinación de esta propiedad se efectúan diferentes condiciones o métodos de fricción, según sea las condiciones de funcionamiento del material. “Un método apropiado es evaluar la resistencia al desgaste de un catalizador conformado en medio acuoso con agitación mecánica vigorosa durante un tiempo prolongado. Los efectos se miden por la diferencia entre la masa inicial y final de la muestra, expresándolo como porcentaje”<sup>69</sup>.

*iii) Tenacidad:* capacidad que tiene un material para soportar un impacto sin fracturarse. Para determinar esta propiedad en catalizadores conformados se efectúa un ensayo de flexión mediante el método de la viga simple cargada en el

---

<sup>65</sup> ÁVILA, *et al.* Óp. cit., p. 33,35.

<sup>66</sup> SANABRIA, *et al.* Óp. cit., p. 29,35.

<sup>67</sup> *Ibid.*, p. 29,35.

<sup>68</sup> PUSAPAZ, N. Estudio del conformado de catalizadores tipo Al/Fe-PILC: propiedades mecánicas, fisicoquímicas y catalíticas. Informe final Joven Investigador. Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC. Pasto: Universidad de Nariño, 2016.

<sup>69</sup> *Ibid.*, p. 35.

punto central en un analizador universal de textura. El área bajo la curva fuerza vs deformación indica la tenacidad del material.

## 2.6 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos innovadores cada vez más aplicados en el tratamiento de efluentes contaminados, con particular relevancia en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos poco biodegradables y en baja concentración.

Los POAs, presentan como principal característica la formación de radicales HO• poderosamente oxidantes, lo cual resulta sumamente ventajoso en el tratamiento de sistemas contaminados de gran complejidad, ya que debido a su baja selectividad de ataque y alta reactividad se puede llevar a cabo la mineralización completa de la mayoría de los compuestos orgánicos hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, o por lo menos degradar parcialmente los compuestos más refractarios hasta intermediarios más biodegradables.

“La versatilidad de estos procesos radica, principalmente, en el hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales, incluyendo métodos con O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, peroxidación catalítica con sistemas de reacción Fenton, fotocátalisis con semi-conductores (como TiO<sub>2</sub> y ZnO) como sólidos activos, sonólisis, sono-fotocátalisis, peroxidación catalítica en fase húmeda catalizada por sólidos, entre otros”<sup>70</sup>.

Dependiendo de los requerimientos específicos de cada matriz y de las características concretas de cada aplicación se puede escoger cual utilizar.

**2.6.1 Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda PCFH.** La PCFH es un tipo de proceso de oxidación avanzada que por su simplicidad de operación y bajo coste presenta un enorme potencial aplicativo en la descontaminación de aguas.

---

<sup>70</sup> JOSEPH, C. *et al.* Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. En: Ultrason. Sonochem. 2009. vol. 16. p. 583–589.

Es una tecnología de oxidación basada en el proceso Fenton<sup>71,72,73</sup>, en donde la activación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo con catalizadores sólidos en los cuales los metales activos, Fe y Cu principalmente, se inmovilizan en matrices que garanticen simultáneamente una alta actividad y una elevada estabilidad frente a la lixiviación química<sup>74,75</sup>. Entretanto, se amplía notablemente el intervalo operativo de pHs<sup>76,77</sup> respecto a la reacción de Fenton en fase homogénea. La reacción procede con alta eficiencia incluso bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, como son las atmosféricas, y el proceso se puede implementar muy fácilmente sin demandar elevada inversión para su instalación. Por lo tanto, de todos los POAs, la PCFH es una de las tecnologías con mayor potencial desde el punto de vista técnico-económico en el tratamiento de diversos efluentes contaminados<sup>78,79,80,81</sup>, incluidos los lixiviados previamente estabilizados. Varios autores<sup>82,83</sup> han referenciado el excelente desempeño de las arcillas pilarizadas como soportes de óxidos mixtos de Fe, siendo estos los centros activos sobre los que aparentemente se lleva a cabo más eficientemente la activación del peróxido de hidrógeno como agente oxidante en la PCFH.

En cuanto al mecanismo de reacción, se considera que la oxidación de la materia orgánica por radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno en fase heterogénea, con hierro como metal activo, ocurre de manera análoga al proceso Fenton convencional, como se muestra en la Figura 5.

---

<sup>71</sup> BARRAULT, J., *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: Appl. Catal. B-Environ. 2000. vol. 27. p. 225–230.

<sup>72</sup> GUÉLOU, E., *et al.* Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Appl. Catal. B-Environ. 2003. vol. 44. p. 1–8.

<sup>73</sup> BAUTISTA, P. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. En: Catal. Today. 2010. vol. 151. p. 148–152.

<sup>74</sup> NAVALON, S; ALVARO, M. y GARCÍA H., Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: Appl. Catal. B-Environ. 2010. vol. 99. p. 1–26.

<sup>75</sup> VALKAJ, K.M; KATOVID, A. y ZRNČEVID, S. Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2011. vol. 50. p. 4390–4397.

<sup>76</sup> TATIBOUËT, J-M; GUÉLOU, E. y FOURNIER, J., Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. En: Top. Catal. 2005. vol. 33. p. 225–232.

<sup>77</sup> TIMOFEEVA, M.N., *et al.* The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. En: Appl. Catal. B-Environ. 2009. vol. 90. p. 618–627.

<sup>78</sup> BARRAULT, J., *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. En: Appl. Catal. B-Environ. 1998. vol. 15. p. 269–274.

<sup>79</sup> CENTI, G., *et al.* Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. En: Catal. Today 2000. vol. 55. p. 5561–69.

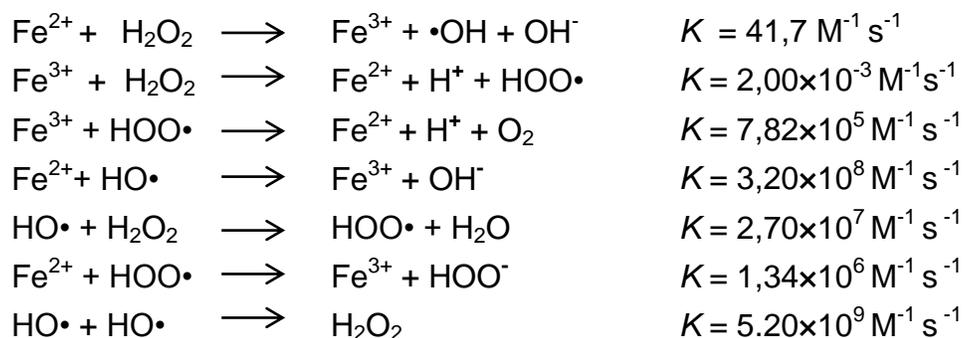
<sup>80</sup> RODRÍGUEZ, A., *et al.* Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2010. vol. 49. p. 498–505.

<sup>81</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 22,37.

<sup>82</sup> *Ibíd.*

<sup>83</sup> SANABRIA, N. Pillared clays with Al-Fe and Al- Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. En: Appl. Catal. A. 2009. vol. 356. p. 243–249.

**Figura 5. Mecanismo de activación del peróxido de hidrógeno mediante el proceso Fenton**



Fuente: MASOMBOON, N. Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes. En: J. Hazard. Mater. 2011. vol. 192. p. 347– 353.

Al igual que en la variante activada en fase homogénea, se destruyen completamente los contaminantes presentes, incluso si son de naturaleza refractaria, produciendo compuestos inocuos como dióxido de carbono, agua y algunas sales minerales<sup>84</sup>. Aún en el caso de sustancias extremadamente inertes frente a la degradación química, el mecanismo Fenton lleva a la formación de subproductos de oxidación de menor toxicidad. Como se puede inferir a partir de las constantes cinéticas de cada etapa, el paso determinante de la velocidad de reacción es la iniciación.

“Los estudios realizados acerca de este POAs son muy extensos, como los reportados en donde el proceso PCFH es aplicado satisfactoriamente empleando diversos sólidos activos para catalizar dicha reacción, entre los que sobresalen principalmente las arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al/Fe (Al/Fe-PILCs) que confirman una alta estabilidad a la lixiviación química del Fe”<sup>85</sup>. “Estos materiales han demostrado un excelente comportamiento catalítico en la PCFH de diversidad de contaminantes tóxicos para la remoción de compuestos altamente refractarios a escala de laboratorio; por lo que son muy buenas candidatas con miras a capitalizar las mencionadas ventajas en el tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario”<sup>86</sup>. En este sentido, Galeano *et al.*<sup>87</sup> determinaron las condiciones

<sup>84</sup> NEYEN, E. y BAEYENS. J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. En: J. Hazard. Mater. 2003. Vol. B98. p. 33–50.

<sup>85</sup> TATIBOUËT, *et al.* Op. cit., p. 37,38.

<sup>86</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 22,37,38.

<sup>87</sup> GALEANO, L. A.; GIL, A. y VICENTE, M. A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)- intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. En: Appl. Catal. B-Environ. 2010. vol. 100. p. 271–281.

óptimas de preparación de Al/Fe-PILCs a partir de una arcilla natural colombiana con estabilización de especies metálicas activas en la reacción PCFH. Entre otros, se han obtenido resultados muy promisorios en el tratamiento de aguas superficiales para potabilización<sup>88</sup>, tratamiento de colorantes azoicos en medio acuoso<sup>89</sup> y tratamiento de lixiviados de relleno sanitario<sup>90</sup> mediante PCFH en presencia de Al/Fe-PILCs.

“La gran mayoría de los estudios llevados a cabo hasta el momento en el ámbito de la oxidación química de lixiviados se ha centrado en la optimización de la activación convencional del peróxido de hidrógeno en presencia de Fe en fase homogénea”<sup>91,92,93,94,95</sup>. Considerando la alta carga de material orgánico que caracteriza los lixiviados, aun después de sometidos a tratamiento biológico convencional, la aplicación de los métodos de oxidación en fase húmeda requiere, desde el punto de vista económico, alcanzar el mayor incremento posible de la biodegradabilidad con la menor dosis posible de agente oxidante<sup>96,97</sup>, pues el alto consumo de peróxido que supondría la mineralización completa de los contaminantes orgánicos presentes en los lixiviados la hace económicamente prohibitiva. En su lugar, resultaría deseable lograr la degradación inicial de las fracciones más complejas de alta masa molecular y elevada toxicidad y alimentar la corriente de salida a una unidad de tratamiento biológico convencional y posteriormente a la etapa de tratamiento químico, o su recirculación a una previa (de tipo biológico, por ejemplo).

En este sentido, la PCFH en presencia de Al/Fe-PILCs podría lograr un alto desempeño si operara muy específicamente sobre las sustancias orgánicas más biorefractarias y tóxicas presentes en los lixiviados, lo que sería posible bajo dos estrategias generales: o bien aplicándola específicamente solo sobre los lixiviados “estabilizados” que se producen en los rellenos sanitarios, o sobre los lixiviados previamente tratados mediante una batería de tratamientos microbiológicos y/o fisicoquímicos convencionales, posterior a los cuales solo pueden permanecer las sustancias más tóxicas en disolución. A estas dos apunta simultáneamente la presente investigación. “En cualquier caso, la precocentración de los

---

<sup>88</sup> *Ibíd.*

<sup>89</sup> GALEANO, *et al.* *Óp. cit.*, p. 38.

<sup>90</sup> *Ibíd.*

<sup>91</sup> DENG, *et al.* *Óp. cit.*, p. 19,22,38.

<sup>92</sup> HERMOSILLA, *et al.* *Óp. cit.*, p.18,22,38.

<sup>93</sup> LOPEZ, *et al.* *Óp.*, *cit.*, p. 22.

<sup>94</sup> ZHANG, H., Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. *En: J. Hazard. Mater.* 2009. vol. 161. p.1306–1312.

<sup>95</sup> UMAR, M. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *En: Waste Manage.* 2010. vol. 30. p. 2113–2121.

<sup>96</sup> GARG, *et al.* *Óp. cit.*, p. 22,39.

<sup>97</sup> GOI, D., *et al.* Treatment of landfill leachate by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoted wet air oxidation: COD-AOX reduction, biodegradability enhancement and comparison with a Fenton-type oxidation. *En: Chem. Biochem. Eng.* 2009. vol. Q 23. p. 343–349.

contaminantes sobre la superficie del catalizador, favorece la cinética de la reacción de degradación”<sup>98</sup>

En general, la PCFH presenta interesantes ventajas dentro de los POAs, debido a los siguientes aspectos: (i) alta eficiencia en la degradación de contaminantes bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, (ii) bajo consumo energético, al no requerir ningún tipo de radiación, (iii) reutilización prolongada del catalizador, en la medida en que se use el soporte apropiado y, (iv) fácil aumento de escala, al no demandar instalaciones muy elaboradas o reactores con materiales especialmente costosos.

La especiación de los productos de reacción que se forman durante la oxidación química de lixiviados de relleno sanitario es un campo aún muy poco explorado. Debido a la gran variedad de sustratos presentes en este sistema contaminante, es muy difícil hacer un seguimiento molecular y estructural a los diferentes tipos de intermediarios y productos de la reacción. Por ello, los parámetros de respuesta de más amplio uso en la literatura han sido de tipo global como el carbono orgánico total, la demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno. Además, cabe resaltar que, entre los posibles procesos de tratamiento de aguas residuales, la oxidación catalítica en fase húmeda es uno de los más promisorios para lograr una alta degradación de los contaminantes orgánicos<sup>99</sup>. En general, el máximo potencial de los POAs se explota cuando se consigue integrarlos con otros tratamientos, a fin de conseguir la máxima eficiencia de consumo del agente oxidante o la fuente radiante.

## 2.7 PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial mediante el cual se atrae una mezcla fluida de múltiples componentes (gas o líquido), denominado adsorbato a la superficie de un adsorbente sólido y forma adherencias a través de enlaces físicos o químicos. Este proceso se da espontáneamente y en él hay transferencia de energía. La adsorción puede ocurrir en dos formas definidas, la primera cuando se da la formación de un enlace químico (*quimisorción*), y la segunda cuando se da por la presencia de fuerzas de interacción débiles, predominantemente de tipo van der Waals, (*fisisorción*). La adsorción química implica la modificación en la distribución de cargas electrónicas de la molécula adsorbida, produciendo que ambos tipos de molécula compartan sus electrones (semejante a un enlace covalente). Las energías de adsorción en este caso oscilan entre 50 y 200 kJ/mol,

---

<sup>98</sup> HULING, S. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study. En: J. Hazard. Mater. 2012. vol. 205– 206. p. 55– 62.

<sup>99</sup> BENAVIDES, C. Evaluación por CG/DCE de la oxidación catalítica CWPO en la degradación de compuestos organoclorados y PCBs presentes en el lixiviado producido en el relleno sanitario Antanas de Pasto”. [Trabajo de grado]. San Juan de Pasto: Departamento de Química, Universidad de Nariño, 2008. p. 67.

con lo cual el proceso de quimisorción se vuelve irreversible. Por su parte la fisorción es un proceso reversible y poco específico, generalmente rápido, pero limitado por los fenómenos de difusión. Las fuerzas de interacción que en éste proceso se generan son débiles y comprenden energías de entre 10 a 40 kJ/mol<sup>100,101</sup>. En el proceso de adsorción, se tiende a alcanzar un equilibrio entre la concentración del sustrato y la cantidad de sustancia retenida. Por lo general la cantidad de materia adsorbida se determina como una función de la concentración del adsorbato a temperatura constante, llamándose a la función resultante isoterma de adsorción.

El proceso de adsorción está estrechamente ligado a las propiedades y características del material adsorbente, pues son ellas las que definen en gran medida la facilidad con la que se lleva a cabo el proceso, su velocidad y su aplicabilidad a nivel industrial. Aunque son muchas las variables que definen por completo la adsorción, se podría indicar que las más relevantes son: la superficie específica del adsorbente, su porosidad, tamaño de partícula y afinidad respecto del adsorbato. Además, los materiales empleados como adsorbentes deben tener características adicionales que le permitan ser empleados en aplicaciones a gran escala. Quizá las más relevantes se relacionan con su capacidad de adsorción, su resistencia mecánica, costo y facilidad de regeneración<sup>102</sup>.

La adsorción es uno de los métodos más ampliamente usados para minimizar el grado de contaminación en los efluentes contaminantes, debido a su alta eficiencia de remoción; siendo el carbón activado el adsorbente más común debido a sus excelentes propiedades de adsorción. “A pesar de que el carbón activo es el mejor adsorbente, el inconveniente que presenta es su coste; además, regenerar este tipo de materiales también es costoso, no siendo un proceso seguro y produciéndose la pérdida de material”<sup>103</sup>. “Esto ha motivado el desarrollo de materiales abundantes y de bajo coste que puedan ser utilizados como adsorbentes alternativos; entre los cuales se encuentran los minerales arcillosos naturales como la bentonita, caolinita, diatomita, zeolitas”<sup>104,105</sup>. “La tendencia

---

<sup>100</sup> MARTÍNEZ, O. M. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. [Tesis de Maestría en Ingeniería Química]. Bogotá: Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 2012. p. 91.

<sup>101</sup> FOO, K.Y. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. En: J. Hazard. Mater. 2009. vol. 171. p. 54-60.

<sup>102</sup> BENAVIDES, Óp. cit., p. 20.

<sup>103</sup> GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. En: Av. Cien. Ing. 2012. vol. 3 (2). p.137-148.

<sup>104</sup> MOUZDAHIR, Y. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. En: Desalination. 2010. vol. 250. p. 335-338.

<sup>105</sup> GHOSH, D. y BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. En: Appl. Clay Sci. 2002. vol. 20. p. 295-300.

actual es mejorar la capacidad de adsorción de dichos materiales mediante modificaciones hidrotermales, químicas, etc”<sup>106,107</sup>.

## 2.8 ESBELTEZ EN REACTORES DE LECHO FIJO

Los procesos industriales de adsorción se llevan a cabo en reactores tipo columnas empacadas con el adsorbente o también conocidos como reactores de lecho fijo. El comportamiento de dichas columnas depende en buena medida de su esbeltez, es decir, de la relación entre su longitud y las dimensiones de las secciones transversales. En este sentido, la esbeltez de una columna está definida por la relación entre su altura y su diámetro (H/D). De acuerdo a dicha relación, las columnas se pueden clasificar como columnas cortas, intermedias y largas o esbeltas.

El efecto de la configuración geométrica o relación de esbeltez hace referencia a la variación del diámetro y la altura de una columna manteniendo su volumen constante, para evaluar el efecto que ejerce dicha variación sobre la eficacia de un determinado proceso. Con ello se puede encontrar la relación H/D más adecuada para que el lecho opere eficientemente.

## 2.9 ANTECEDENTES

En 2005 Mohino *et al.*<sup>108</sup> proponen las arcillas pilarizadas como materia prima para producir monolitos. El objetivo central de este trabajo fue desarrollar estrategias de preparación de monolitos de arcillas pilarizadas con aluminio (Al-PILCs), estudiando los aspectos que consideraron más significativos hacia la aplicación industrial de los monolitos. Entre ellos, la influencia de la composición de la pasta, el efecto de la temperatura de calcinación y el pH del medio de reacción, sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas finales de los productos extruidos. Con el fin de probar la capacidad del material obtenido mientras se encuentra en reacción, probaron el funcionamiento de un catalizador monolítico a base de Al-PILCs en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx (NO + NO<sub>2</sub>) por CH<sub>4</sub> con exceso de oxígeno. Los monolitos obtenidos preparados con una relación porcentual 52/13/35 (Al-PILCs/montmorillonita/agua) añadieron a las propiedades originales de la PILCs mayor superficie específica, acidez y reactividad. Además, una buena resistencia mecánica en un amplio rango de pH de reacción (2,5 a 9,5) a altas temperaturas de tratamiento (debajo de 500 °C).

---

<sup>106</sup> WANG, S. Hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures prepared from zeolite ZSM-5. *J. En: Mater. Sci.* 2007. vol. 42. p. 401-405.

<sup>107</sup> KARADAG, D. *et al.* Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites. *En: J. Chem. Eng.* 2007. vol. 52. p. 2436-2441.

<sup>108</sup> MOHINO, *et al.* Op. cit., p. 33,41,52,66,41.

En el estudio de las propiedades mecánicas y texturales de materiales extruidos fabricados con bentonitas AlFe y AlCeFe pilarizadas realizado en 2010 por Sanabria *et al.*<sup>109</sup> se reportó que el uso de la arcilla intercalada (seca a 60 °C) y no pilarizada (después de calcinación a 400 °C) mejora considerablemente la estabilidad mecánica de los productos extruidos, ya que observaron que la fuerza necesaria para fracturar los extruidos fabricados con el material intercalado fue tres veces mayor que con la bentonita pilarizada. Además, recomendaron usar como aglomerante una mezcla 50/50 de bentonita natural en forma sódica (B-Na) y cálcica (B-Ca), ya que la primera imparte plasticidad y facilita el proceso de extrusión, y la segunda disminuye las fracturas por contracción asociadas al secado del material. Los investigadores reportaron como la composición más adecuada la relación másica 42/28/30 (bentonita intercalada/aglomerante/agua), con el aglomerante representado en un 14 % en B-Na y 14 % en B-Ca. En general, los materiales extruidos conservaron en gran medida las propiedades estructurales y catalíticas del material en polvo AlFe-PILCs. Sin embargo, una disminución considerable se presentó en las propiedades texturales ( $S_{\text{BET}}$  disminuyó en 49 %), lo cual se atribuyó a la bentonita natural que se añadió como aglomerante.

Peralta *et al.*<sup>110</sup> utilizaron extruidos a base de bentonita modificada con AlFe utilizando la relación 42/28/30 en forma en anillos Raschig para catalizar la oxidación de los compuestos fenólicos en aguas residuales de tratamiento de café. Los materiales extruidos se prepararon en base a los reportes anteriores<sup>111</sup>. Los extruidos lograron una conversión total de fenoles de 62,4 % y el 67,5 % de selectividad hacia  $\text{CO}_2$  después de 96 h de reacción. Los productos extruidos a base de bentonita Al-Fe retuvieron su actividad catalítica, conservando la estabilidad mecánica (sin grietas) en el medio de reacción durante al menos ocho pruebas consecutivas de oxidación sin lixiviación considerable de hierro.

Deng *et al.*<sup>112</sup>, ha revisado el tratamiento de lixiviados mediante el proceso Fenton en fase homogénea, llegando a la conclusión de que es un método que puede resultar competitivo tanto como pre-tratamiento, como también como post-tratamiento, en función del ajuste que se haga a varios parámetros de operación claves como: dosis de  $\text{Fe}^{2+}$ , dosis de agente oxidante, pH del efluente, modo de adición del peróxido de hidrógeno, entre otras.

---

<sup>109</sup> SANABRIA, N. *et al.* Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. *En: Appl. Clay Sci.* 2010. vol. 47. p. 283–289.

<sup>110</sup> PERALTA, Y., *et al.* Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. *En: Desalin. Water Treat.* 2015. vol. 55. p. 647-654.

<sup>111</sup> SANABRIA, *et al.* Op. cit., p. 42.

<sup>112</sup> DENG, *et al.* Op. cit., p. 19,22,38,43.

Derco *et al.*<sup>113</sup> verificaron en 2010 que el tratamiento Fenton sobre lixiviados jóvenes (altas cargas de DQO) no permitía incrementar la biodegradabilidad del efluente, haciendo difícil la articulación costo-efectiva con procesos de tratamiento biológico. Por lo tanto, se puede inferir que el mayor potencial de aplicación de la reacción Fenton es sobre lixiviados previamente estabilizados.

El grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis de la Universidad de Nariño ha adelantado igualmente varias investigaciones en este ámbito. Figueroa y Tatalchá<sup>114</sup> en su trabajo establecieron la eficiencia de catalizadores heterogéneos tipo arcilla pilarizada Al/Fe sobre una matriz altamente contaminante como los son los lixiviados de relleno sanitario mediante la aplicación de PCFH, encontrando que mediante esta técnica se logró mejorar la calidad del lixiviado en términos de carga orgánica, olor y color; este resultado contribuyó en gran medida a minimizar el impacto ambiental. Además, la técnica PCFH arrojó resultados muy atractivos en el tratamiento de lixiviados ya que la carga orgánica quedó mayoritariamente representada en compuestos más biodegradables. Sin embargo, las autoras proponen estudiar la aplicación del proceso de oxidación como post-tratamiento del procedimiento fisicoquímico y biológico que se le da a los lixiviados.

Benavides y Ordoñez<sup>115</sup> reportaron la aplicación de la tecnología PCFH asistida con una arcilla colombiana modificada con Al/Fe en la degradación de bifenilos policlorados y compuestos organoclorados presentes en lixiviados de relleno sanitario, en donde se logró la eliminación de hasta el 99 % de los bifenilos policlorados detectados y fue posible disminuir la concentración de compuestos organoclorados entre 0,5 % y 49 % en 4 h de reacción. La arcilla modificada con el sistema metálico Al/Fe empleada en este trabajo mostró una actividad catalítica importante para la activación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hacia especies transitorias poderosamente oxidantes, capaces de mejorar significativamente las propiedades fisicoquímicas y organolépticas del lixiviado tratado.

Quizá el primer reporte internacional sobre el tratamiento de lixiviados empleando la reacción de Fenton activada en fase heterogénea sobre lixiviados previamente estabilizados fue la de Galeano *et al.*<sup>116</sup> en 2011. En este trabajo, se puso en evidencia el alto potencial de tal proceso de oxidación avanzada activado con una arcilla pilarizada del tipo Al/Fe. Se evidenció que la mejor estrategia de tratamiento con esta técnica sobre lixiviados de alta DQO es el uso de bajas dosis de peróxido y altas cargas de catalizador, para privilegiar el aumento en la biodegradabilidad de la corriente de salida, con posterior pulimento biológico convencional. De otro lado, al igual que en la activación en fase homogénea, el mayor potencial en fase

---

<sup>113</sup> DERCO, *et al.* Óp. cit., p. 22.

<sup>114</sup> FIGUEROA y TATALCHÁ, Óp. cit., p. 22.

<sup>115</sup> BENAVIDES, *et al.* Óp. cit., p.40,43.

<sup>116</sup> GALEANO, *et al.* Óp. cit., p. 22,37,38,44.

heterogénea es actuando sobre lixiviados previamente estabilizados, en los cuales el sistema catalítico puede hacer un uso más eficiente del agente oxidante. Los parámetros de preparación de Al/Fe-PILCs han sido seriamente optimizados en los últimos años por Timofeeva *et al.*<sup>117</sup> y Galeano *et al.*<sup>118</sup>, principalmente.

Huling *et al.*<sup>119</sup>, han reportado repetidamente durante los últimos diez años el desarrollo de una estrategia de regeneración catalítica Fenton de carbono activado granular, con enorme potencial aplicativo en diferentes campos de la purificación de efluentes acuosos contaminados. En resumidas cuentas, la estrategia de tratamiento secuencial de efluentes contaminados mediante adsorción/oxidación Fenton reportada por estos autores ha buscado transformar los contaminantes adsorbidos en subproductos menos tóxicos, restablecer la capacidad de adsorción del Fe-GAC y aumentar su vida útil, así como reducir sensiblemente los costes para la regeneración del mismo. Tal estrategia, no obstante, hasta donde llega nuestro conocimiento, no ha sido reportada en el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario; tampoco se ha evaluado con otro tipo de adsorbentes de bajo coste, como las arcillas pilarizadas.

Zhang *et al.*<sup>120</sup> en 2009 estudiaron la optimización del proceso Fenton convencional sobre lixiviados por medio de un diseño multifactorial, proponiendo que los principales factores que condicionan este proceso son el pH de la reacción, la relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), la dosis de Fe(II) y la carga inicial de materia orgánica presente en el lixiviado, que se puede expresar como COT o DQO. La PCFH de lixiviados, a priori, presenta ventajas sustanciales en los primeros tres de tales cuatro factores experimentales. La “heterogenización” del catalizador Fenton permite ampliar de manera importante el intervalo de pHs dentro del cual la reacción puede llevarse a cabo eficientemente. Por su parte, el hecho de mantener inmovilizado el metal en una matriz estable y activa permite a su vez un mayor control sobre la relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), implementar diferentes modos de alimentación del peróxido de hidrógeno y, obviamente, evitar que el metal disuelto contamine la corriente de salida. Pero para aprovechar el efecto de la carga orgánica de entrada, una estrategia muy interesante sería la combinación de la PCFH con una adsorción previa sobre un adsorbente/catalizador apropiadamente funcionalizado con hierro, de tal manera que se pueda llevar a cabo una oxidación de tipo Fenton *in-situ*, concentrando al mismo tiempo las sustancias orgánicas presentes en un volumen operativo mucho menor. Por lo tanto, el estudio de la regeneración catalítica de Al/Fe-PILCs mediante el proceso de oxidación avanzada PCFH, en un papel de adsorbentes funcionales en el tratamiento de lixiviados estabilizados, es una propuesta original y de enorme potencial tecnológico y pertinencia medio-ambiental en nuestro medio.

---

<sup>117</sup> TIMOFEEVA, *et al.* Óp. cit., p. 37,44.

<sup>118</sup> GALEANO, *et al.* Óp. cit., p. 38,44.

<sup>119</sup> HULING, Óp. cit., p. 38,44.

<sup>120</sup> ZHANG, *et al.* Op. cit., p. 38,44.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 MATERIALES

**3.1.1 Material de partida.** El material de partida que se empleó para la preparación del adsorbente Al/Fe-PILC fue una Bentonita natural proveniente del Valle del Cauca en su forma cálcica (BVC). Se seleccionó este material considerando su alta disponibilidad y bajo costo en el ámbito local, pero a la vez por exhibir un contenido aceptable de fases expandibles para la preparación de arcillas pilarizadas y/o modificadas. La BVC se trata de un sólido compuesto principalmente por fase montmorillonita, con pequeñas cantidades de caolinita, cuarzo, feldespato e illita. La composición química reportada por Galeano *et al.*<sup>121</sup> para esta arcilla, expresada en su forma de óxidos es: 60,5 % SiO<sub>2</sub>; 24,7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,2 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,05 % MnO; 3,7 % MgO; 0,64 % CaO; 0,20 % Na<sub>2</sub>O; 0,58 % K<sub>2</sub>O.

**3.1.2 Características del lixiviado estabilizado.** En esta investigación se empleó un lixiviado estabilizado, es decir previamente tratado mediante métodos microbiológicos y fisicoquímicos en la planta de tratamiento del relleno sanitario de la ciudad de Pasto; el cual se tomó de la tubería que dirige el líquido a su descarga final. Se realizó un muestreo puntual de 40 L de lixiviado estabilizado, el cual fue inmediatamente transportado al laboratorio en donde se refrigeró a una temperatura inferior a 4 °C hasta la realización de toda la serie de experimentos en régimen batch. Las principales características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado se determinaron en el Laboratorio de Análisis Fisicoquímico de Aguas de la Universidad de Nariño y se muestran en la Tabla 3.

La determinación de estos parámetros se realizó siguiendo la metodología del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>122</sup> empleando los siguientes técnicas: pH 4500-H (electrométrico); color aparente 2120-C (colorimétrico); turbiedad 2130-B (nefelométrico); conductividad 2510-B (electrométrico); sólidos totales 2540-B (gravimétrico); sólidos disueltos (gravimétrico); sólidos suspendidos 2540-D (gravimétrico); sólidos suspendidos volátiles 2540-D (gravimétrico); alcalinidad total 2320-B (titulométrico); dureza total 2340-C (titulométrico); dureza calcio 3500-Ca-D (titulométrico); dureza magnesio 3500-Mg-E (titulométrico); cloruros 4500-Cl-B (titulométrico); fosfatos 4500-P-D (colorimétrico); nitritos 4500-NO<sub>2</sub>-B (colorimétrico); nitratos 4500-NO<sub>3</sub>-B

---

<sup>121</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 38,46.

<sup>122</sup> APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

(colorimétrico); sulfatos 4500-SO<sub>4</sub>-E (turbidimétrico); fósforo total 4500-P-D (colorimétrico); nitrógeno NTK 4500-N<sub>org</sub>-C (titulométrico); magnesio 3500-Mg-E (titulométrico); calcio 3500-Ca-B (titulométrico); zinc 3500-Zn-B (espectrofotométrico: EAA); plomo 3500-Pb-B (espectrofotométrico: EAA); cromo 3500-Cr-B (espectrofotométrico: EAA); cromo hexavalente 3500-Cr-D (colorimétrico); hierro 3500-Fe-B (espectrofotométrico: EAA); níquel 3500-Ni-B (espectrofotométrico: EAA); cobre 3500-Cu-B (espectrofotométrico: EAA); demanda bioquímica de oxígeno 5210-B (luminiscencia); demanda química de oxígeno 5220-D (colorimétrico a reflujo cerrado); grasas y aceites 5520-A (gravimétrico); coliformes totales 9222-B (filtración por membrana); echerichia coli 9222-D (filtración por membrana); amonio titulométrico 4500-NH<sub>3</sub> C-D (titulométrico)<sup>123</sup>.

**Tabla 3. Características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado**

Parámetro	Unidad de medida	Resultado
pH	-----	8,40
Color Aparente	UPC	1129
Turbiedad	NTU	58,0
Conductividad	μ/cm	12,0
Sólidos Totales	mg/L	8115
Sólidos Disueltos	mg/L	8018
Sólidos Suspendidos	mg/L	96,7
Sólidos Suspendidos Volátiles	mg/L	66,7
Alcalinidad Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	4072
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	563
Dureza Calcio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	100
Dureza magnesio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	463
Cloruros	mg Cl/L	1684
Fosfatos	mg P-PO <sub>4</sub> /L	14,7
Nitritos	mg N-NO <sub>2</sub> /L	8,97
Nitratos	mg N-NO <sub>3</sub> /L	37,0
Sulfatos	mg SO <sub>4</sub> /L	110
Fósforo total	mg P-PO <sub>4</sub> /L	0,87
Nitrógeno (NTK)	mg N/L	235
Magnesio	mg Mg/L	111
Calcio	mg Ca/L	40,0
Zinc	mg Zn/L	0,07
Manganeso	mg Mn/L	0,20
Plomo	mg Pb/L	<0,45
Cromo	mg Cr <sup>6+</sup> /L	<0,078
Hierro <sup>3+</sup>	mg Fe <sup>3+</sup> /L	4,35

<sup>123</sup> APHA, AWWA, WPCF, Op. cit., p. 46,47.

Tabla 3. (Continuación).

Níquel	mg Ni/L	< 0,1
Cobre	mg Cu/L	< 0,077
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	47,2
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	812
IB (DBO <sub>5</sub> /DQO)	-----	0,058
Grasas y aceites	mg /L	< 5
Coliformes totales	UFC/100 mL	310000
Echerichia coli	UFC/100 mL	1000
Amonio	mg N-NH <sub>3</sub> /L	231

NTK: Nitrógeno Total Kjeldahl; UPC: Unidades de Platino Cobalto; NTU: Unidad Nefelométrica de Turbidez; DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días; DQO: Demanda Química de Oxígeno; IB: Índice de biodegradabilidad; UFC: Unidad Formadora de Colonias.

Fuente: esta investigación

A partir de los resultados obtenidos (Tabla 3) se observa que el pH del lixiviado estabilizado proveniente del tratamiento microbiológico y fisicoquímico del RSP presentó un carácter alcalino, lo cual se debe a la elevada concentración de amonio y carbonatos, y en menor medida, a los iones metálicos que pueden conducir a la formación de hidróxidos. Parámetros como el color y la turbiedad permanecieron elevados debido a persistencia de sólidos, esencialmente sólidos disueltos. Por su parte, “el valor de conductividad está directamente relacionado con la abundancia de especies inorgánicas disueltas, principalmente en cloruros y sulfatos provenientes de los residuos domésticos, agrícolas e industriales, lo que podría afectar la eficiencia de proceso Fenton; sin embargo, se ha reportado que estos efectos no son significativos”<sup>124</sup>. Los valores de concentración de metales pesados oscilan entre < 0,077- 0,45 mg/L, siendo el mayor valor para plomo; así pues, el vertimiento de esta matriz sobre aguas superficiales supone considerables riesgos para la salud. “El contenido de nitrógeno total se encuentra representado principalmente como nitrógeno amoniacal, lo cual es el resultado de la biodegradación de compuestos orgánicos como las proteínas; además, se ha reportado que la mayor parte de los contenidos de nitrógeno y fósforo provienen de los nutrientes proporcionados a lo largo de las etapas biológicas del tratamiento en forma de fosfato de di amonio”<sup>125</sup>.

Uno de los resultados más importantes a resaltar de la Tabla 3, y con los propósitos de esta investigación, es el alto contenido de DQO (812 mg O<sub>2</sub>/L) que presentó el lixiviado estabilizado, lo cual evidencia que en el efluente aún permanece una fracción importante de compuestos orgánicos xenobióticos parcialmente estables y biológicamente resistentes (típicamente ácidos húmicos y fúlvicos<sup>126,127,128</sup>), “con bajo índice de biodegradabilidad (0,058), cuyo peligro

<sup>124</sup> HWANG, *et al.* Op. cit., p. 44,48.

<sup>125</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 22,37,38,44,48.

<sup>126</sup> O’LEARY, *et al.* Op. cit., p. 19,20,48.

<sup>127</sup> TREBOUET, *et al.* Op. cit., p. 19,48.

inherente es que algunos pueden ser severamente tóxicos o carcinógenos, incluso a niveles traza<sup>129</sup>.

Los lixiviados de relleno sanitario tratados mediante métodos convencionales presentan características similares a las de lixiviados maduros en términos de DQO, DBO, pH y alcalinidad<sup>130</sup>. Esto puede explicarse, debido a que la mayor eliminación de la fracción orgánica biodegradable que se logra durante el tratamiento biológico convencional en lixiviados estabilizados es comparable con la degradación natural que se alcanza en los años de disposición de los residuos sólidos en rellenos sanitarios de más de 5 años de funcionamiento. Por lo tanto, las principales características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado empleado en esta investigación se pueden comparar con los valores típicos para un lixiviado maduro reportado en la literatura<sup>131</sup>, como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4. Principales características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado utilizado en los ensayos en comparación con lo reportado en la literatura**

Parámetro	Resultado obtenido	*Resultado Reportado <sup>132</sup>
pH	8,40	6,6-7,5
Demanda Química de oxígeno (DQO) (mg O <sub>2</sub> /L)	812	100-500
Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) (mg O <sub>2</sub> /L)	47,2	100-200
IB (DBO <sub>5</sub> /DQO)	0,058	0-0,3

\* Lixiviado maduro de relleno sanitario viejo (> 5-10 años funcionamiento)

Fuente: esta investigación

En dicha comparación se evidencia que el lixiviado estabilizado empleando en este trabajo presentó un pH levemente superior al rango reportado y por encima de la neutralidad, lo que incrementa la relevancia del proceso Fenton heterogéneo propuesto en comparación con la reacción Fenton homogénea, cuya operación solo funciona en un intervalo de pH inferior a 4,0; en cuanto a la DQO el resultado también sobrepasó al reportado, indicando presencia de mayor carga de materia orgánica, la cual no es biodegradable como lo muestran los bajos valores obtenidos de IB y DBO<sub>5</sub>. A pesar de que estos parámetros son comparables, por las particularidades descritas anteriormente, se debe hacer hincapié en que las variaciones radican en que las características de los lixiviados están influenciadas

<sup>128</sup> FAN, *et al.* Op. cit., p. 19,48.

<sup>129</sup> BANAR, M. Characterization of the leachate in an urban landfill by physicochemical analysis and solid phase microextraction-GC/MS. *En: Environ. Monit. Assess.* 2006. vol. 121. p. 439-459.

<sup>130</sup> WANG, F. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment — A review. *J. Environ. Eng.* 2003. vol. 2. p. 413-427.

<sup>131</sup> O'LEARY, *et al.* Op. cit., p. 19,20,48,49.

<sup>132</sup> *Ibid.*, p. 19,20,48,49.

por el tipo de residuos depositados y su grado de estabilización, factores hidrogeológicos, diseño, operación y edad del relleno sanitario<sup>133,134</sup>.

La resolución 631 del 2015 del Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible<sup>135</sup>, es la legislación ambiental de vertimientos actual en Colombia, la cual establece como límites permisibles para vertimiento de lixiviados de rellenos sanitarios hacia aguas superficiales, un límite máximo de 2000 mg O<sub>2</sub>/L de DQO, 800 mg O<sub>2</sub>/L de DBO<sub>5</sub> y pH en el rango de 6 a 9. Por lo tanto, el lixiviado estabilizado empleado en esta investigación logra cumplir con la normativa actual en base a dichos parámetros. Sin embargo, lo anterior no es garantía de que el lixiviado este completamente descontaminado y que el efluente vertido no represente un problema ambiental importante. Por lo cual la tecnología de tratamiento terciario planteada en esta investigación busca incrementar aún más la calidad de éstos efluentes.

### 3.2 PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO AL/FE-PILC

38 L de solución intercalante mixta de Al/Fe, necesarios para modificar 3,8 Kg de arcilla BVC, se prepararon mediante el procedimiento en medio concentrado descrito por Bravo y Luna<sup>136</sup> y Galeano *et al.*<sup>137</sup>. Para ello, se preparó la solución en 6 lotes de aproximadamente 7 L cada una, en el montaje que se muestra en la Figura 6. La preparación del volumen total de solución requirió emplear 0,35 Kg de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (≥ 97,0 %, Panreac.); 6,04 Kg de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (≥ 95 %, Panreac) y 6,9 L de H<sub>2</sub>O, cantidades necesarias para obtener una relación atómica metálica (RAM) del 5,0 % en Fe y concentración total de metales final (CTM<sub>f</sub>) de 0,60 mol/L. En el proceso de hidrólisis se emplearon 31,0 L de solución de NaOH 1,2 mol/L (≥ 98 %, Panreac), obteniéndose una relación de hidrólisis final (RH) de 1,6.

---

<sup>133</sup> TREBOUET, *et al.* Op cit., p. 19,48,49.

<sup>134</sup> DENG, Y., Englehardt J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. En: Waste Manage. Res. 2007. vol. 27. p. 380-388.

<sup>135</sup> MINISTERIO DEL AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631 de 2015. Límites para vertimientos de aguas residuales en cuerpos de agua., Bogotá D.C., Colombia: Diario Oficial, 2015.

<sup>136</sup> BRAVO, P. y LUNA, C. Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. [Trabajo de grado]. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño, 2013. p. 52-58.

<sup>137</sup> GALEANO, *et al.* Óp. cit., p. 38,46,50.

**Figura 6. Montaje experimental preparación solución intercalante mixta Al/Fe**



Fuente: esta investigación

Inicialmente, las sales se sometieron a reflujo durante 1 hora bajo agitación constante y a una temperatura de tratamiento controlada de 70 °C. Finalizada la estabilización, se hidrolizó mediante la adición lenta (1 mL/min) de la solución de NaOH 1,2 mol/L. Al finalizar se dejó la solución en envejecimiento (agitación y temperatura ambiente por 1 h. Posteriormente, se realizó la intercalación del material BVC, en donde se empleó una concentración de suspensión de arcilla del 50 % p/v en etanol grado técnico ( $\geq 50$  %, Chemi) como medio de suspensión. 3,8 Kg de BVC se suspendieron en 7,5 L de etanol y se dejó la arcilla de partida en un proceso de hinchamiento por 24 horas en un reactor plástico de 250 L de capacidad (Figura 7), provisionado con agitación neumática (burbujeo de aire) a temperatura ambiente (18 °C  $\pm$  2 °C).

A continuación, se adicionó lentamente la solución intercalante preparada anteriormente, con ayuda de una bomba peristáltica para obtener un flujo constante (24 mL/min). Finalizada la adición de la disolución intercalante durante un tiempo aproximado de 28 h, se dejó la suspensión resultante en envejecimiento por 48 h adicionales, bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación.

**Figura 7. Reactor empleado en la intercalación de 3,8 Kg de arcilla BVC**



Fuente: esta investigación

Transcurrido este tiempo, se sustrajo la arcilla del reactor y se recuperó por sedimentación y sifón del líquido sobrenadante. La arcilla recuperada se sometió a una serie de lavados sucesivos durante 10 días con agua destilada en membrana de diálisis para eliminar el exceso de iones cloruro presentes en la suspensión, hasta alcanzar una conductividad eléctrica de aproximadamente  $20 \mu\text{s}/\text{cm}$  en las aguas de lavado. El material obtenido se denotará a partir de ahora como suspensión Al/Fe-Int (Arcilla Intercalada con Aluminio/Hierro).

### **3.3 PREPARACIÓN DE EXTRUIDOS DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO AL/FE-PILC: SELECCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ÓPTIMA EN EL PRECURSOR DE EXTRUSIÓN**

La primera etapa para evaluar el formado y compactación del adsorbente Al/Fe-PILC fue preparar el precursor de extrusión. Éste se preparó mezclando la suspensión Al/Fe-Int como fase activa, BVC como agente aglomerante, y agua destilada como lubricante. Se llevó a cabo un estudio para establecer la composición del precursor de extrusión que permita que el material resultante pueda ser moldeado y extruido fácilmente, y evaluar cómo éstas podrían afectar las propiedades fisicoquímicas de los materiales conformados.

Inicialmente, se determinó experimentalmente el porcentaje de humedad de la suspensión Al/Fe-Int mediante calentamiento a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta masa constante; obteniéndose un porcentaje de humedad del 64 %. A partir de este valor se calculó la cantidad de suspensión necesaria para preparar siete mezclas de Al/Fe-

Int:BVC en proporciones 50:50, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5, 98:2 y 100:0 (precursores de extrusión).

Se pesaron las cantidades de suspensión Al/Fe-Int y BVC necesarias en cada caso y se mezclaron con una espátula. Se dejó secar cada precursor de extrusión a 60 °C con el fin de evaporar controladamente el agua en exceso, hasta que se alcanzó el grado apropiado de plasticidad que permitiera la conformación del material. A continuación, se extruyó cada precursor con una jeringa de 5 mL, para obtener materiales de forma cilíndrica con diámetro de 1,6 mm en diferentes longitudes (Figura 8a), los cuales posteriormente se cortaron con una cuchilla manualmente a una longitud promedio de 3 mm (Figura 8b); el producto obtenido en esta etapa se conoce comúnmente como “cuerpo crudo”<sup>138</sup>.

**Figura 8. Materiales extruidos obtenidos - “cuerpo crudo”**



Fuente: esta investigación

Con el fin de cuantificar la cantidad de agua con la que los materiales pudieron ser moldeados y extruidos, se determinó el porcentaje de humedad de diferentes precursores de extrusión y se obtuvo un porcentaje de humedad promedio, normalizado a 38 % de H<sub>2</sub>O para todas las muestras preparadas. En la Tabla 5 se muestran las composiciones de los siete precursores de extrusión empleados en la preparación de los materiales.

---

<sup>138</sup> MOHINO, *et al.* Óp. cit., p. 33,41,52,66,41,52.

**Tabla 5. Rango de composiciones de los materiales extruidos**

Precursor	Composición:	Extruidos
	Al/Fe-Int:BVC (%)	Al/Fe-Int:BVC:Agua (%)
1	50:50	31:31:38
2	70:30	43:19:38
3	80:20	50:12:38
4	90:10	56:6:38
5	95:5	59:3:38
6	98:2	61:1:38
7	100:0	62:0:38

Fuente: esta investigación

Los materiales extruidos obtenidos - “cuerpo crudo” (Figura 8b) se secaron a 60 °C.

Uno de los pasos más importantes en el proceso de preparación de materiales conformados es el secado, en el que se elimina la fase líquida y se contrae el material extruido y se pueden formar fácilmente grietas de mayor o menor importancia que pueden conducir a la rotura del mismo. Por lo tanto, en esta etapa fue necesario un control cuidadoso de la temperatura, de manera que el proceso de secado fue lento y uniforme para lograr una alta compactación de las partículas evitando la aparición de grietas y roturas. Posteriormente, se calcinaron en presencia de aire, generando los materiales pilarizados. El tratamiento térmico hace que los policlones se transformen en óxidos metálicos que mantienen separadas las láminas del aluminosilicato y evitan su colapso. Con el fin de evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre las características estructurales de los materiales conformados se estudiaron dos temperaturas de calcinación (400 °C y 500 °C) durante 2 h. Además, algunas muestras se calcinaron durante 4 h, para apreciar el efecto del tiempo de calcinación. El seguimiento de dicho tratamiento se realizó mediante difracción de rayos X en polvo. Los materiales extruidos pilarizados, se denominarán a partir de ahora como extruidos Al/Fe-PILC.

#### *Caracterización granulométrica de los extruidos Al/Fe-PILC*

Para determinar cuantitativamente la distribución de tamaños de partícula inicial ( $\Phi$ ) de los extruidos Al/Fe-PILC preparados, se realizó un análisis granulométrico por tamizado. Para ello, se emplearon tamices normalizados y numerados de acuerdo a la norma NTC 1522<sup>139</sup>, de malla números 8 ( $\Phi = 2,36$  mm), 10 ( $\Phi = 2,00$  mm), 16 ( $\Phi = 1,18$  mm), 20 ( $\Phi = 0,850$  mm), 40 ( $\Phi = 0,425$  mm) y 60 ( $\Phi = 0,250$  mm).

<sup>139</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Suelos. Ensayo para determinar la granulometría por tamizado. Bogotá D.C: NTC 1522 Vigente, 2008.

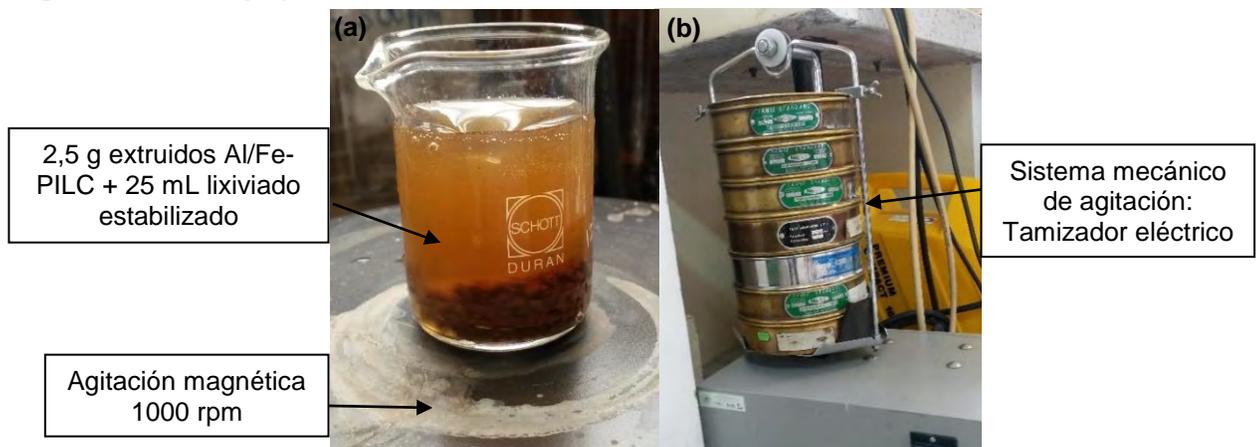
mm), dispuestos en orden decreciente. 5,0 g de cada material se depositaron sobre el tamiz superior y se agitó la serie de tamices por medio de un sistema mecánico (Figura 9b) durante 15 minutos. Terminado este tiempo, se registró el peso del material retenido en cada tamiz.

Para determinar la composición óptima del precursor de extrusión, así como las mejores condiciones de tratamiento térmico en el proceso de conformado, se procedió a evaluar las propiedades mecánicas y la estabilidad química de los extruidos Al/Fe-PILC.

**3.3.1 Evaluación de la resistencia mecánica de los extruidos Al/Fe-PILC.** Para medir la resistencia al desgaste en el medio de reacción de los extruidos Al/Fe-PILC, se realizó una prueba de atrición combinada, de la siguiente manera:

Se pesaron 2,5 g de cada muestra y se depositaron en un beaker, el cual contenía 25 mL de lixiviado estabilizado. Se sometió el sistema a agitación magnética fuerte (1000 rpm) durante 1 h (Figura 9a). Seguidamente se filtró la suspensión; el sólido se secó a 60 °C y posteriormente se llevó hasta 110 °C por 2 h. Al material resultante se realizó análisis granulométrico por tamizado, empleando la misma serie de tamices y metodología descrita anteriormente<sup>140</sup> (Figura 9b). Se registró el peso del material retenido en cada tamiz, en donde las fracciones finas retenidas en los tamices número 20, 40 y  $\leq 60$  correspondieron a las pérdidas del material por atrición.

**Figura 9. Montaje prueba de atrición combinada**



Fuente: esta investigación

<sup>140</sup> *Ibíd.*, p. 54.

**3.3.2 Evaluación de estabilidad química de los extruidos Al/Fe-PILC.** Para analizar la estabilidad química de los materiales extruidos se realizaron los siguientes análisis:

*a) Evaluación de lixiviación del hierro de los extruidos Al/Fe-PILC*

La estabilidad del metal activo en el adsorbente se determinó midiendo la concentración de hierro disuelto en la solución (lixiviación de Fe del adsorbente) una vez finalizada la prueba de atrición combinada. El filtrado de seis soluciones se analizó mediante EAA; para ello, en una cabina de extracción de gases se realizó la digestión ácida empleando ácido nítrico y ácido perclórico. Se tomaron 10 mL de muestra y se agregó 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (65 % v/v, JT Baker) se colocó la muestra a 30 °C en baño maría para evaporación parcial hasta aproximadamente un 70 % del volumen inicial y se dejó enfriar; posteriormente se agregó 1,0 mL de HClO<sub>4</sub> (70 % v/v, J.T Baker) y se sometió nuevamente a calentamiento en baño maría, se dejó enfriar la solución y se aforó a 25 mL con agua tipo II. Finalmente se determinó concentración de hierro disuelto en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380, de la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño.

*b) Ensayos de adsorción de materia orgánica en los extruidos Al/Fe-PILC*

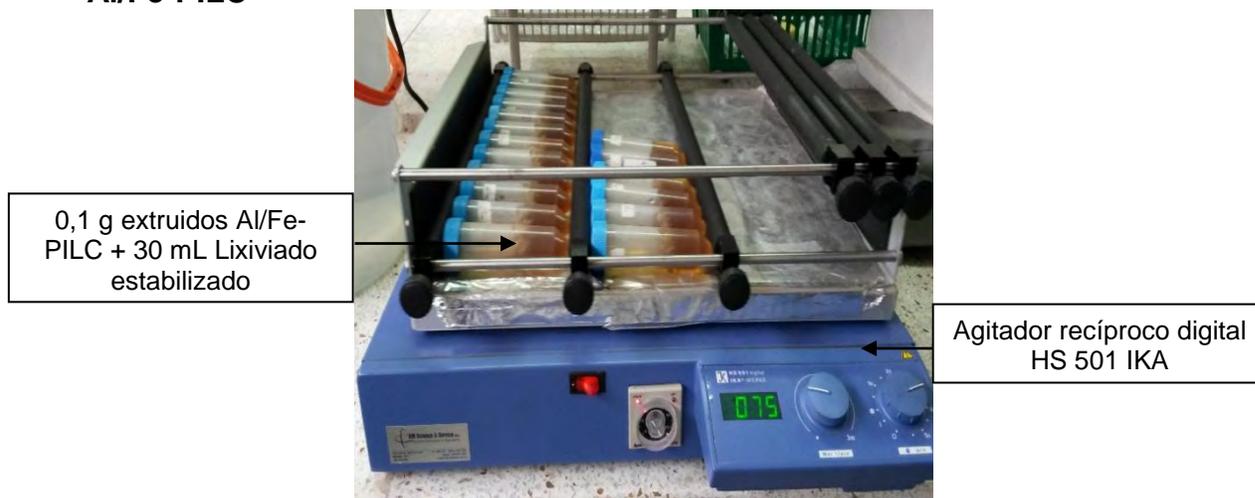
Con el fin de determinar la capacidad de adsorción de los distintos materiales extruidos se realizaron ensayos de adsorción de materia orgánica a cada muestra por triplicado. Para ello se pesaron 0,1 g de cada muestra en un tubo de ensayo y se agregaron 30 mL de lixiviado estabilizado, se tapó herméticamente cada tubo y se sometió a agitación mecánica constante durante 8 horas en un agitador recíproco digital HS 501 IKA (Figura 10) del laboratorio de análisis de suelos e insumos agrícolas de la Universidad de Nariño. Transcurrido este tiempo se dejó el sistema en reposo durante 16 horas. Finalmente se determinó indirectamente la cantidad de materia orgánica retenida en el adsorbente por diferencia con la DQO inicial del lixiviado estabilizado.

“Para poder llevar a cabo un seguimiento analíticamente confiable de la carga orgánica adsorbida en los materiales extruidos, fue necesario validar el método para la determinación de la DQO. La validación de ésta metodología se hizo de conformidad con lo establecido en el Standard Methods AWWA APHA<sup>141</sup>. La determinación de la DQO fue validada de acuerdo al método colorimétrico de reflujo cerrado (5220D), apropiadamente adaptado para su operación en intervalo de altas concentraciones (100-1000 mg O<sub>2</sub>/L) midiendo a longitud de onda  $\lambda = 600$  nm, debido a las características del lixiviado estabilizado. La información detallada se presenta en el Anexo A.

---

<sup>141</sup> APHA, AWWA, WPCF. 5220D. Óp. cit., p. 46,47,55.

**Figura 10. Montaje ensayos de adsorción de materia orgánica en extruidos Al/Fe-PILC**



Fuente: esta investigación

**3.3.3 Preparación de extruidos Al/Fe-PILC finales (AExtr-Al/Fe-PILC).** Los materiales extruidos que presentaron los mejores resultados en términos de estabilidad mecánica y química, fueron aquellos que se prepararon a partir de un precursor de extrusión de composición 43:19:38 calcinados a 500 °C/4 h, lo cual se discutirá en detalle más adelante. A partir de esta relación óptima se procedió a conformar 1,0 Kg de adsorbente en forma de cilindros compactos. El procedimiento de preparación se esquematiza en detalle en la Figura 11.

**Figura 11. Procedimiento de conformado del adsorbente extruido final AExtr-Al/Fe-PILC**



Fuente: esta investigación

Se obtuvieron extruidos con diámetro de 1,6 mm y longitud aproximada de 3 mm (Figura 12), los cuales se calcinaron a 500 °C durante 4 h bajo dos etapas de

calentamiento, primero, desde temperatura ambiente hasta 110 °C, a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y segundo desde 110 °C hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El material final obtenido: Adsorbente Extruido de Arcilla Pilarizada con Aluminio/Hierro se denotará a partir de ahora como **AExtr-Al/Fe-PILC**

**Figura 12. Adsorbente extruido final AExtr-Al/Fe-PILC (43:19:38 /500 °C - 4 h)**



Fuente: esta investigación

### **3.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Para la caracterización del material de partida y el adsorbente funcionalizado AExtr-Al/Fe-PILC se emplearon las siguientes técnicas:

**3.4.1 Análisis químico elemental mediante EAA.** Este análisis permitió cuantificar contenidos de Si, Al y Fe constituyentes de la arcilla de partida BVC, además de hacer un seguimiento al contenido de metal activo (Fe) fijado en la matriz sólida, tanto del catalizador en polvo como del AExtr-Al/Fe-PILC.

Para el análisis por EAA de los materiales se efectuó una previa digestión ácida de las muestras. Para esto se pesaron 0,05 g de muestra seca y tamizada a malla 60 en un frasco plástico, posteriormente se adicionaron 5,0 mL de una mezcla HF (40 % v/v) (99 %, Panreac): HNO<sub>3</sub> (65 % v/v, JT Baker) en una relación volumétrica 4:1, cerciorándose de que los ácidos hicieran contacto con la totalidad de la muestra. Se tapó el frasco y se dejó reaccionar durante 12 h. La muestra fue entonces puesta en baño maría a 30 °C durante 30 minutos y se dejó enfriar. Luego, se agregaron 50 mL de una solución saturada en H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> conteniendo 2,00 g/L de CsCl. Se tapó el frasco y se agitó durante 1 h por intervalos de 10 a 15 minutos. Finalmente, se adicionaron 45 mL de agua tipo II. La concentración de metales se midió en un espectrómetro Perkin Elmer 2380, de la sección de

laboratorios especializados en la Universidad de Nariño. Las rectas de calibración para cada elemento y las condiciones de análisis se muestran en el Anexo B.

**3.4.2 Difracción de rayos X en polvo (DRX-P).** El análisis por DRX de los sólidos se realizó con el fin de hacer un seguimiento estructural al material de partida durante la intercalación/pilarización y el conformado. Se obtuvieron los patrones DRX-P del material de partida y los sólidos modificados con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, operando a 40 kV y 30 mA con una velocidad de barrido de  $2,29^\circ 2\theta/\text{min}$ , empleando radiación incidente  $\text{CuK}\alpha$  filtrada ( $\lambda=0,15416$  nm). Los sólidos modificados se midieron en el rango de medición de  $2,0$  a  $15^\circ 2\theta$ ; excepto el material BVC para el cual el rango de medida fue de  $2,0$  a  $30^\circ 2\theta$ . Estos análisis se contrataron en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

**3.4.3 Análisis de área superficial BET (SBET).** Las propiedades texturales de los materiales se determinaron a partir de la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-198^\circ\text{C}$  en un amplio rango de presiones relativas ( $p/p^\circ$ ) desde  $1 \times 10^{-4}$  hasta  $1,0$ ), obtenidas en un analizador Micromeritics 3-Flex sobre muestras de  $100 - 200$  mg previamente desgasificadas a  $300^\circ\text{C}$  durante  $12$  h. Las superficies específicas se calcularon empleando el método BET haciendo uso del modelo de KEI ROUKEROL, las superficies externas y los volúmenes de microporos mediante el método de la curva *t-plot*, teniendo en cuenta la ecuación de espesor estadístico propuesto por Harkins & Jura tomando un total de  $9$  puntos repartidos equidistantemente entre un rango de espesor entre  $4,5 \text{ \AA}$  y  $5,5 \text{ \AA}$ . El volumen total de otros a partir del nitrógeno adsorbido a la mayor presión relativa de análisis en cada caso ( $\geq 0,95$ ). La distribución de microporos de algunos materiales seleccionados se determinó a partir de la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-198^\circ\text{C}$  bajo una dosificación de gas a fisisorbido de  $0,04530$  mmol/g desde  $p/p^\circ = 1 \times 10^{-7}$  hasta  $p/p^\circ = 0,1$ , previa desgasificación a las condiciones antes citadas. La distribución empleando el modelo de adsorción y distribución de tamaño de poro de Horvath-Kawazoe; éstos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Ciencia de Superficies del GIMFC de la Universidad de Nariño (LCS).

Las muestras provenientes del tratamiento adsorción/regeneración catalítica fueron previamente secadas a  $60^\circ\text{C}$  durante  $24$  horas y posteriormente se analizaron bajo las mismas condiciones experimentales enunciada anteriormente.

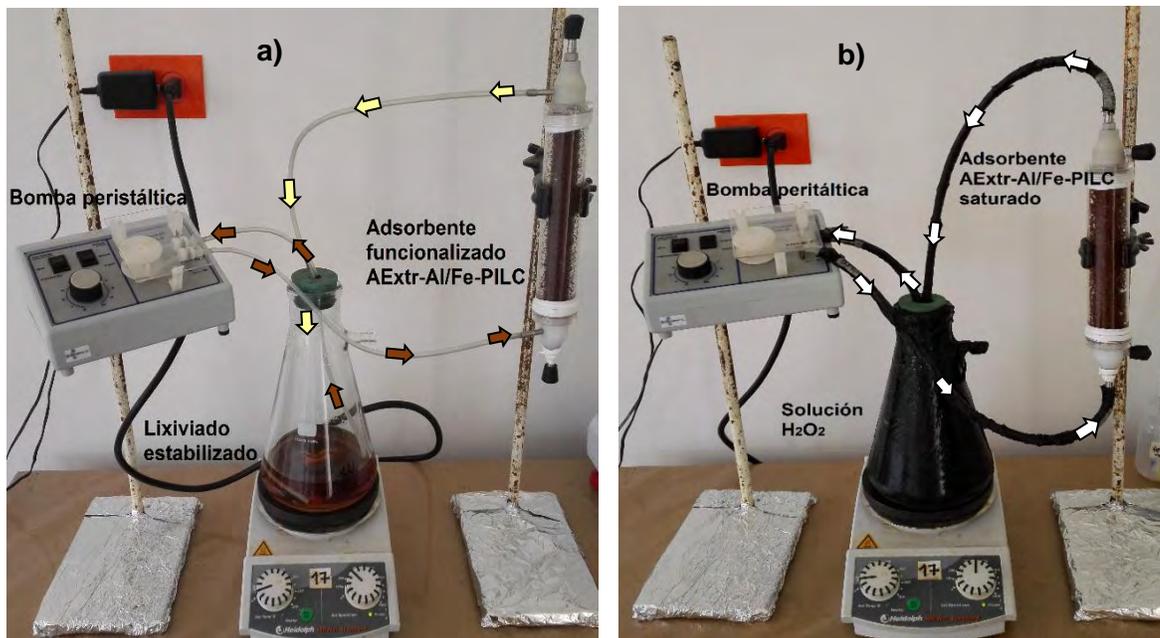
**3.4.4 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS).** Los espectros infrarrojos (IR) de la arcilla natural, el material modificado por intercalación y el adsorbente extruido antes y después del reuso se analizaron en un equipo IR TRACER-100 Shimadzu. Para ello,  $1,50$  mg de la muestra secada a  $60^\circ\text{C}$  se

mezclaron con 100,0 mg de KBr (totalmente seco a 110 °C por 1 h). Esta mezcla en polvo se analizó por espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de fourier (DRIFTS) en un rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Catálisis del GIMFC de la Universidad de Nariño (LC).

### 3.5 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO Terciario DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL AEXTR-AL/FE-PILC EN RECIRCULACIÓN- RÉGIMEN BATCH.

El tratamiento terciario de adsorción/regeneración catalítica PCFH tuvo como objetivo la remoción de materia orgánica refractaria de un lixiviado estabilizado no eliminada durante el tratamiento microbiológico y fisicoquímico convencional. Este proceso se llevó a cabo a escala de laboratorio, empleando el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC y el lixiviado estabilizado, en un montaje en régimen batch como se esquematiza en la Figura 13.

**Figura 13. Montaje batch empleado para la adsorción/regeneración catalítica PCFH en el tratamiento de un lixiviado estabilizado, indicando el sentido de recirculación. (a) Adsorción, (b) Regeneración PCFH**



Fuente: esta investigación

El proceso se desarrolló en dos etapas: (i) saturación del adsorbente con los sustratos presentes mediante recirculación del lixiviado (Figura 13a) y (ii) evaluación de la regeneración del adsorbente mediante oxidación catalítica PCFH (Figura 13b).

**3.5.1 Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con el lixiviado estabilizado en recirculación- régimen batch.** Con el fin de realizar la adsorción de los contaminantes presentes en el lixiviado estabilizado sobre el adsorbente funcionalizado, se empaquetó la columna (2,5 x 10 cm, columna tipo I) con 50,0 g de adsorbente conformado AExtr-Al/Fe-PILC. En un erlenmeyer de 1,0 L se depositaron 500 mL de lixiviado estabilizado los cuales bajo agitación constante (500 rpm) se hicieron recircular sobre la columna en sentido ascendente con la ayuda de una bomba peristáltica a un flujo constante (7,5 mL/min, 15 mL/min y 30 mL/min) (Figura 13a). Este procedimiento se realizó hasta que se verificó la saturación del adsorbente, para lo cual, se realizó un seguimiento constante a DQO disuelta en la fase acuosa en función del tiempo de tratamiento hasta 72 h. Una vez la concentración de materia orgánica fue constante se alcanzó la saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC. Además, en esta etapa se evaluó el efecto del flujo de recirculación de lixiviado (7,5 mL/min, 15 mL/min y 30 mL/min) sobre el tiempo y la eficiencia de adsorción. El flujo óptimo y el tiempo de saturación obtenidos se utilizaron en el resto de ensayos posteriores.

**3.5.2 Evaluación de la regeneración catalítica PCFH del adsorbente extruido AExtr-Al/Fe-PILC en régimen batch.** Para el tratamiento de los contaminantes provenientes lixiviados se requiere un agente oxidante muy fuerte y de baja selectividad, debido a que al hablar de eliminación de materia orgánica refractaria nos encontramos con una gran variedad de compuestos orgánicos, los cuales como ya se ha mencionado son muy difíciles de oxidar por su elevada estabilidad. En este sentido, la aplicación del proceso PCFH en la regeneración del adsorbente resulta muy atractiva, teniendo en cuenta que el radical hidroxilo se caracteriza por una elevada reactividad y baja selectividad de ataque sobre un amplio espectro de moléculas orgánicas.

La evaluación de la regeneración catalítica del adsorbente se realizó ejecutando un diseño experimental multifactorial  $3^2$ , en donde los factores evaluados fueron: dosis de peróxido de hidrógeno ( $[H_2O_2]_0$ ) y flujo de oxidación catalítica PCFH (flujo  $H_2O_2$ ), en tres niveles experimentales cada uno. Los niveles de dosis de peróxido de hidrógeno fueron 50 %, 100 % y 150 % de la cantidad estequiométrica teórica del peróxido de hidrógeno necesario para la mineralización completa de la materia orgánica que resultó retenida en el adsorbente saturado (1,97 mg  $DQO_{ret}/g$  AExtr-Al/Fe-PILC), calculada de acuerdo a lo reportado por Deng *et al.*<sup>142</sup>. Los niveles del

---

<sup>142</sup> DENG, *et al.* Op. cit., p.19,22,38,43,60.

flujo de recirculación del agente oxidante fueron 160 mL/min, 230 mL/min y 300 mL/min basados en reportes bibliográficos<sup>143</sup>. Las variables respuesta del diseño experimental fueron: concentración de peróxido de hidrógeno remanente ( $[H_2O_2]_{rem}$ ) en la fase fluida y carbono orgánico oxidable retenido ( $COO_{Ret}$ ) no removido durante la regeneración (Tabla 6); pretendiendo encontrar una relación en la cual las dos respuestas se minimicen en el proceso. Es importante aclarar que no fue posible realizar el seguimiento de DQO en la fase fluida, ya que las concentraciones obtenidas se encontraban muy por debajo del límite de detección del método.

El diseño experimental fue desarrollado en un solo bloque de 9 experimentos, en orden previamente aleatorizado con el fin de evitar sesgos. Los resultados de los experimentos se analizaron empleando el paquete estadístico Statgraphics® Centurion XVI.

**Tabla 6. Condiciones de análisis diseño experimental para la optimización simultánea de la dosis y caudal de  $H_2O_2$**

Factor	Nivel bajo (-1)	Nivel medio (0)	Nivel Alto (+1)	Variables respuesta	Meta
Dosis $[H_2O_2]_0$ (%)	50 <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup>	150 <sup>c</sup>	$[H_2O_2]_{rem}$ (mg/L)	Minimizar
Flujo $H_2O_2$ (mL/min)	160	230	300	$COO_{Ret}$ (mg $C_{ret}$ /g AExtr-Al/Fe-PILC)	Minimizar

(a) Equivalente a 209 mg/L de  $H_2O_2$

(b) Equivalente a 418 mg/L de  $H_2O_2$

(c) Equivalente a 627 mg/L de  $H_2O_2$

Fuente: esta investigación

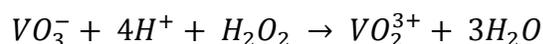
La columna de adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC saturado se sometió a oxidación PCFH alimentando un flujo constante de peróxido de hidrógeno en sentido ascendente y en recirculación usando el montaje que se indica en la Figura 13b. En un erlenmeyer de 1,0 L se colocó la solución de 500 mL de peróxido de hidrógeno en la concentración deseada. El tiempo cero de regeneración se tomó cuando el peróxido de hidrógeno empezó a ascender por la columna y a partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras de 5,0 mL de solución a lo largo de 6 horas de reacción. En esta etapa se siguió por triplicado la concentración de peróxido de hidrógeno remanente como parámetro de respuesta, determinada mediante el método explicado más abajo. Una vez se terminó cada ensayo se

<sup>143</sup> HULING, *et al.* Op. cit., p. 39,44,60.

pesó 1,0 g del adsorbente, se secó a 40 °C y se realizó el análisis de carbono orgánico oxidable.

Los parámetros de respuesta que se emplearon para analizar las muestras tomadas en los ensayos de regeneración catalítica fueron los siguientes:

**3.5.2.1 Seguimiento a la concentración de peróxido de hidrógeno remanente ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub>) en la fase fluida.** La determinación de concentración de peróxido de hidrógeno remanente en la fase fluida se hizo por triplicado sobre alícuotas de 1,0 mL de muestras recolectadas durante la regeneración catalítica, mediante espectrofotometría usando el método del metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), el cual se basa en la formación de un complejo color rojo-anaranjado que se obtiene de la reacción del metavanadato con el peróxido de hidrógeno en medio ácido, según la siguiente reacción estequiométrica:



La solución de metavanadato se preparó de la siguiente forma: primero se pesaron 11,7 g de metavanadato de amonio y se mezclaron con 55,6 mL de ácido sulfúrico concentrado y se aforó cuidadosamente con agua tipo II hasta 1,0 L.

El procedimiento que se siguió para la determinación de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub> fue el siguiente:

- Se midió un volumen de 1,0 mL de muestra
- Se agregaron 2,0 mL de la disolución de metavanadato de amonio y se aforó con agua tipo II hasta 10,0 mL
- Después de agitar la mezcla se leyó la muestra a 453 nm<sup>144</sup> en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300

La recta de calibración respectiva (Anexo C) fue preparada a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un intervalo de concentraciones entre 10-1000 mg/L.

**3.5.2.2 Seguimiento a la concentración de carbono orgánico oxidable retenida (COORet).** La determinación de la materia orgánica presente aun en el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC después del proceso de oxidación catalítica se realizó empleando el método colorimétrico de Walkley Black, tomado del manual de métodos analíticos del laboratorio de Análisis de suelos e Insumos Agrícolas, de la Universidad de Nariño.

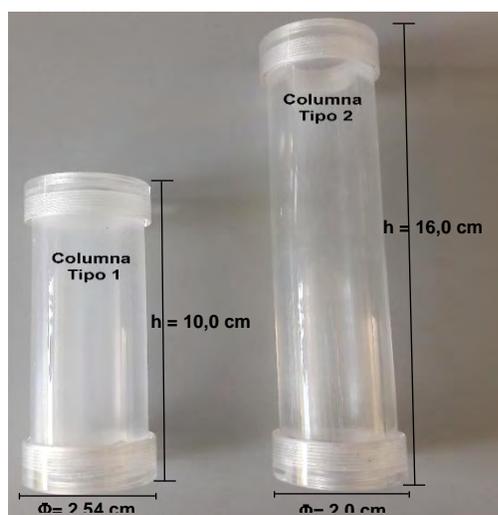
---

<sup>144</sup> NOGUEIRA, R. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadato. En: Talanta 2005. vol. 66. p. 86–91.

Todas las muestras resultantes del proceso de adsorción/regeneración catalítica, fueron retiradas de la columna y se secaron a 40 °C. Una vez secas se maceraron y tamizaron a malla N° 60 ( $\Phi \leq 0,250$  mm). Se pesó 1,0 g de la muestra y se trasvasó a un erlenmeyer de 125 mL en donde se agregaron 5,0 mL de  $K_2Cr_2O_7$  (2 N), teniendo cuidado de que la muestra quede impregnada del reactivo. A continuación, se agregaron 10,0 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se agitó suavemente durante 30 segundos. Se dejó la mezcla en reposo durante 30 minutos; luego se añadieron 10,0 mL de agua tipo II, se dejó en reposo hasta alcanzar temperatura ambiente y se trasvasó todo el contenido a un balón y se aforó a 50,0 mL. Se dejó decantar durante 24 h y finalmente se leyó la absorbancia a 585 nm en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300, longitud de onda a la cual absorbe el ácido crómico reducido, el cual es proporcional a la materia orgánica que reacciona. La recta de calibración fue preparada a partir de patrones de glucosa entre 25 y 300 mg/L de carbono y se muestra en el Anexo D.

**3.5.3 Efecto de la configuración geométrica de la columna sobre la eficacia del proceso (relación de esbeltez) en régimen batch.** Para determinar el efecto de la configuración geométrica de la columna sobre la eficiencia de retención de materia orgánica en el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC y el tiempo de saturación del mismo, se evaluaron dos relaciones de esbeltez en el proceso secuencial de adsorción/regeneración catalítica PCFH en régimen batch y en recirculación. Los dos tipos de columnas empleadas se muestran en la Figura 14, las cuales presentan las siguientes especificaciones: *i)* Columna Tipo 1:  $\Phi = 2,54$  cm y  $h = 10,0$  cm; *ii)* columna Tipo 2:  $\Phi = 2,0$  y  $h = 16,0$  cm, manteniendo constante el volumen efectivo de las dos columnas en 50,0 mL.

**Figura 14. Dimensiones de las columnas de adsorción**



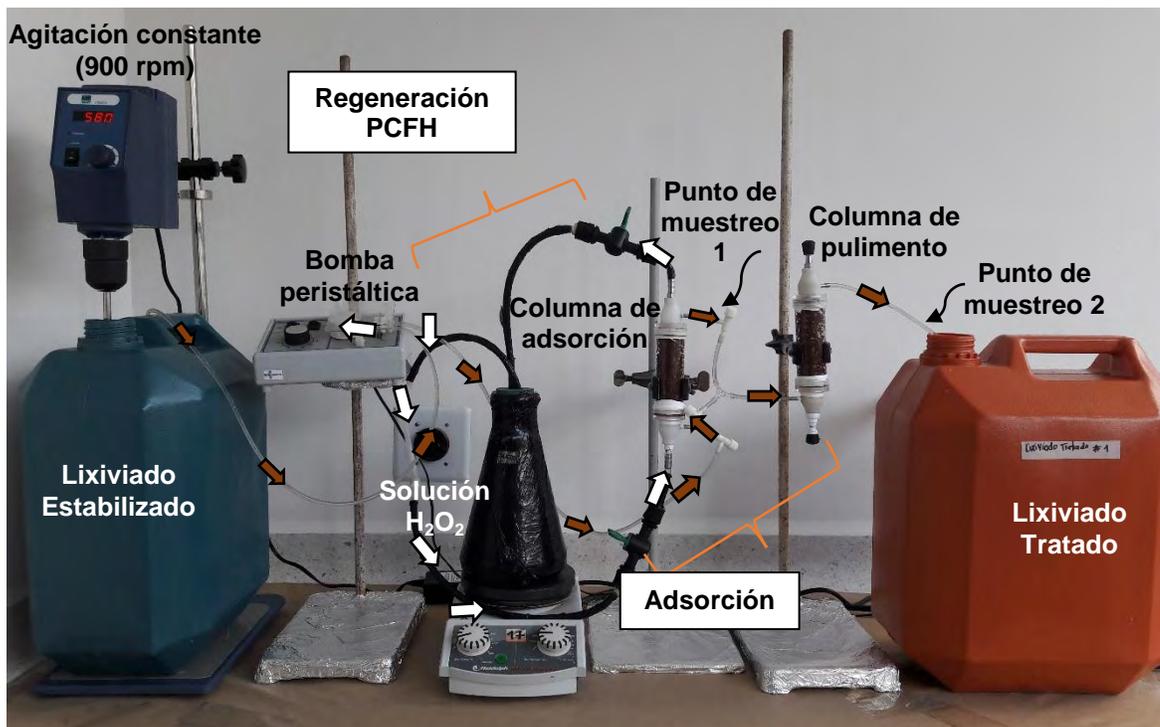
Fuente: esta investigación

Dichos experimentos se realizaron empleando las mejores condiciones encontradas para el proceso de adsorción y oxidación PCFH en régimen batch (recirculación).

### 3.6 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN CONTINUO

Bajo las mejores condiciones determinadas en régimen batch durante el proceso de adsorción/regeneración catalítica PCFH en el tratamiento terciario de un lixiviado de relleno sanitario estabilizado sobre el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, se procedió a evaluar la eficiencia global de la estrategia de tratamiento terciario en un sistema de flujo continuo empleando un montaje construido como se indica en la Figura 15.

**Figura 15. Montaje empleado para la adsorción/regeneración catalítica PCFH en régimen continuo, en el tratamiento terciario secuencial de lixiviado**



**estabilizado**

- ➔ Dirección en que se lleva a cabo la adsorción (flujo continuo)
- ➞ Dirección de la oxidación catalítica (recirculación)

Fuente: esta investigación

Para la ejecución de este experimento, fue necesario realizar un nuevo muestreo de lixiviado estabilizado, ya que, al tratarse de un sistema continuo, el volumen requerido aumentó. Por lo tanto, se muestreó un volumen de 250 L de lixiviado estabilizado, proveniente de la planta de tratamiento del relleno sanitario de la ciudad de Pasto, de la tubería que dirige el líquido a su descarga final. El lixiviado se almacenó en recipientes de 20 L y fue empleado inmediatamente. Este lixiviado presentó una DQO de 379 mg O<sub>2</sub>/L y pH de 8,24.

Con el fin de estimar la estabilidad del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC frente al reuso se corrieron 3 ciclos consecutivos de tratamiento secuencial adsorción/regeneración catalítica PCFH en el sistema continuo (Figura 15). Se realizó un ensayo preliminar de adsorción para determinar el tiempo mínimo de saturación del adsorbente con el nuevo lixiviado estabilizado. Para ello se inició el flujo de lixiviado estabilizado a través de la columna de adsorción (columna con adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC) a un flujo constante de 30 mL/min; el cual posteriormente pasó hacia la columna de pulimento (columna con adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC), justo antes del reservorio del lixiviado tratado. Para verificar la saturación de la columna de adsorción, se realizó un seguimiento constante a la DQO del efluente en el punto de muestreo 1. Este procedimiento se realizó durante 72 h, tiempo óptimo de saturación determinado en los ensayos en régimen batch.

Se determinó experimentalmente que el tiempo de saturación de la columna adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en régimen continuo se alcanzó a las 6 h de tratamiento. Una vez saturada la columna de adsorción, se puso en operación la regeneración de la columna mediante la alimentación de 500 mL de peróxido de hidrógeno a flujo constante de 160 mL/min y en recirculación. El tiempo cero de la regeneración se tomó cuando el peróxido de hidrógeno empezó a ascender por la columna de adsorción y a partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras de 5,0 mL de solución a lo largo de 6 h de reacción, con el fin de hacer seguimiento a la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente. Finalizada la regeneración, se puso en operación la adsorción de la columna regenerada dando inicio un nuevo ciclo de adsorción/regeneración PCFH.

Al finalizar los 3 ciclos consecutivos, se determinaron las propiedades texturales de AExtr-Al/Fe-PILC mediante análisis textural y espectroscopía IR para evaluar posible pérdida de porosidad o superficie del adsorbente con el reuso. Además, para estimar la estabilidad del adsorbente frente a la lixiviación química del metal activo se analizó por espectroscopía de absorción atómica la concentración de Fe en las soluciones finales muestreadas en las etapas de adsorción y regeneración catalítica PCFH.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 ESTUDIO DEL CONFORMADO DEL ADSORBENTE FUNCIONALIZADO: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL PRECURSOR DE EXTRUSIÓN Y CONDICIONES DE TRATAMIENTO TÉRMICO

Antes de fabricar los extruidos finales del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, se llevaron a cabo algunos experimentos de preparación. Para ello se elaboraron extruidos Al/Fe-PILC, a partir de precursores de extrusión con diferentes composiciones de fase activa/aglomerante, manteniendo constante la cantidad lubricante (agua) requerido para la extrusión adecuada; dado a que el contenido de agua influye notablemente tanto en la reología de la pasta como en las características del producto final<sup>145</sup>.

Los reportes de Mohino *et al.*<sup>146</sup>, indican que la selección de un aglomerante correcto para emplear en un precursor de extrusión, debe tener en cuenta aspectos como: (i) compatibilidad con el sistema de partículas, (ii) fuerza intrínseca y alto nivel de resistencia que requiere el producto final; (iii) requerimientos de humedad del producto final; (iv) contaminación del producto (es necesario preservar tanto como sea posible las propiedades originales del material modificado) y (v) disponibilidad y el coste del aglomerante. Así, el aglomerante seleccionado como aditivo inorgánico para la preparación de los precursores de extrusión fue la BVC, es decir el mismo material de partida empleado en la preparación de la Al/Fe-PILC, garantizando una mayor compatibilidad entre catalizador y aglomerante.

En el estudio de las propiedades mecánicas de catalizadores conformados tipo Al/Fe-PILC<sup>147</sup>, desarrollado paralelo a ésta investigación, se evaluó la plasticidad de la BVC mediante la determinación de los límites de Atterberg, siguiendo la norma D-4318 de la ASTM<sup>148</sup>. El ensayo consistió en agregar agua al aglomerante (BVC) y se dejó secar progresivamente pasando del estado líquido al plástico y finalmente al sólido. Los límites de consistencia para BVC se muestran en la Tabla 7.

---

<sup>145</sup> FORZATTI, *et al.* Óp. cit., p. 33,66.

<sup>146</sup> MOHINO, *et al.* Óp. cit., p. 33,41,52,66,41,52,66.

<sup>147</sup> PUSAPAZ, Óp. cit., p. 35,66.

<sup>148</sup> AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for liquid limit, plastic limit and plasticity index of soils ASTM D-4318. En: ASTM International. 2005. p. 1-8.

**Tabla 7. Límites de consistencia de BVC**

<b>Límite Líquido (LL) (%)</b>	<b>Límite Plástico (LP) (%)</b>	<b>Índice de Plasticidad (IP) (%)</b>	<b>Límite Contracción (LC) (%)</b>
147	36	111	8

Fuente: PUSAPAZ N. Op. cit., p. 35,66.

El LL indica el contenido de humedad por encima del cual la mezcla BVC-agua pasa a un estado líquido, mientras que el LP es el contenido de humedad por encima del cual la mezcla BVC-agua pasa a un estado plástico. Lo anterior implica que el porcentaje de humedad apropiado para lograr una buena extrusión con la BVC debe ser superior al LP e inferior al LL. En la presente investigación se determinó experimentalmente que dicho porcentaje de humedad fue del 38 %, cantidad de agua que brindó plasticidad a las mezclas (fase activa/aglomerante) y que permitió la conformación de las pastas cerámicas mediante un proceso de extrusión eficaz.

La diferencia entre el LL y el LP define un intervalo de humedad dentro del cual el material se mantiene plástico; éste intervalo se conoce como índice de plasticidad (IP) y es muy amplio para la BVC (Tabla 7), principalmente como consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de dilatación. El alto valor de IP indica que la BVC posee propiedades que proporcionan cohesión y plasticidad, por lo tanto, su uso como agente aglomerante en el precursor de extrusión facilitó el moldeo y brindó resistencia para conservar la forma del material extruido. El índice de contracción (IC), es el contenido de humedad por debajo del cual no se produce reducción adicional de volumen de un material; la BVC presenta un bajo IC (Tabla 7), lo cual fue favorable en el proceso de extrusión, puesto que ello disminuyó los efectos por contracción (formación de grietas) asociados al secado y tratamiento térmico (400 °C - 500 °C) del material, para evitar así la disminución de su estabilidad mecánica.

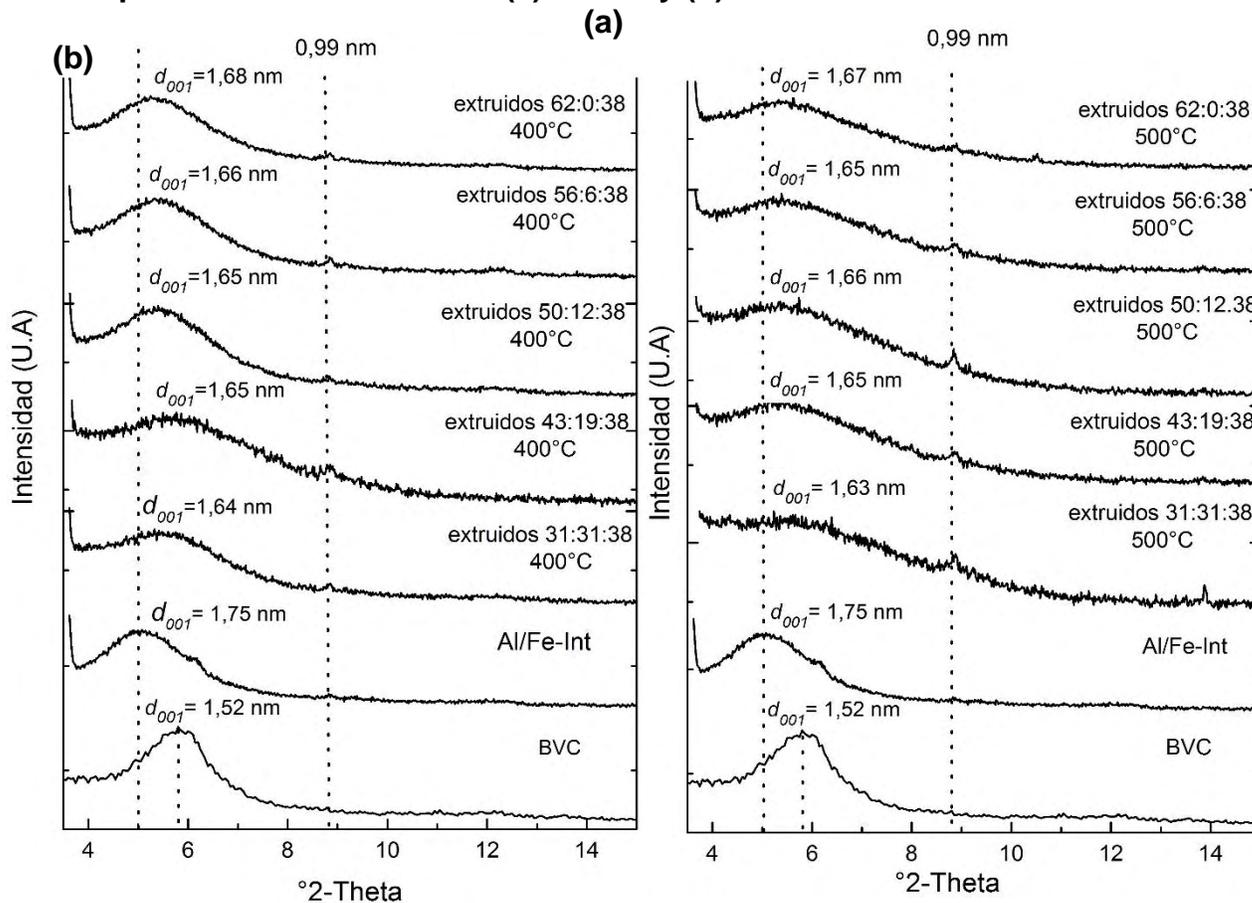
En general, las mezclas precursoras de extrusión formadas por arcilla intercalada con aluminio/hierro, bentonita natural proveniente del Valle del Cauca en su forma cálcica y agua se pueden describir de manera cualitativa como plásticas. Es importante mencionar que, en la arcilla intercalada, los cationes de compensación han sido remplazados en su mayoría por polihidroxidaciones multimetálicos y estos no asocian agua de hidratación; por tanto, este componente imparte muy baja plasticidad a la mezcla, siendo el agente aglomerante y el agua los que aportan mayor plasticidad al precursor de extrusión<sup>149</sup>. Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis granulométrico de 14 muestras de extruidos, se

<sup>149</sup> SANABRIA, *et al.* Óp. cit., p. 42,67.

determinó que el tamaño de partícula que abarcó más del 95 % del peso total de las muestras se retuvo entre los tamices número 10 y 16. Por lo tanto, el diámetro ( $\Phi$ ) de partícula  $dp$  de los extruidos Al/Fe-PILC se encontró predominantemente en un rango entre 1,18  $\mu\text{m}$  y 2,00  $\mu\text{m}$ .

**4.1.1 Estabilidad térmica de los extruidos Al/Fe-PILC.** Los patrones DRX-P de los extruidos Al/Fe-PILC calcinados a 400 °C y 500 °C durante 2 h se muestran en la Figura 16, contrastados contra los patrones correspondientes a material de partida BVC y al material intercalado en polvo Al/Fe-Int.

**Figura 16. Patrones DRX-P de los extruidos Al/Fe-PILC de diferentes composiciones calcinados a: (a) 400 °C y (b) 500 °C durante 2 h**



Fuente: esta investigación

En la Figura 16 Se observa claramente el desplazamiento del pico  $d_{001}$  de la arcilla natural BVC desde  $d_{001} = 1,52 \text{ nm}$  hasta valores superiores a 1,75 nm, típicos de

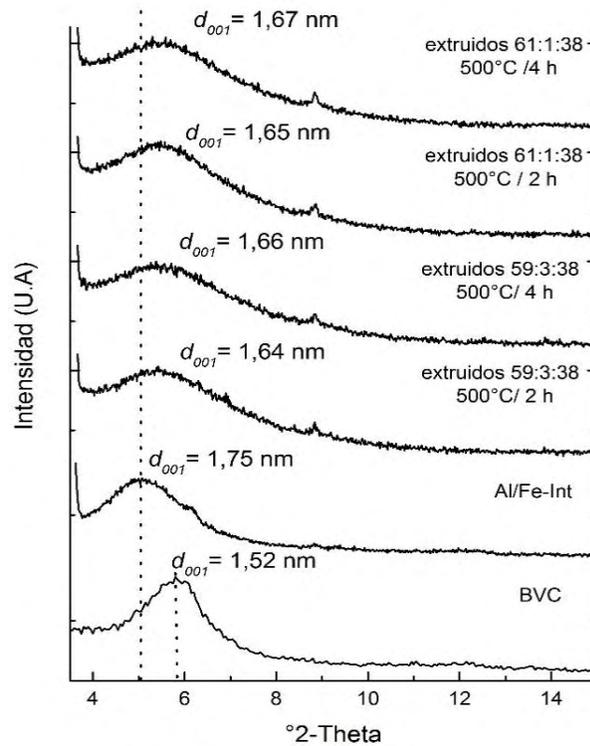
arcillas adecuadamente expandidas por intercalación/pilarización con policationes de tipo Keggin. Se puede apreciar que, tras el conformado de los materiales y el tratamiento térmico bajo las dos temperaturas (pilarización), se presentó una disminución en el espaciado basal (desde 1,75 nm hasta valores entre 1,63 nm - 1,68 nm) acompañado de mayor ancho de pico a altura media, con respecto al material intercalado Al/Fe-Int. Esto obedece naturalmente a la dilución de la Al/Fe-PILC con fracciones no expandidas de la arcilla natural (agente aglomerante), lo que se comprueba con una mayor disminución en los precursores de extrusión con menor proporción de Al/Fe-Int. Sin embargo, es importante notar que los materiales extruidos de todas maneras conservaron una distancia interlamina superior a la del material de partida, y por lo tanto esto evidencia que se logró estabilizar la fase activa en la interlámina de la arcilla con enlaces suficientemente fuertes, aun en presencia de la fase no intercalada.

En general, los materiales conformados sometidos a diferentes temperaturas de calcinación no presentaron una diferencia considerable entre sus espaciados basales (Figura 16). Sin embargo, si se observó un efecto de la temperatura incrementando en la mayoría de los casos el ancho del pico, es decir haciendo más amplia la distribución de espaciados basales. No obstante, los extruidos 43:19:38 fueron los materiales que exhibieron las señales más parecidas a las dos temperaturas de calcinación.

Se puede observar en casi todos los difractogramas de los materiales extruidos, un pico a  $8,85^\circ 2\theta$  ( $d_{001} = 0,99$  nm). La aparición de dicha señal en materiales modificados por pilarización revela una pequeña fracción de las láminas colapsada. Además, la intensidad de esta señal está relacionada con la cantidad de bentonita que se añade como aglomerante, en el proceso de conformación.

Por otro lado, en la Figura 17, se muestran los patrones DRX-P de los extruidos 59:3.38 y 61:1:38 calcinados por 2 o 4 h a  $500^\circ\text{C}$ : se evidencia que al incrementar el tiempo de calcinación se favorece ligeramente el desplazamiento de la señal  $d_{001}$  hacia menor ángulo de reflexión.

**Figura 17. Patrones DRX-P de los extruidos calcinados a 500 °C: efecto del tiempo de calcinación (2 h vs 4 h)**



Fuente: esta investigación

Los anteriores resultados indicaron que los materiales extruidos permanecieron estables frente al tratamiento térmico, conservando adecuadas propiedades estructurales; por lo tanto, se puede establecer que el rango de temperatura empleado para el proceso de pilarización fue adecuado.

#### **4.1.2 Análisis de estabilidad mecánica y química de los extruidos Al/Fe-PILC.**

Para seleccionar la composición óptima de la mezcla precursora de extrusión y establecer las mejores condiciones en el proceso de conformado del adsorbente funcionalizado, se evaluaron la resistencia mecánica y la estabilidad química de los extruidos Al/Fe-PILC. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 8.

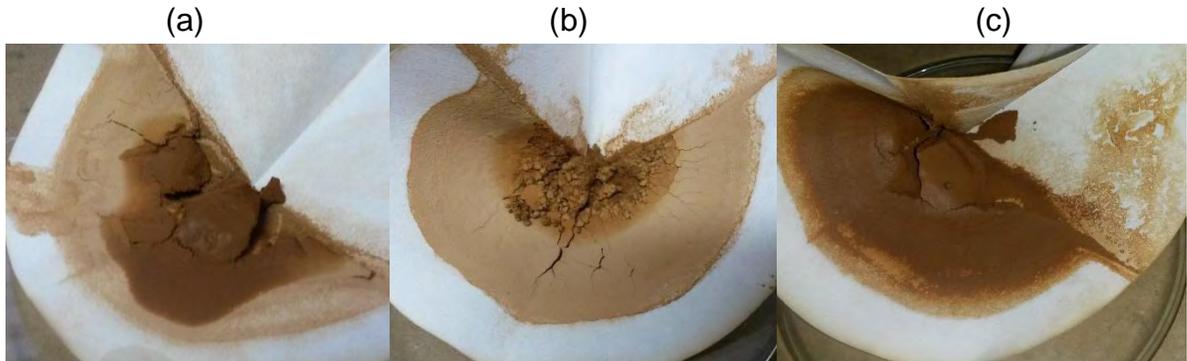
**Tabla 8. Estabilidad mecánica y química de extruidos Al/Fe-PILC**

Composición	Tratamiento térmico	Estabilidad mecánica <sup>(a)</sup>	Estabilidad química	
Relación Al/Fe-Int:BVC:Agua	T/t (°C/h)	ϕ sobre tamiz N° 16 (p/p%) <sup>(b)</sup>	[Fe]disuelto (mg/L)	Cantidad materia orgánica adsorbida (mg DQO/ g extruido)
<b>31:31:38</b>	<b>500/2</b>	<b>97</b>	<b>0,5</b>	<b>24</b>
*31:31:38	400/2	17	ND	ND
<b>43:19:38</b>	<b>500/2</b>	<b>96</b>	<b>0,3</b>	<b>21</b>
43:19:38	400/2	97	ND	41
<b>50:12:38</b>	<b>500/2</b>	<b>94</b>	<b>1,0</b>	<b>17</b>
*50:12:38	400/2	ND	ND	ND
56:6:38	500/2	90	0,7	0
*56:6:38	400/2	ND	ND	ND
59:3:38	500/2	84	ND	0
59:3:38	500/4	82	ND	35
61:1:38	500/2	87	ND	11
61:1:38	500/4	85	ND	0
62:0:38	500/2	86	0,7	18
*62:0:38	400/2	ND	1,0	ND

<sup>(a)</sup> Inmersión en lixiviado 1h/1000 rpm <sup>(b)</sup> serie de tamiz ASTM 16 ( $\Phi > 1,118$  mm); \* muestras descartadas en ensayos <sup>(a)</sup>; ND = No determinado; T/t= Temperatura/Tiempo  
Fuente: esta investigación

La resistencia mecánica de los materiales extruidos (14 muestras) se determinó en primera medida mediante pérdida de estabilidad por inmersión en lixiviado (matriz objeto de estudio) y agitación magnética (1000 rpm). Los extruidos Al/Fe-PILC preparados con la relación 50:12:38, 56:6:38 y 62:0:38 tratados térmicamente a 400 °C se destruyeron después de aproximadamente 30 minutos de permanecer en contacto con el lixiviado bajo agitación magnética (1000 rpm), quedando material totalmente pulverizado, como se puede observar en la Figura 18. Por lo tanto, estas tres muestras fueron descartadas al no presentar una buena resistencia bajo las condiciones de reacción en la aplicación objeto de estudio.

**Figura 18. Extruidos AlFe-PILC con diferente composición\* después de inmersión en lixiviado con agitación magnética (1000 rpm). (a) 50:12:38 (b) 56:6:38 (c) 62:0:38**



\*calcinados a 400 °C  
Fuente: esta investigación

Durante esta prueba, se pudo notar que los extruidos calcinados a 500 °C fueron más resistentes a la agitación, ya que fueron más fuertes y difíciles de fracturar con respecto a los calcinados a 400 °C. Además, los extruidos calcinados a 500 °C exhibieron mayor estabilidad en lixiviado, incluso después de dos meses de inmersión, por lo cual se puede concluir que la estabilidad mecánica de los materiales extruidos aumentó con el incremento de la temperatura de calcinación. Sin embargo, no todos los materiales extruidos calcinados a 400 °C se desintegraron al realizar ésta prueba, lo que conlleva a inferir que la estabilidad mecánica de los materiales no solo depende de la temperatura de tratamiento, sino que se ve igualmente influenciada por la proporción de aglomerante adicionado. Así, la baja cantidad de aglomerante empleada en la preparación de los extruidos que se muestran en la Figura 18, afectó de manera desfavorable la resistencia mecánica de estos materiales. Luego, las 11 muestras restantes, se sometieron a un ensayo de resistencia al desgaste o atrición, mediante agitación mecánica vigorosa en un tamizador eléctrico, en donde las fracciones finas correspondieron a las pérdidas de cada material por atrición.

En la Tabla 8, se puede observar que la mayoría de las muestras exhibieron un alto porcentaje del peso total de la muestra (82 - 97 %) sobre el tamiz malla N° 16 ( $\Phi \geq 1,18$  mm), lo cual indicó que éstas muestras presentaron elevada resistencia a la atrición, puesto que conservaron en alta proporción su distribución de tamaños de partícula inicial. Efecto contrario se observó al analizar la muestra 31:31:38 calcinada a 400 °C por 2 h, en donde sólo un 17 % del peso total de la muestra mantuvo su  $\Phi$  inicial, presentando baja resistencia al desgaste ocasionado por efecto del estrés mecánico en el tamizador eléctrico; las fracciones de polvo obtenidas después de la prueba se retuvieron en mayor porcentaje (43 %) sobre el tamiz malla N° 40, el cual tiene un  $\Phi$  de 0,425 mm. Aunque la

proporción de aglomerante añadido en ésta mezcla fue considerable (31 %), posiblemente la temperatura de calcinación (400 °C) una vez más jugó el papel más determinante en dichas características; entretanto, sus homólogos calcinados a 500 °C, tan sólo presentaron una desintegración mínima del material cercana al 3,0 %. La baja resistencia mecánica de la muestra 31:31:38 calcinada a 400 °C por 2 h, justifica descartarla como posible relación a emplear en la preparación de los extruidos finales. Por lo tanto, no hay duda de que la temperatura de tratamiento final a la que está expuesto el extruido es un parámetro que afecta en gran medida las propiedades mecánicas de los materiales.

Por su parte los resultados del análisis de estabilidad química mediante espectroscopía de absorción atómica de seis soluciones reservadas después del tratamiento de inmersión en lixiviado/agitación magnética mostraron bajas concentraciones de hierro disuelto (Tabla 8), lo cual demostró que los materiales extruidos en general presentaron alta estabilidad frente a la lixiviación del metal durante el proceso de inmersión en lixiviado, y por lo tanto no hubo pérdida del metal activo del adsorbente. “Esto es evidencia indirecta adicional de que el metal estabilizado en la Al/Fe-PILC lo hizo predominantemente en pilares mixtos Al/Fe, a los cuales se ha atribuido no solo la mayor estabilidad sino también la mayor actividad de estos materiales catalizando la degradación Fenton de contaminantes orgánicos”<sup>150,151,152</sup>. Las menores concentraciones de Fe se encontraron en las muestras 31:31:38 y 43:19:38 calcinadas a 500 °C con valores de 0,5 y 0,3 mg/L de Fe, respectivamente, que las convierte en las muestras más promisorias desde el punto de vista de la estabilidad química.

Los ensayos de adsorción de materia orgánica demostraron que las muestras 43:19:38 (400 °C/2 h) y 59:3:38 (500 °C/4 h) presentaron las mayores cantidades de materia orgánica adsorbida, 41 y 35 mg DQO/g extruido, respectivamente. Sin embargo, y debido a circunstancias experimentales no fue posible determinar el comportamiento de estas dos muestras frente a la lixiviación del metal activo, razón por la cual no se pudo estimar su estabilidad química; por lo tanto, y pese a que presentaron buenos resultados de resistencia mecánica, estas dos muestras fueron también descartadas.

Además, mediante este ensayo se pudo evidenciar que las muestras 56:6:38, 59:3:38 (500 °C/2 h) y 61:1:38 (500 °C/4 h) no presentaron buenas propiedades de adsorción, posiblemente debido a la obstrucción significativa de los canales microporosos del adsorbente Al/Fe-PILC; probablemente el agente aglomerante ocupó poros del material intercalado, disminuyendo la superficie específica del material conformado y, por ende, a reducir su capacidad de adsorción. Debido a lo anterior, estas muestras también fueron descartadas.

---

<sup>150</sup> GUÉLOU, *et al.* Op. cit., p. 36,72.

<sup>151</sup> TATIBOUÉT, *et al.* Op. cit., p. 37,38,72.

<sup>152</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 38,46,50,72.

Por contraparte, un efecto no despreciable en adsorción de materia orgánica se observó en muestras de igual composición (59:3:38) calcinadas (500 °C) a dos tiempos diferentes; la muestra calcinada por 4 h logró adsorber 35 mg DQO/g extruido, mientras que la muestra calcinada durante 2 h no demostró capacidad de adsorción. “Esto puede obedecer a que el mayor tiempo de calcinación favorece la delaminación de la fase empleada como agente aglomerante; se ha reportado que a temperaturas por encima de 450 °C ocurre la deshidratación estructural de estos minerales, que se puede ver acompañada por delaminación o colapso, en el primer caso de los cuales se incrementa sensiblemente la superficie específica”<sup>153,154</sup>.

De acuerdo a todas las pruebas realizadas, los mejores resultados los presentaron tres muestras: 31:31:38, 43:19:38 y 50:12:38 calcinadas a 500 °C/2 h, a partir de las cuales se pudo concluir que mediante calcinación a 500 °C se logran mejores propiedades de resistencia mecánica, de manera prácticamente independiente de la relación fase activa/aglomerante; además a esta temperatura, los extruidos exhibieron alta estabilidad frente a la lixiviación del metal activo y mayor capacidad de adsorción en cuanto se aumentó la fracción de aglomerante; dicha capacidad de adsorción también se vió favorecida a un mayor tiempo de calcinación (4 h).

En términos de estabilidad mecánica y química, la relación másica 43:19:38 (fase activa, aglomerante y agua) presentó los mejores resultados globales, minimizando la lixiviación de hierro del producto extruido. Una vez determinada la mejor composición del precursor de extrusión se prepararon los extruidos finales del adsorbente funcionalizado Al/Fe-PILC (AExtr-Al/Fe-PILC) (ver sección 3.3.3) y se eligió 500 °C/4 h como la temperatura y tiempo de tratamiento térmico más adecuados para preservar tanto como sea posible las propiedades fisicoquímicas de la fase activa, mejorar la resistencia mecánica del material extruido y a su vez favorecer su capacidad de adsorción.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

Los resultados del análisis químico realizados por EAA del material de partida BVC, el material intercalado Al/Fe-Int y el adsorbente funcionalizado extruido final AExtr-Al/Fe-PILC se muestran en la Tabla 9.

---

<sup>153</sup> PINNAVAIA, T. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. En: J. Mol. Catal. 1984. vol. 27. p. 195–212.

<sup>154</sup> TORANZO, R. Pillaring of saponite with zirconium oligomers. En: Micropor. Mesopor. Mat. 1998. vol.24 p. 173-188.

**Tabla 9. Composición química elemental de los materiales**

MUESTRA	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	
BVC	18,89	7,63	49,07	
Al/Fe-Int	26,80	11,20	49,70	
AExtr-Al/Fe-PILC	24,63	9,92	ND	*ND

determinado

Fuente: esta investigación

: No

La presencia de hierro en la arcilla cruda se debe a que en la estructura laminar éste metal puede sustituir isomórficamente Si tetraédrico y Al tetraédrico u octaédrico. Además, el elevado porcentaje de SiO<sub>2</sub> en Al/Fe-Int en comparación con otros aluminosilicatos tipo 2:1 reportados<sup>155</sup> confirma que la ausencia de refinación en el material de partida llevó a la presencia de una importante proporción de SiO<sub>2</sub> como impureza, principalmente en forma de cuarzo.

Los análisis evidenciaron igualmente un incremento en el porcentaje de aluminio y hierro en el material Al/Fe-Int con respecto al material de partida, lo cual comprueba la inserción exitosa de estos metales en la estructura del material de partida mediante intercalación/pilarización. Además, estos resultados demostraron que los cationes de intercambio en su gran mayoría fueron reemplazados por el polioxocatió mixto Al/Fe (tipo Keggin) empleado como agente intercalante, con un porcentaje final de aluminio en el material del 26,80 %.

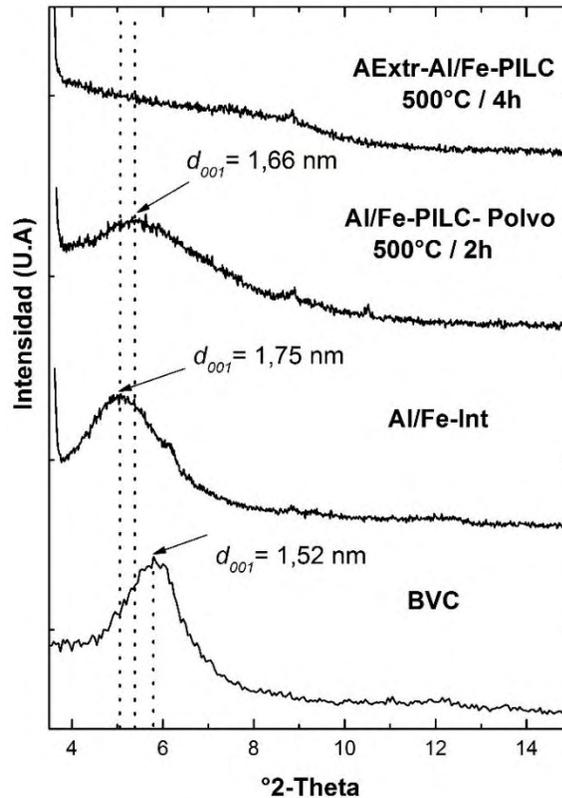
Respecto a la inserción de Fe, es importante tener en cuenta que el hecho de preparar la Al/Fe-Int a partir de arcilla totalmente cruda, aunque simplifica la aplicación de los resultados a escala industrial también lleva a que se presenten más impurezas en el producto y que los metales incorporados queden más diluidos. También se observa que tras el proceso de conformado y tratamiento térmico final del AExtr-Al/Fe-PILC se disminuyó el contenido de Al y Fe como resultado obvio de la dilución de los metales por la adición del aglomerante.

La técnica DRX-P se empleó principalmente para hacer un seguimiento a los efectos estructurales que pudieran presentarse durante la modificación (intercalación/pilarización) y el conformado del mineral, principalmente el cambio en el espaciado basal ( $d_{001}$ ) como consecuencia de la intercalación de pilares en los espacios interlaminares<sup>156</sup>. En la Figura 19 se observan los patrones DRX-P del material antes y después de su modificación, así como luego del conformado mediante extrusión.

<sup>155</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 38,46,50,74.

<sup>156</sup> CHAE, H. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. En: Catal Today, 2001. vol. 68. p. 31-40.

Figura 19. Patrones DRX-P del material de partida, Al/Fe en polvo y conformado



Fuente: esta investigación

En el difractograma de la arcilla natural se observa un pico intenso a  $5,8^\circ 2\theta$  correspondiente a la reflexión  $d_{001}$  con un espaciado basal de 1,52 nm característica de minerales tipo esmectita compensados en la interlámina con cationes con alto radio de hidratación. La altura y el ancho de esta señal indican que entre sus laminas existe una variedad de cationes de compensación ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ <sup>157</sup>, así como el gua contenida en el espacio interlaminar.

En el patrón DRX del material Al/Fe-Int se puede observar claramente el desplazamiento de la reflexión  $d_{001}$  hacia menores ángulos, correspondiente a un incremento del espaciado basal hasta 1,75 nm, comprobando la intercalación exitosa de la arcilla, producto predominantemente de la inserción de las especies oligoméricas de los metales. Producto del tratamiento térmico (500 °C/2 h) se obtuvo el material pilarizado en polvo (Al/Fe-PILC polvo) con un espaciado basal de 1,66 nm; la señal  $d_{001}$  exhibió un ensanchamiento y leve disminución en la intensidad, características de una distribución más heterogénea de espacios

<sup>157</sup> GALEANO, *et al.* Óp. cit., p. 38,46,50,74,75.

basales, con base al mayor ancho a altura media de pico  $d_{001}$  (aamp) de 1,26 °2 $\theta$ , en comparación con el material intercalado (1,09 °2 $\theta$ ). Esto es un efecto ampliamente observado en la preparación de arcillas pilarizadas y obedece principalmente a la deshidratación de los policationes intercalados.

Como resultado del proceso de conformación del adsorbente en forma de extruidos (AExtr-Al/Fe-PILC) y su posterior pilarización a 500 °C durante 4 h, se puede apreciar que desapareció el máximo del  $d_{001}$  observado en el material pilarizado en polvo (sin exuir). Esto se pudo deber al efecto de dilución de la arcilla intercalada con la arcilla cruda empleada como fase aglomerante en la preparación del precursor de extrusión.

La respuesta del adsorbente funcionalizado con hierro como sitio activo en la reacción Fenton, depende en gran manera de su superficie específica, así como de su porosidad. Por otro lado, ésta caracterización es fundamental para comprobar la modificación del material arcilloso. Se determinaron las propiedades texturales de los materiales en términos de: superficie específica ( $S_{BET}$ ), superficie externa ( $S_{Ext}$ ), volumen de microporo ( $V_{\mu p}$ ) y superficie de microporo ( $S_{\mu p}$ ); los resultados se recogen en la Tabla 10.

**Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales**

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\mu p}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\mu p}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{Ext}$ (m <sup>2</sup> /g)
BVC	85	48	0,015	37
Al/Fe-Int	183	133	0,052	50
AExtr-Al/Fe-PILC	80	20	0,008	60

Fuente: esta investigación

Se observa que el material Al/Fe-Int duplicó su superficie específica producto de la intercalación respecto al material de partida, arrojando un valor característico de las PILCs (183 m<sup>2</sup>/g), como consecuencia de la generación de porosidad, con una elevada contribución debido a la formación de microporos (133 m<sup>2</sup>/g), lo cual anticipa un aumento notable en la capacidad adsorbente del sólido.

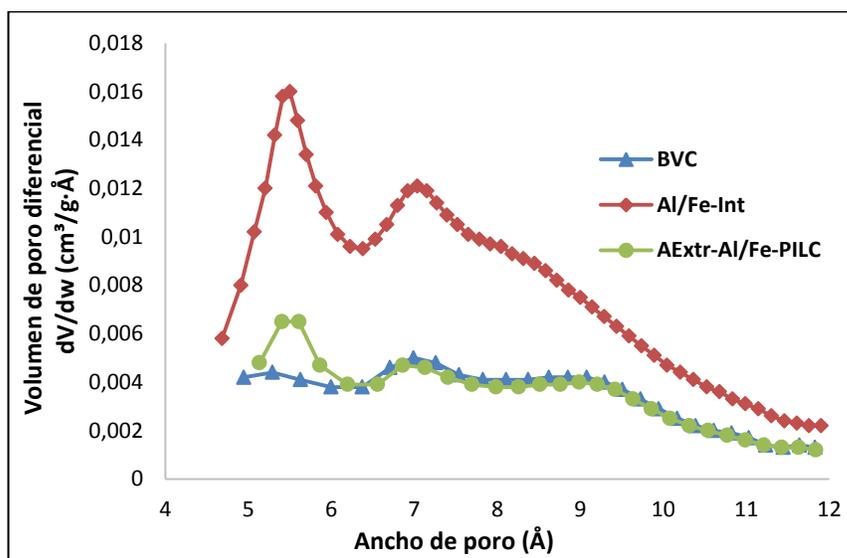
El proceso de extrusión conduce a cambios texturales como consecuencia de la aglomeración de las partículas<sup>158</sup>. Como producto del conformado del adsorbente, la superficie específica BET y el volumen de microporos retomaron valores muy similares a los del mineral de partida. Esto sugiere que la arcilla natural empleada como agente aglomerante obstruyó de manera importante la porosidad del material modificado, más específicamente el contenido microporoso, acompañada

<sup>158</sup> FORZATTI, *et al.* Op. cit., p. 33,66,76.

de un leve incremento en la superficie externa. El material extruido retuvo 44 % de la superficie específica y 15 % del área y volumen de microporos del material intercalado.

En la Figura 20 se muestra la distribución de tamaño de poros de los tres materiales, en donde se puede observar claramente el efecto de obstrucción de los microporos formados en la intercalación (Al/Fe-Int), con la adición de la fase aglomerante en el adsorbente conformado AExtr-Al/Fe-PILC.

**Figura 20. Distribución del volumen de poro de los materiales Horvath-Kawazoe**



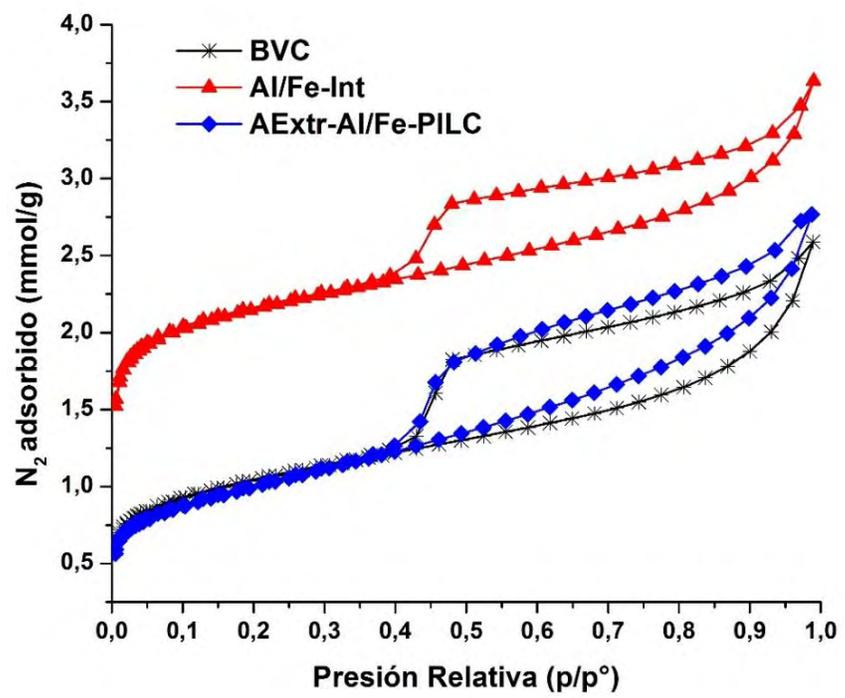
Fuente: esta investigación

El material de partida BVC presentó una distribución de microporos con comportamiento bimodal, con máximos de volumen microporoso en anchos de poro cercanos a 7,0 y 9 Å. Tras la modificación de dicho material en Al/Fe-Int se observa que la distribución adquiere un comportamiento trimodal, típico de las arcillas modificadas por intercalación/pilarización con tamaño de microporos entre 4,6 – 8 Å. Se evidenció claramente, que el incremento en el volumen de poros disponibles en este tipo de materiales producto de la pilarización, correspondió primordialmente a la generación de dos tipos de microporos con ancho promedio del orden de los 5,4 Å y de 7,1 Å, respectivamente. El segundo se encuentra dentro del rango de valores esperado para la intercalación de policationes de tipo Keggin con diámetro estadístico ~ 8,8 Å, el cual se reduce de manera importante luego del tratamiento térmico, debido a la deshidratación de los policationes intercalados. No obstante, el incremento en el volumen adsorbido para los microporos más pequeños es muy importante y podría sugerir que en las soluciones intercalantes mixtas de Al con Fe se promueve la formación de no solo

uno sino de dos tipos de policonaciones mixtos, lo cual explicaría el comportamiento bimodal en la microporosidad generada en el material intercalado. Es igualmente tener en cuenta que el material Al/Fe-Int si bien no se encuentra estrictamente pilarizado por tratamiento térmico a 500 °C, en las condiciones de preparación de la muestra para la determinación de áreas si cuenta con un tratamiento térmico prolongado (12 h) a 300 °C, que pudo perfectamente ocasionar la deshidratación de los policonaciones intercalados. Por su parte, el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC adquirió una distribución de tamaño de microporos con tendencia trimodal como resultado de la dilución causada por el aglomerante BVC en la etapa de conformado; sin embargo, es importante notar que de todas maneras en este material se conservó una importante fracción del volumen de microporos logrados durante la intercalación, primordialmente de aquellos con menor ancho de poro.

En la Figura 21 se presentan las isotermas completas de adsorción-desorción del material de partida, el material intercalado Al/Fe-Int y el adsorbente funcionalizado extruido AExtr-Al/Fe-PILC.

**Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de la arcilla natural y los materiales modificados**



Fuente: esta investigación

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC<sup>159</sup>, todos los materiales exhibieron isotermas tipo IV (con tendencia hacia tipo I) con ciclo de histéresis tipo H3. Este tipo de isoterma es característico de sólidos con una porosidad mixta (microporos/mesoporos) donde se produce adsorción multicapas, que se refleja en la zona central de la isoterma ascendente a medida que se adsorben más capas de N<sub>2</sub> sobre la superficie del sólido. Este es un comportamiento esperado por los minerales arcillosos, que combinan microporos (interlámina) con mesoporos (espacios entre cristales del aluminosilicato, de mayores dimensiones).

Por su parte, el ciclo de histéresis tipo H3 es característico de agregados laminares de tamaño y/o forma no homogéneos; estos aglomerados de partículas forman poros flexibles con morfología tipo rendija<sup>160</sup> y se asocia con la condensación capilar en estructuras de mesoporos, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la entrada del poro. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis<sup>161</sup>. Al igual que el tipo de isotermas, el tipo de histéresis es coherente con la nanoestructura laminar de las arcillas tipo esmectita.

En todos los casos, el comportamiento de las isotermas tiende a permanecer (Figura 21). Sin embargo, algunas diferencias importantes son visibles entre ellas. El material intercalado presentó un incremento considerable de adsorción de N<sub>2</sub> desde presiones relativas bajas con respecto a la arcilla de partida, lo que indica un aumento en la cantidad de microporos y área superficial del material debido al proceso de inserción del ión tipo Keggin Al<sub>13</sub>, como se puede observar igualmente en la Tabla 10.

Por otro lado, se aprecia una disminución importante en la adsorción de N<sub>2</sub> y el área superficial del adsorbente AExtr-Al/Fe-PIILC tras el proceso de conformado y calcinación (ver Tabla 10), con respecto al material intercalado, empleado como fase activa en su preparación, debido a la menor superficie específica de la bentonita natural añadida como aglomerante. El ciclo de adsorción del AExtr-Al/Fe-PIILC presentó un comportamiento muy similar al de la arcilla natural a presiones bajas, pero con un leve aumento en cuanto a la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido a  $p/p^0=0,46-1,0$  evidenciando como única diferencia el área mesoporosa levemente mayor en el material pilarizado. Esto podría atribuirse a que en obediencia con lo que sugiere el análisis DRX-P, al parecer la mezcla de la arcilla

---

<sup>159</sup> SING, K., *et. al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. vol. 57. p. 603 – 619.

<sup>160</sup> LEOFANTI, G. Surface area and pore texture of catalysts. *En: Catal. Today.* 1998. vol. 41. p. 207-219.

<sup>161</sup> SANTIAGO, C. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. *En: Scribd Books.* 2012. 1(2):23

intercalada y no pilarizada (previamente calcinada) en el precursor de extrusión, llevó a la desintercalación de la fase Al/Fe-Int, promovida por la mayor CIC de la arcilla natural.

Resultados obtenidos paralelos a esta investigación, en el estudio de las propiedades mecánicas de catalizadores conformados tipo Al/Fe-PILC<sup>162</sup>, indicaron que el anterior efecto se puede minimizar empleando material previamente pilarizado (calcinado) en la mezcla precursora de extrusión, aunque ello disminuye las propiedades mecánicas de los extruidos finales. Los materiales conformados preparados a partir de una mezcla Al/Fe-PILC/aglomerante/agua preservaron hasta 90 % de las propiedades texturales de la Al/Fe-PILC; debido principalmente a que la formación previa de los pilares en el material confiere estabilidad a la estructura, siendo menos propenso a que sus poros se obstruyan con la adición del aglomerante.

En la Figura 22 se muestran los espectros FTIR del material de partida BVC, el material intercalado Al/Fe-Int y el adsorbente extruido AExtr-Al/Fe-PILC, en donde se evidencia que los materiales modificados preservaron el perfil característico de las esmectitas-montmorillonitas. En primer lugar, en el espectro FTIR del material de partida se puede observar en el rango de alta energía una banda ancha e intensa en  $3622\text{ cm}^{-1}$ , asignada a las vibraciones de tensión (simétrica y asimétrica) de los grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$  en los grupos aluminol (Al-OH) de las capas octaédricas y silanol (Si-OH) de las capas tetraédricas<sup>163</sup>. “En BVC a  $3464\text{ cm}^{-1}$  se observa otra banda intensa correspondiente a la tensión de los  $\text{OH}^-$  de las moléculas de agua interlamina, cuya banda fuerte de deformación se localiza en  $1634\text{ cm}^{-1}$ ”<sup>164,165</sup>.

Las bandas a  $1030\text{ cm}^{-1}$  y  $796\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O en la capa tetraédrica de la estructura de arcilla y al cuarzo, respectivamente<sup>166</sup> y la banda a  $467\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones de flexión O-Si-O<sup>167</sup>. El desplazamiento de la primera señal a mayores números de onda para los materiales modificados se puede obedecer a la interacción covalente de los pilares Al/Fe en las capas tetraédricas del material.

---

<sup>162</sup> PUSAPAZ, Óp. cit., p. 35,66,80.

<sup>163</sup> VILLEGAS, E. Óp. cit., p. 42-45.

<sup>164</sup> BUKA, K. y SHABTAI, J. Ftir study of deuterated montmorillonites; structural features relevant to pillared clay stability. En: Clays Clay Miner. 1992. vol. 40. p. 90-102.

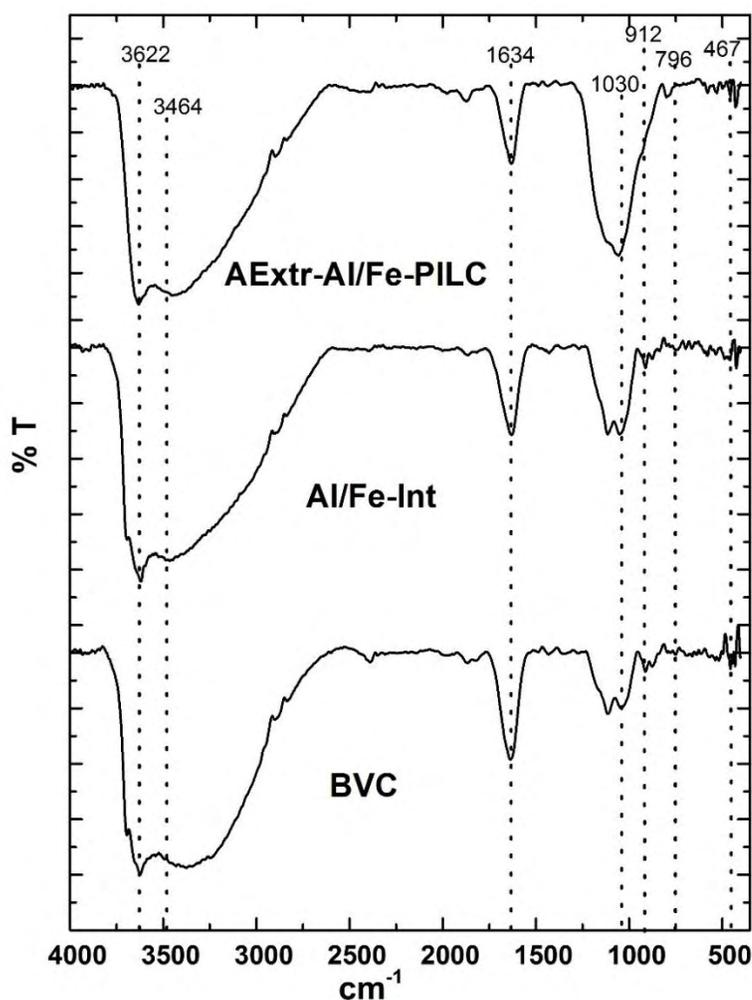
<sup>165</sup> RUSSELL, J.D; FARMER, V.C. y VELDE, B. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. En: Min. Mag. 1970. vol. 37. p. 292-869.

<sup>166</sup> PERALTA, *et al.* Óp. cit., p. 42,80.

<sup>167</sup> FROST, R. Near-Infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. En: Vib. Spectrosc. 2001. vol. 27. p. 1-13.

El espectro se hace un poco complejo a números de onda menores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  debido al solapamiento de las bandas de deformación de los  $\text{OH}^-$  de las capas octaédricas y tetraédricas. La banda en  $912\text{ cm}^{-1}$  es debida a la absorción de los  $\text{OH}^-$  estructurales de la capa octaédricas Al-OH-Al y tiende a desplazarse a menores números de onda (alrededor de  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) cuando hay sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>168</sup>. Las señales que se observan entre  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  pueden corresponder a vibraciones de estiramiento de los enlaces Mg-O, característicos de esmécticas dioctaédricas, como la montmorillonita<sup>169</sup>.

**Figura 22. Espectros IR de la arcilla de partida y los materiales modificados**



Fuente: esta investigación

<sup>168</sup> VILLEGAS, Óp. cit., p. 80, 81.

<sup>169</sup> KLOPROGGE, J. T. Pillared Clays: Preparation and Characterization of clay minerals and Aluminum-Based Pillaring Agents. Geologica Ultraiectina, En: Universitats Bibliothek Clausthal. 1992. vol.91. ISBN 90-71577-45-7 p. 47.

Comparando los espectros IR de los materiales modificados, con el espectro del material de partida, se pueden identificar algunas leves variaciones. Las bandas de tensión del grupo OH<sup>-</sup> en la región de 3700-3400 cm<sup>-1</sup> y la flexión del H<sub>2</sub>O a 1634 cm<sup>-1</sup> fueron menos intensas, principalmente en el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, debido a las etapas de deshidratación y deshidroxilación durante el proceso de calcinación. El proceso de pilarización reemplaza una alta cantidad de cationes de la capa interlaminar que generalmente existen como hidratos disminuyendo así la intensidad de los picos del grupo OH<sup>-</sup> en el material modificado. No obstante, otro aspecto a tener en cuenta es que el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC presenta bajas cantidades de agua adsorbida/coordinada debido a que este nuevo mineral modificado no es hinchable, lo cual evidencia la pilarización del material. “El desplazamiento de las bandas a 1030 cm<sup>-1</sup>, 796 cm<sup>-1</sup> y 467 cm<sup>-1</sup> hacia mayor número de onda en los espectros de los materiales modificados también se puede atribuir a la interacción covalente entre las capas y los pilares mixtos de Al/Fe, llevando a la formación de pilares Si-O-M después de la incorporación de los iones metálicos dentro de la estructura laminar de la arcilla”<sup>170,171</sup>. “Este desplazamiento de las bandas puede ser una evidencia indirecta igualmente, de la incorporación de Fe<sup>3+</sup> en policación tipo keggin (Al<sub>13</sub>)”<sup>7+ 172</sup>.

Se puede observar que el desplazamiento de la banda de tensión de los enlaces Si-O fue mayor y menos intensa en el espectro IR del material conformado pilarizado AExtr-Al/Fe-PILC (1055 cm<sup>-1</sup>), con respecto al material intercalado en polvo Al/Fe-Int (1045 cm<sup>-1</sup>); esta diferencia se puede atribuir a que mediante la calcinación se forman los pilares mixtos y por lo tanto los enlaces covalentes entre las láminas de la arcilla y dichos pilares se fijan de manera más fuerte en la estructura, permitiendo evidenciar que se llevó a cabo un proceso de pilarización eficiente. En general, “el espectro IR del material conformado vs el material intercalado en polvo no presentó diferencias significativas, mostrando el perfil característico de las PILCs, indicando que no hubo cambio estructural significativo a nivel molecular después de conformar el material”<sup>173,174</sup>.

Como resultado de proceso de conformado del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, las bandas de vibración de las moléculas de éste material absorbieron en frecuencias similares a las del material de partida, debido al efecto de dilución que provoca la

---

<sup>170</sup> GAO, Y. A facile in situ pillaring method- the synthesis of Al-pillared montmorillonite. En Appl. Clay Sci. 2014. vol. 88-89. p. 228-232.

<sup>171</sup> DAUD, N.K. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10. En: catalyst. Chem. Eng. J. 2010. vol. 165. p. 111-116.

<sup>172</sup> TIMOFEEVA, M. *et al.* Dashinamzhilova E.Ts. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. En: Appl. CATAL. B-Environ. 2009. vol. 88. p. 127–134.

<sup>173</sup> PERALTA, *et al.* Op. cit., p. 42,80,82.

<sup>174</sup> CHAFIK, T. Easy extrusion of honeycomb-shaped monoliths using Moroccan natural clays and investigation of their dynamic adsorptive behavior towards VOCs. En: J. Hazard. Mater. 2009. vol. 170. p. 87-95.

adición de la arcilla natural empleada como agente aglomerante, en coherencia con los resultados obtenidos mediante EAA, DRX-P y análisis textural.

#### **4.3 ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE CONFORMADO AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN BATCH**

Muchos estudios recientes se han dedicado a establecer posibles vías de solución al tratamiento y disposición final de los lixiviados de relleno sanitario<sup>175,176,177,178,179,180</sup>. Aunque los procesos de tratamiento biológico han sido los más ampliamente aplicados en el tratamiento de lixiviados, ya que permiten tratar la mayor parte de contaminantes orgánicos a un bajo costo, su eficiencia se ve seriamente reducida en la medida en que disminuye la biodegradabilidad de los efluentes con el tiempo de disposición de los residuos y, en general, no logran la eliminación del material refractario. Por otra parte, los métodos fisicoquímicos ofrecen una eficiencia limitada en la remoción del material contaminante: aunque se pueden alcanzar remociones muy altas de DQO inicial de los lixiviados (incluso superior al 90 %), debido a la elevada carga orgánica que caracteriza a estos efluentes aun finalizado el tratamiento fisicoquímico pueden persistir cargas cercanas a los 1000 mg/L de DQO<sup>181</sup>.

Por lo tanto, “en esta investigación se evaluó una tecnología alternativa de tratamiento terciario de un lixiviado de relleno sanitario pre-tratado por métodos microbiológicos y fisicoquímicos convencionales, en el cual la concentración de xenobióticos permanece elevada durante y aún después de la fase prolongada de degradación biológica”<sup>182</sup>. Dicho tratamiento involucró la combinación de un proceso fisicoquímico (adsorción) con uno químico (oxidación avanzada PCFH) utilizando como adsorbente una arcilla pilarizada extruida AExtr-Al/Fe-PILC. Esta combinación facilita que los contaminantes queden retenidos en el adsorbente y puedan ser posteriormente oxidados *in-situ* vía degradación PCFH regenerando catalíticamente el adsorbente, incrementando su vida útil e indirectamente mejorando seriamente la eficiencia del proceso, a bajo coste.

---

<sup>175</sup> KAWAHIGASHI, *et al.* Op. cit., p. 24,83.

<sup>176</sup> LÓPEZ, *et al.* Op. cit., p. 23,24,83.

<sup>177</sup> LOPES, *et al.* Op. cit., p. 25,83.

<sup>178</sup> WANG, *et al.* Op. cit., p. 25,83.

<sup>179</sup> OULEGO, *et al.* Op. cit., p. 25,83.

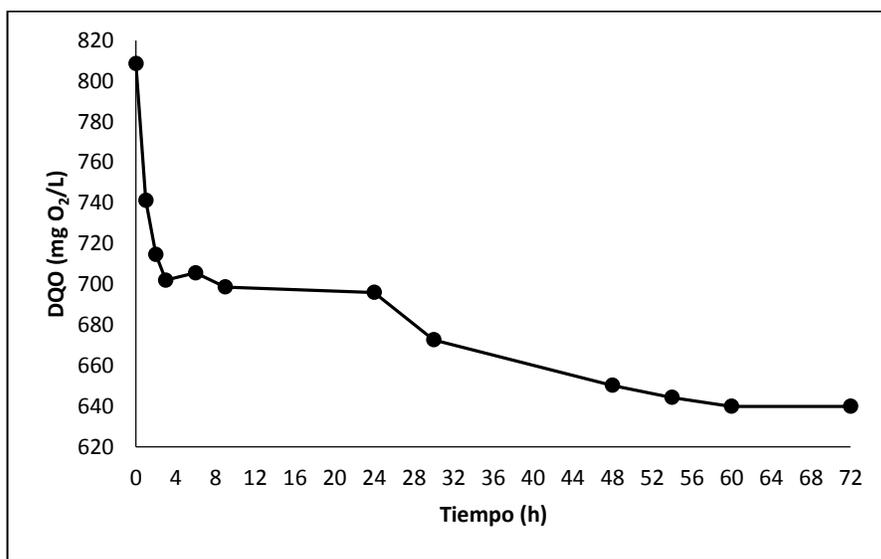
<sup>180</sup> VENU, *et al.* Op. cit., p. 25,83.

<sup>181</sup> GALEANO, *et al.* Op. cit., p. 22,37,38,44,48,83.

<sup>182</sup> KJELDTSEN, *et al.* Op. cit., p. 15,18,19,24,83.

**4.3.1 Determinación de la capacidad adsorbente del material conformado AExtr-Al/Fe-PILC.** Se realizaron tres ensayos para determinar la máxima cantidad de materia orgánica presente en 500 mL de lixiviado, que resulta retenida en 50,0 g de adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC (empaquetados en una columna tipo I), como se describió en la sección 3.5.1. El comportamiento de la adsorción de los contaminantes en función del tiempo de recirculación de lixiviado, se evaluó mediante seguimiento constante a la concentración de DQO disuelta en la fase acuosa. En la Figura 23 se muestra el comportamiento promedio de la DQO en función del tiempo de recirculación de lixiviado.

**Figura 23. Evolución de la DQO del lixiviado vs Tiempo de recirculación: régimen batch**



Fuente: esta investigación

En la Figura 23 se puede observar que la DQO inicial del lixiviado estabilizado (809 mg O<sub>2</sub>/L) disminuyó en forma exponencial a medida que transcurrió el tiempo de recirculación sobre la columna del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC; después de 60 h hubo una disminución significativa en la DQO disuelta (21 %), lo cual evidencia que efectivamente los contaminantes orgánicos del lixiviado se adsorbieron en el sólido funcionalizado. Con el fin de asegurar la saturación total de la columna se dio por terminado cada ensayo a las 72 h de tratamiento, tiempo en el que la DQO adquiere un comportamiento constante.

La dirección del flujo es un parámetro que influye considerablemente en el régimen hidrodinámico de un reactor de lecho fijo. La alimentación de un fluido en forma descendente muestra en forma general grandes heterogeneidades en el

sistema. Efectos gravitacionales pueden llevar a la formación de flujos preferenciales (canales rápidos y/o cortos) o zonas en las cuales se da un estancamiento del fluido (zonas muertas); esto genera que en el interior del sistema en la dirección axial se tengan diversos caudales del fluido que recorren el lecho con diferente rapidez. Esos problemas, pueden disminuir el desempeño y la eficiencia del proceso, puesto que no hay un máximo aprovechamiento del volumen del lecho y el tiempo de residencia del fluido se ve afectado<sup>183</sup>.

La alimentación del flujo en forma ascendente permite que el lixiviado entre en contacto con todo el adsorbente y que la difusión en el lecho sea mucho más uniforme. Ello favorece a que el tiempo de residencia experimental del fluido sea mucho más cercano al esperado (teórico) suprimiendo las limitaciones difusionales. Por lo tanto, el empleo de un flujo uniforme ascendente en el sistema, maximiza el contacto entre los contaminantes y los sitios activos del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, garantizando un mejor desempeño del proceso de adsorción<sup>184</sup>.

La cantidad de materia orgánica adsorbida o retenida ( $DQO_{ret}$ ) en el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC se calculó a partir de la concentración inicial y final de la fase fluida de acuerdo con la ecuación:

$$DQO_{ret} = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

Donde  $C_0$  es la DQO inicial del lixiviado (mg/L),  $C_e$  es la DQO final del lixiviado (mg/L),  $V$  es el volumen de lixiviado (L) y  $m$  la cantidad de adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC (g). En la Figura 24 se presenta la isoterma de adsorción a temperatura ambiente ( $18\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ) resultante de la materia orgánica retenida sobre el adsorbente en función del tiempo de recirculación, en términos de la cantidad de DQO equivalente retenida por gramo de adsorbente funcionalizado (mg  $DQO_{ret}/g$  AExtr-Al/Fe-PILC).

A partir de la isoterma se puede estimar la máxima capacidad de adsorción del adsorbente. Un máximo de  $1,69\text{ mg } DQO_{ret}/g$  AExtr-Al/Fe-PILC se logró adsorber en la columna de lecho fijo luego de 60 h de recirculación (Figura 24). De acuerdo a la forma escalonada de la isoterma de adsorción se puede deducir que inicialmente cuando los contaminantes presentes en el fluido pasaron a través del lecho adsorbente, una importante fracción del adsorbato se adsorbió en la entrada del lecho; luego, cuando el adsorbente a la entrada se saturó, la adsorción comenzó a efectuarse a lo largo del lecho. Las 72 h de contacto del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con el lixiviado permitieron que el sistema alcanzara una

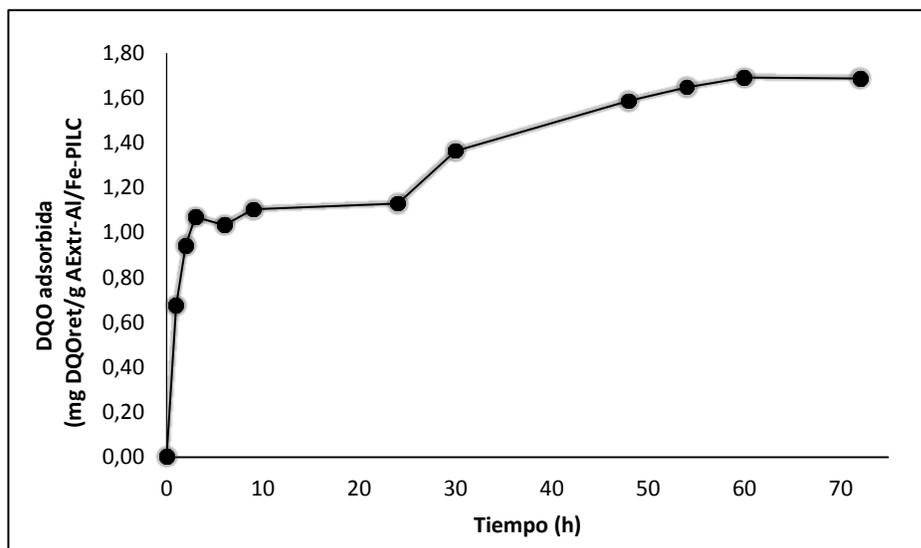
---

<sup>183</sup> PÉREZ CARRIÓN, J. M. Análisis de flujos y factores que determinan los periodos de retención, tomo II. Manual de evaluación. Programa Regional HPE/ OPS/CEPIS de Mejoramiento de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Lima, Perú: CEPIS/OPS, 1992. p. 88.

<sup>184</sup> *Ibíd.*, p. 85.

condición de equilibrio, donde se logra la transferencia de masa óptima desde el lixiviado hacia el AExtr-Al/Fe-PILC.

**Figura 24. Isotherma de adsorción de AExtr-Al/Fe-PILC en lixiviado en recirculación: Régimen batch**



°T ambiente= 18 °C +/- 2 °C

Fuente: esta investigación

Las arcillas pilarizadas, han demostrado una alta selectividad a la adsorción de compuestos orgánicos<sup>185</sup>. La capacidad de adsorción de AExtr-Al/Fe-PILC está directamente relacionada con sus características texturales (superficie específica y porosidad) y sus centros ácidos. A pesar de que la adición del aglomerante en la etapa de conformado disminuyó las propiedades texturales del material, se logró la adsorción de materia orgánica recalcitrante en sitios específicos de la superficie del adsorbente; evidenciando resultados muy adecuados en términos de remoción de contaminantes recalcitrantes, teniendo en cuenta la matriz empleada y la complejidad de la misma.

Los minerales arcillosos tienen la propiedad de adsorber moléculas polares en su región interlaminar. “Se ha demostrado que la polaridad de las moléculas de adsorbato juega un papel fundamental en las propiedades adsorbentes de estos materiales; a mayor polaridad la adsorción en el espacio interlaminar ocurre más

<sup>185</sup> SUN KOU, M.R. Arcillas pilareadas: un nuevo tipo de material microporoso y sus aplicaciones en adsorción y catálisis. En: Revista de Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. 2000. vol. XIV. No 2. p. 177-189.

rápidamente formándose una gran variedad de complejos entre el adsorbato y los cationes interlaminares”<sup>186</sup>.

El adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC logró remover 21 % de la materia orgánica del lixiviado estabilizado, reteniendo contaminantes altamente biorefractarios de amplia complejidad química y variabilidad estructural sobre su superficie, tales como sustancias húmicas<sup>187,188,189</sup>. Este resultado indicó que el número de sitios accesibles en la superficie del adsorbente fueron ocupados por los adsorbatos.

Se sabe que el proceso de fisorción está controlado por fuerzas físicas tales como fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, hidrofobicidad, interacciones dipolo-dipolo, intercambio iónico, protonación etc.<sup>190</sup> y que los grupos funcionales de los contaminantes orgánicos aumentan su posibilidad de adsorción. En cuanto a la adsorción de sustancias húmicas en el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, se puede decir que la carga negativa neta de las sustancias húmicas hace que se fijen firmemente a las arcillas catiónicas por ejemplo mediante las interacciones de los grupos OH del fenol, COOH de ácidos carboxílicos característicos de estas macromoléculas, con los grupos silanol Si-OH de adsorbente.

El proceso de adsorción resulta atractivo considerando el tipo de contaminantes que fueron adsorbidos; además, si se tiene en cuenta la posterior regeneración del adsorbente se espera mejorar las remociones de contaminante mediante su reúso, lo que puede conducir a una matriz mucho menos contaminante.

**4.3.2 Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con el lixiviado estabilizado en recirculación: régimen batch.** Inicialmente se evaluó el efecto del flujo de recirculación de lixiviado sobre el tiempo de saturación de la columna adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC por medio de la aplicación de tres diferentes flujos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11 y en la Figura 25.

En general, no se observa un ahorro de tiempo neto de saturación del adsorbente como función del flujo de recirculación (Tabla11). Sin embargo, si se observan diferencias importantes sobre la cantidad de materia orgánica retenida durante el proceso de adsorción de los contaminantes. Los ensayos desarrollados tanto a flujo bajo como a flujo alto mostraron desempeños muy similares (Figura 25).

---

<sup>186</sup> VILLEGAS, Op. cit., p. 80,81,86.

<sup>187</sup> O’LEARY, *et al.* Op. cit., p. 19,20,48,49,87.

<sup>188</sup> TREBOUET, *et al.* Op. cit., p. 19,48,49,87.

<sup>189</sup> FAN, *et al.* Op. cit., p. 19,48,87.

<sup>190</sup> ALI, I., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. En: J. Environ. Manage. 2012. vol. 113. p. 170-183.

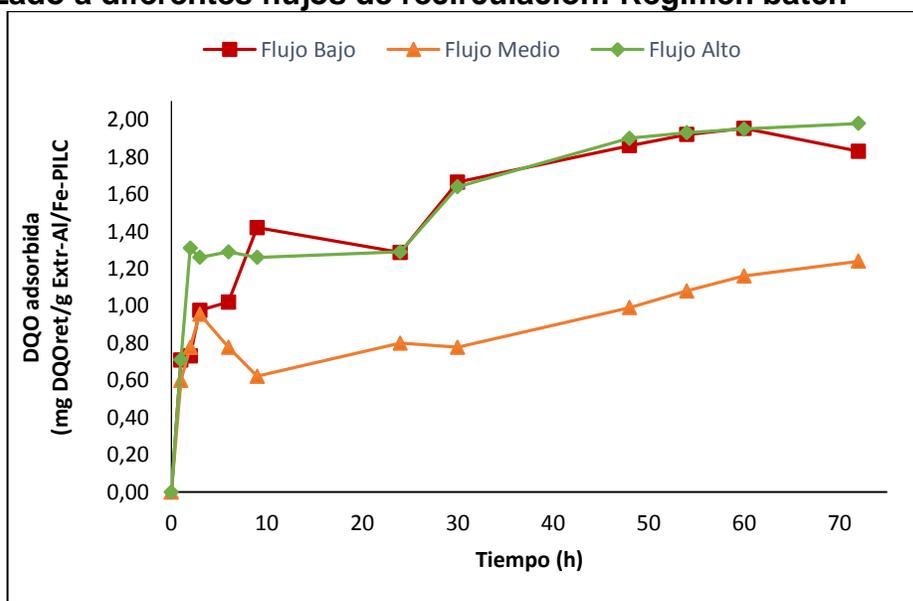
Prácticamente se obtuvo el mismo resultado al final de 72 h de recirculación, con un total del 24 % de la materia orgánica inicial retenida en la columna adsorbente.

**Tabla 11. Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en función del flujo de recirculación del lixiviado: régimen batch**

Tiempo (h)	<sup>1</sup> Flujo bajo	<sup>2</sup> Flujo medio	<sup>3</sup> Flujo alto
	DQO <sub>ret</sub> (mg DQO <sub>ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)	DQO <sub>ret</sub> (mg DQO <sub>ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)	DQO <sub>ret</sub> (mg DQO <sub>ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,71	0,60	0,71
2	0,73	0,78	1,31
3	0,98	0,96	1,26
6	1,02	0,78	1,29
9	1,42	0,62	1,26
24	1,29	0,80	1,29
30	1,66	0,78	1,64
48	1,86	0,99	1,90
54	1,92	1,08	1,93
60	*1,95	1,16	1,95
72	1,83	*1,24	*1,98

1: Flujo Bajo =7,5 mL/min; 2: Flujo Medio=15 mL/min; 3: Flujo Alto=30 mL/min; DQO<sub>ret</sub> = cantidad de materia orgánica retenida en términos de DQO; \*Máxima DQO<sub>ret</sub>  
Fuente: esta investigación

**Figura 25. Saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC con lixiviado estabilizado a diferentes flujos de recirculación: Régimen batch**



Fuente: esta investigación

El hecho de recircular más rápido el lixiviado no conllevó a alcanzar antes la saturación del adsorbente, pero si permitió un proceso de adsorción más directo respecto a flujo bajo, durante las primeras 10 h de recirculación; a partir de las 48 h se estabilizó la adsorción, manteniéndose la cantidad de materia orgánica adsorbida relativamente constante, lo que no ocurre en flujo bajo, ya que incluso a las 72 h se volvió a observar pérdida de materia orgánica retenida posiblemente por desorción.

El ensayo realizado a flujo medio exhibió la menor cantidad de materia orgánica retenida por unidad de masa del adsorbente (1,24 mg DQO<sub>ret</sub>/g Extr-Al/Fe-PILC), equivalente al 16 % del total de la materia orgánica inicial del lixiviado. Luego de 6 h de iniciado el proceso de adsorción (Figura 25), se evidencia una disminución de la concentración de materia orgánica previamente ya retenida, producto de una posible desorción de los contaminantes sobre la fase acuosa. En general mediante este flujo de tratamiento se observó un comportamiento más heterogéneo, respecto a los demás, en donde evidentemente hubo menor desempeño en el proceso de adsorción.

De acuerdo a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que los procesos a escala real requieren tratar grandes volúmenes de lixiviado se decidió efectuar la saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC a un flujo de 30 mL/min, manteniendo en 72 h el tiempo final de tratamiento en la totalidad de los siguientes experimentos. Con base en todos los ensayos de saturación realizados a este flujo, se determinó un promedio de la máxima cantidad de materia orgánica adsorbida de 1,97 mg DQO<sub>ret</sub>/g AExtr-Al/Fe-PILC sobre una columna tipo 1.

**4.3.3 Regeneración catalítica PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en recirculación: régimen batch.** Una vez saturado el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC se procedió a evaluar la eficiencia de su regeneración por medio del proceso de oxidación PCFH en régimen batch, es decir mediante recirculación del agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a través del adsorbente saturado. Los factores evaluados en este proceso fueron la dosis y el flujo del peróxido de hidrógeno en función de la degradación de los contaminantes orgánicos concentrados e inmovilizados en el adsorbente, para lo cual se hizo un seguimiento a la concentración del peróxido de hidrógeno remanente en la fase fluida y se determinó la concentración de materia orgánica retenida aun en el adsorbente, después del tratamiento.

Los resultados del diseño experimental de evaluación de regeneración catalítica del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC se recogen en la Tabla 12, los cuales se analizaron empleando el paquete estadístico Statgraphics® Centurion XVI. La cantidad promedio de materia orgánica retenida en el adsorbente saturado en términos de COO<sub>Ret</sub> fue de 0,63 mg de carbono retenido por gramo de adsorbente funcionalizado (mg C<sub>Ret</sub>/g AExtr-Al/Fe-PILC).

**Tabla 12. Evaluación simultánea de dosis y flujo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la regeneración catalítica del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC**

Exp.	Factores		Variables de Respuesta	
	Dosis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (%)	Flujo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/min)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> (mg/L)	COO <sub>Ret</sub> (mg C <sub>ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)
1	50	300	33,0	0,30
2	150	230	28,0	0,30
3	150	160	15,0	0,27
4	100	160	24,0	0,54
5	50	230	31,0	0,32
6	100	300	21,0	0,18
7	100	230	23,0	0,45
8	50	160	25,0	0,33
9	150	300	45,0	0,27

Exp= Número de experimento; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= Peróxido de hidrógeno inicial: 50 % equivalente a 209 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100 % equivalente a 418 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 150 % equivalente a 627 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub>= Peróxido de hidrógeno remanente; COO<sub>Ret</sub>= Carbono orgánico oxidable retenido en el adsorbente; \*6 h de recirculación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para todos los experimentos

Fuente: esta investigación

Se puede observar que tras el proceso de PCFH se logró remover la materia orgánica presente en el adsorbente. La reacción entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la fase activa del AExtr-Al/Fe-PILC formaron radicales hidroxilo (•OH) que oxidaron los contaminantes orgánicos previamente retenidos en el adsorbente, lo cual se verificó con la disminución de la concentración del agente oxidante al cabo de 6 h de reacción, logrando disminuir el COO<sub>Ret</sub> en el mismo. La formación del •OH altamente reactivo y de baja selectividad, en proximidad de sustancias orgánicas inmovilizadas en la superficie del adsorbente, favorece una mejor eficiencia de transformación y mejora la cinética de la reacción con respecto a la oxidación conducida por el proceso Fenton en sistemas acuosos diluidos<sup>191</sup>.

Existe una zona de reacción dentro de la partícula del adsorbente en la que coexisten el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el Fe y el contaminante en concentraciones suficientes para la transformación oxidativa y la regeneración del AExtr-Al/Fe-PILC. El desarrollo de la zona de reacción durante el tratamiento oxidativo se basa en la fijación exitosa de la fase activa durante el proceso de intercalación/pilarización, la difusión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el adsorbente, así como la desorción y difusión intraparticular de los contaminantes del adsorbente<sup>192</sup>.

Se analizó estadísticamente cada variable de respuesta de manera individual, para establecer la incidencia de los factores sobre cada una de ellas y finalmente

<sup>191</sup> HULING, *et al.* Op. cit., p. 39,44,60,90.

<sup>192</sup> *Ibid.*, p. 39,44,60,90.

se realizó el análisis simultáneo considerando múltiples respuestas para encontrar las mejores condiciones de reacción.

**4.3.3.1 Análisis respecto a la respuesta concentración de peróxido remanente [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] rem en la fase fluida.** Se hicieron las estimaciones para cada uno de los efectos experimentales y sus interacciones, con el fin de establecer el error estándar para cada uno y con ello el error experimental de la respuesta [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub>. La Tabla 13 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos y sus interacciones estimadas. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide el error de muestreo. Puesto que el error estándar tuvo valores elevados, es un indicativo de que hay bastante dispersión entre los datos obtenidos, lo cual es consecuente con la complejidad de la matriz objeto de estudio.

**Tabla 13. Efectos estimados para respuesta [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub>**

Efecto	Estimado	Error Estándar
Promedio	22,7778	5,55741
A: Flujo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,6667	6,08783
B: Dosis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	-0,333333	6,08783
AA	-0,333333	10,5444
AB	11,0	7,45604
BB	13,6667	10,5444

Fuente: esta investigación

El promedio global de la concentración de peróxido de hidrógeno remanente se puede ver afectado por el valor estimado de los factores y sus interacciones. Así, la Tabla 13 indica que el factor que tiene mayor efecto sobre la respuesta [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub>, fue la interacción de dosis de peróxido inicial (BB). Esto es producto de la correlación obvia entre la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la concentración de agente oxidante sin reaccionar, por lo tanto, afectando la eficiencia neta del proceso. Para evaluar la significancia estadística de los factores sobre la respuesta de interés, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), el cual se muestra en la Tabla 14.

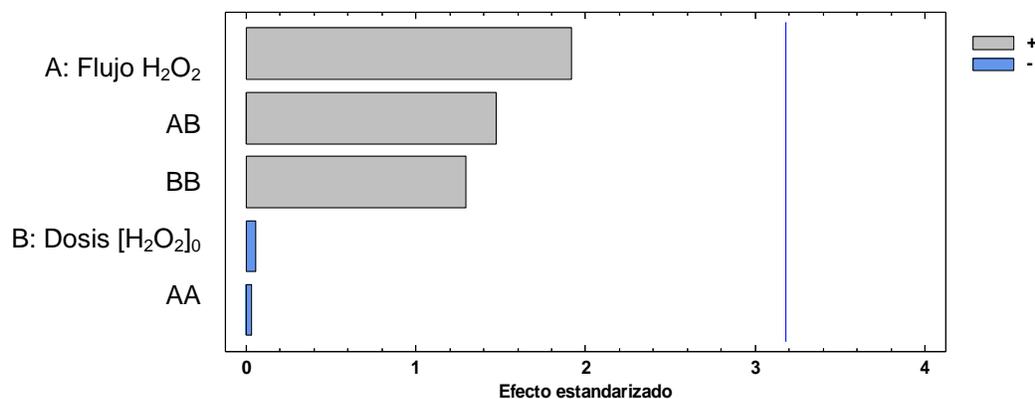
**Tabla 14. Análisis de varianza para respuesta  $[H_2O_2]_{rem}$**

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: Flujo $H_2O_2$	204,167	1	204,167	3,67	0,1512
B: Dosis $[H_2O_2]_0$	0,166667	1	0,166667	0,00	0,9598
AA	0,0555556	1	0,0555556	0,00	0,9768
AB	121,0	1	121,0	2,18	0,2366
BB	93,3889	1	93,3889	1,68	0,2856
Error total	166,778	3	55,5926		
Total (corr.)	585,556	8			

G.L.= Grados de libertad  
Fuente: esta investigación

La Tabla ANOVA (Tabla 14) particiona la variabilidad de la respuesta  $[H_2O_2]_{Rem}$  en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, ningún efecto tuvo un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 %. Lo anterior implica que ningún factor presentó significancia estadística sobre la concentración de peróxido de hidrógeno remanente, como se puede observar en el diagrama de Pareto de la Figura 26, en donde la línea vertical que se presenta dentro del gráfico indica que el efecto de los factores experimentales estudiados y sus interacciones posibles entre ellos no fue significativo sobre la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno remanente  $[H_2O_2]_{rem}$ .

**Figura 26. Diagrama de Pareto para respuesta  $[H_2O_2]_{rem}$**



Fuente: esta investigación

El hecho de que el efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno no haya sido estadísticamente significativo, pudo deberse a que los niveles de concentración

estudiados excedieron en todos los casos la concentración de sitios activos disponibles en el adsorbente funcionalizado AExtr-Al/Fe-PILC y por ende no afectaron la respuesta final; esto igualmente sugiere que sería interesante estudiar un intervalo de aun menores concentraciones de peróxido de hidrógeno para este sistema. Por su parte, aunque el efecto del flujo tampoco fue estadísticamente significativo sobre esta respuesta, como efecto estandarizado si resulto más influyente que la dosis de peróxido de hidrógeno. Además, el efecto claramente positivo sobre la respuesta sugiere que menores flujos del agente oxidante favorecen menores concentraciones remanentes de peróxido y, por ende, un mejor aprovechamiento del mismo por parte del catalizador/adsorbente.

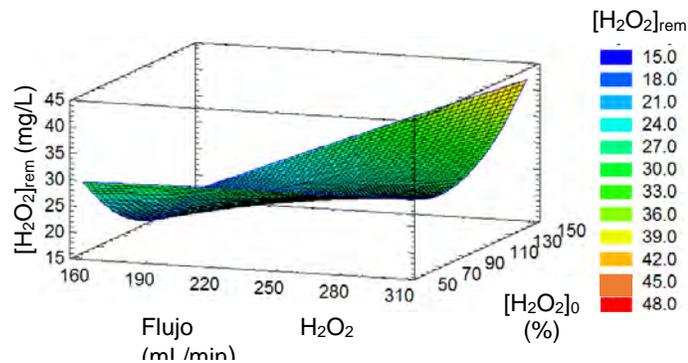
La ecuación de regresión que se ajustó a los datos para la respuesta peróxido de hidrógeno remanente fue:

$$[H_2O_2]_{rem} = 65,6213 - 0,911429 * Dosis [H_2O_2]_0 - 0,0581633 * Flujo H_2O_2 + 0,00273333 * (Dosis [H_2O_2]_0)^2 + 0,00157143 * Dosis [H_2O_2]_0 * Flujo H_2O_2 - 0,0000340136 * (Flujo H_2O_2)^2$$

El coeficiente  $R^2$  obtenido fue de 0,7152, lo cual indica que el nivel de ajuste del modelo a los datos experimentales no fue del todo satisfactorio, lo que pudo obedecer a la alta dispersión de los datos; en otras palabras, el modelo explica 71,518 % de la variabilidad en la respuesta  $[H_2O_2]_{rem}$ . Este nivel de ajuste se podría mejorar con un mayor número de réplicas en el diseño experimental.

No obstante a la anterior limitación, si es posible establecer las mejores condiciones de los factores sobre la región estudiada, teniendo como meta minimizar la concentración de peróxido de hidrógeno remanente como único parámetro de respuesta. La superficie de respuesta estimada a partir de este análisis en función de los dos factores se presenta en la Figura 27.

**Figura 27. Superficie de respuesta estimada para respuesta  $[H_2O_2]_{rem}$**



Fuente: esta investigación

La superficie de respuesta demuestra que los valores mínimos de  $[H_2O_2]_{rem}$  se favorecen al emplear altas concentraciones de peróxido de hidrógeno dosificado a la menor velocidad de recirculación posible. La Tabla 15 muestra la combinación de los factores en los mejores niveles para disminuir la  $[H_2O_2]_{rem}$  y de esta manera mejorar el aprovechamiento del agente oxidante por el sistema de regeneración catalítica.

**Tabla 15. Mejores niveles para minimizar la respuesta  $[H_2O_2]_{rem}$**

<b>Factor</b>	<b>Nivel bajo</b>	<b>Nivel alto</b>	<b>Nivel mejor</b>
Flujo $H_2O_2$ (mL/min)	160,0	300,0	160,0
Dosis $[H_2O_2]_0$ (%)	50,0	150,0	120,8

Fuente: esta investigación

**4.3.3.2 Análisis respecto a la respuesta concentración de carbono orgánico oxidable retenido COO<sub>Ret</sub>.** La Tabla 16 muestra las estimaciones obtenidas para cada uno de los factores estudiados y sus interacciones con respecto a la respuesta COO<sub>Ret</sub>. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos.

**Tabla 16. Efectos estimados para respuesta COO<sub>Ret</sub>**

<b>Efecto</b>	<b>Estimado</b>	<b>Error Estándar</b>
promedio	0,44	0,110923
A: Flujo $H_2O_2$	-0,163333	0,121511
B: Dosis $[H_2O_2]_0$	-0,036666	0,121511
AA	-0,05	0,210462
AB	0,015	0,148819
BB	-0,25	0,210462

Fuente: esta investigación

Se observa que el factor que ejerce la mayor influencia (con signo -) sobre el promedio global es la interacción cuadrática del factor dosis  $[H_2O_2]_0$  (BB); esto indica que dicha interacción disminuye en promedio el 0,25 % del carbono orgánico oxidable retenido, lo cual es coherente con lo esperado respecto al grado de oxidación del COO retenido en la medida en que sube la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

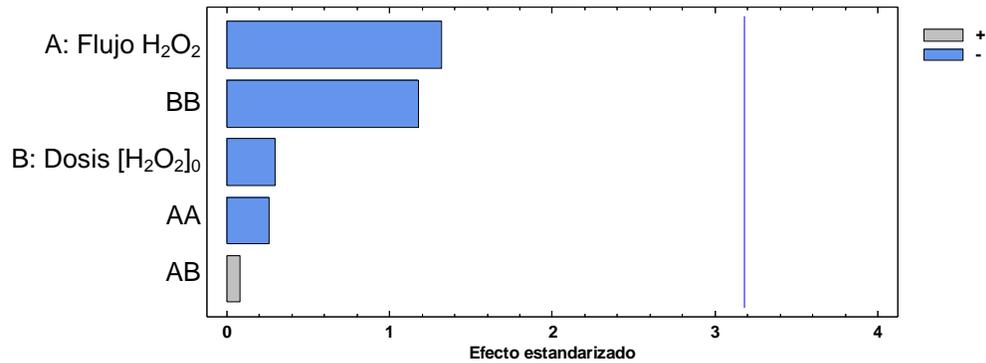
El análisis ANOVA y el diagrama de Pareto para la respuesta concentración de carbono orgánico oxidable retenido se muestran en Tabla 17 y en la Figura 28, respectivamente.

**Tabla 17. Análisis de varianza para respuesta  $COO_{Ret}$ .**

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Flujo $H_2O_2$	0,0400167	1	0,0400167	1,81	0,2715
B:Dosis [ $H_2O_2$ ] <sub>0</sub>	0,00201667	1	0,00201667	0,09	0,7825
AA	0,00125	1	0,00125	0,06	0,8275
AB	0,000225	1	0,000225	0,01	0,9261
BB	0,03125	1	0,03125	1,41	0,3204
Error total	0,0664417	3	0,0221472		
Total (corr.)	0,1412	8			

G.L.= Grados de libertad  
Fuente: esta investigación

**Figura 28. Diagrama de Pareto para respuesta  $COO_{Ret}$**



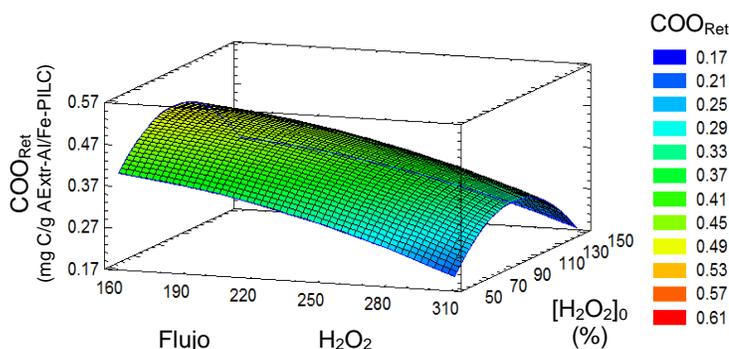
Fuente: esta investigación

Como lo muestra el análisis de varianza (Tabla 17) para la respuesta  $COO_{Ret}$ , ningún efecto tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0 %, lo cual quiere decir que ninguno factor presentó significancia estadística sobre el carbono orgánico oxidable retenido, lo cual también se puede observar en el diagrama de Pareto de la Figura 28.

La ecuación de regresión que se ajustó a los datos de la respuesta de  $COO_{Ret}$  fue:  
 $COO_{Ret} = 0,0243878 + 0,00914048 * Dosis [H_2O_2]_0 + 0,000965986 * Flujo H_2O_2 - 0,00005 * (Dosis [H_2O_2]_0)^2 + 0,00000214286 * Dosis [H_2O_2]_0 * Flujo H_2O_2 - 0,00000510204 * (Flujo H_2O_2)^2$

La  $R^2$  fue de 0,5295, lo que indica que el nivel de correlación entre valores observados y ajustados fue menor que el alcanzado con la respuesta  $[H_2O_2]_{Rem}$ . Este menor nivel de ajuste se puede atribuir en parte a una menor sensibilidad del método empleado para la determinación del carbono orgánico oxidable. La superficie de respuesta estimada a partir de este análisis en función de los dos factores se presenta en la Figura 29.

**Figura 29. Superficie de respuesta estimada para respuesta  $COO_{Ret}$**



Fuente: esta investigación

Se procedió a encontrar los mejores niveles de los factores de reacción para los que se logre minimizar la concentración de carbono orgánico oxidable retenido en el adsorbente al final de la etapa de la regeneración catalítica (Tabla 18).

**Tabla 18. Mejores niveles para minimizar la respuesta  $COO_{Ret}$ .**

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Nivel mejor
Flujo $H_2O_2$ (mL/min)	160	300	300
Dosis $[H_2O_2]_0$ (%)	50	150	150

Fuente: esta investigación

Los mejores niveles para cada factor evidencian que la disminución en el carbono orgánico oxidable retenido en el adsorbente se puede ver favorecida al emplear altas concentraciones de peróxido de hidrógeno a un flujo de recirculación lo más alto posible, lo que también se puede observar en la superficie de respuesta (Figura 28). Dicha combinación de niveles puede mejorar el rendimiento de la reacción en términos de oxidación de la materia orgánica adsorbida y por ende disminuir la fracción del carbono orgánico retenido en el adsorbente al finalizar la

regeneración. Es importante notar que estos valores de eliminación del  $\text{COO}_{\text{ret}}$  corresponden al tiempo de reacción empleado como referencia; por lo tanto, es posible incrementando el tiempo de recirculación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se logren valores aun menores tanto de  $\text{COO}_{\text{ret}}$  como de  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{rem}}$ , incrementando la eficiencia del proceso de regeneración catalítica, sin incrementar los costos asociados al consumo de agente oxidante, puesto que para las dos respuestas estudiadas, el flujo de recirculación del agente oxidante fue más influyente que la dosis de peróxido inicial.

**4.3.3.3 Evaluación simultánea de múltiples respuestas.** Al comparar los mejores niveles para cada factor analizado individualmente, el flujo de recirculación y dosis de peróxido de hidrógeno son diferentes en función de las dos respuestas, lo que sugiere emplear una metodología que permita optimizar simultáneamente ambos factores.

La optimización simultánea de múltiples respuestas permitió encontrar los valores de los factores con los cuales se minimiza simultáneamente la concentración de peróxido de hidrógeno remanente y el carbono orgánico oxidable retenido al final de la reacción PCFH. Para encontrar dichos óptimos, se empleó la función deseabilidad dando exactamente igual peso a cada una de las respuestas. La función “deseabilidad”, normaliza con valores entre 0 y 1 la respuesta combinada, empleando como meta minimizar las dos respuestas al mismo tiempo. Con esta aproximación metodológica se encuentran las mejores condiciones de los factores experimentales, es decir, los niveles de operación de los parámetros de respuesta para los cuales cada respuesta objeto de estudio del sistema esté tan cerca como sea posible a su valor óptimo. Estos valores se seleccionan a partir de los valores máximo y mínimo obtenidos experimentalmente para cada respuesta. A partir de esta premisa se calculó la deseabilidad prevista (calculada) y se contrastó con la deseabilidad observada (Tabla 19).

**Tabla 19. Deseabilidad calculada multirespuesta ( $[H_2O_2]_{rem} + COO_{Ret}$ ) y observada para la regeneración PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC**

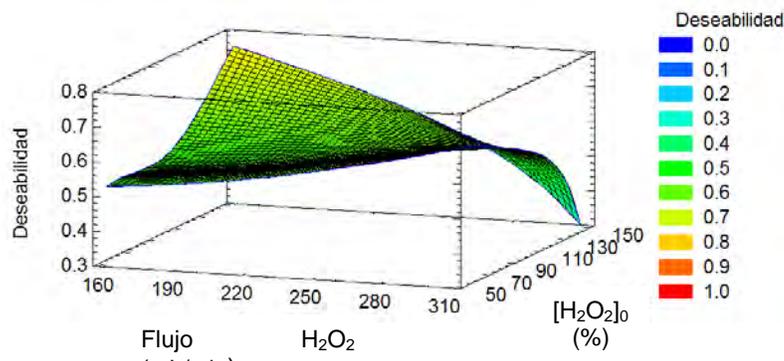
Exp.	$[H_2O_2]_{rem}$ (mg/L)	$COO_{Ret}$ (mg $C_{ret}/g$ AExtr-Al/Fe-PILC)	Deseabilidad calculada	Deseabilidad Observada
1	33,0	0,30	0,677585	0,543739
2	28,0	0,30	0,622101	0,647179
<b>3</b>	<b>15,0</b>	<b>0,27</b>	0,759426	0,896854
4	24,0	0,54	0,541414	0,0
5	31,0	0,32	0,581611	0,56977
6	21,0	0,18	0,606549	0,894427
7	23,0	0,45	0,567504	0,550362
8	25,0	0,33	0,525622	0,67028
9	45,0	0,27	0,375141	0,0

Fuente: esta investigación

La Tabla 19 muestra la función de deseabilidad evaluada en cada punto del diseño experimental. Entre las corridas de diseño, la deseabilidad máxima se alcanzó en el experimento 3 en donde la concentración de  $[H_2O_2]_{rem}$  fue del 15,0 mg/L y una cantidad de  $COO_{Ret}$  de 0,27 mg  $C_{ret}/g$  AExtr-Al/Fe-PILC. También se puede observar que los experimentos 4 y 9 no presentaron deseabilidad y por lo tanto se infiere que las combinaciones de tales niveles de los factores en estos dos experimentos no fueron apropiadas ya que presentaron respuestas no adecuadas para el sistema analizado.

Se construyó la superficie de respuesta en función de la deseabilidad para establecer el efecto de los factores sobre las respuestas, pero en este caso sobre la deseabilidad. La Figura 30 muestra que la máxima deseabilidad se consigue en una alta concentración de peróxido de hidrógeno mediante un flujo de recirculación bajo; condiciones bajo las cuales se favorece la disminución de  $COO_{Ret}$  y al mismo tiempo se tiende a disminuir la concentración de peróxido de hidrógeno libre.

**Figura 30. Superficie de respuestas estimada para múltiples respuestas normalizadas en la función deseabilidad**



Fuente: esta investigación

Estos resultados permiten evidenciar que la regeneración catalítica del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC saturado con contaminantes de un lixiviado mediante la PCFH se favorece empleando dosis de peróxido tan elevadas como sea posible, recirculadas por el sistema de tratamiento a un flujo lo más bajo posible. Igualmente confirma que la tecnología es eficiente en la degradación de la materia orgánica retenida en el adsorbente, lo que significa que el adsorbente activó eficientemente el peróxido de hidrógeno hacia la producción de los radicales hidroxilo altamente reactivos que atacan a las moléculas de la materia orgánica refractaria previamente retenida por adsorción, y las degradan en productos más inocuos, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O principalmente.

La combinación de factores que alcanzó la mayor deseabilidad global de los factores de operación del proceso de regeneración catalítica PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC se muestra en la Tabla 20.

**Tabla 20. Mejores condiciones para la regeneración catalítica PCFH del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC en función simultánea de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>rem</sub> y COO<sub>Ret</sub>**

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Nivel mejor	Respuestas optimizadas	
				[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>rem</sub> (mg/L)	COO <sub>Ret</sub> (mg C <sub>ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)
Flujo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/min)	160,0	300,0	160,0		
Dosis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (%)	50,0	150,0	150,0	17,9	0,34

Fuente: esta investigación

El hecho de que los mejores valores para cada factor coincidan en con los niveles experimentales límites evaluados en cada caso, sugiere que el sistema debe ser optimizado. No obstante, y teniendo en cuenta lo anterior, los resultados de la tabla 20 demarcan tendencias claras y útiles sobre las condiciones de cada factor

que favorecen simultáneamente la eliminación del contaminante en términos de disminución de  $COO_{Ret}$  y el uso eficiente del agente oxidante para lograr menor  $[H_2O_2]_{rem}$  al finalizar el proceso.

El tratamiento oxidativo PCFH de los contaminantes orgánicos concentrados en el adsorbente eliminó de manera eficaz los contaminantes bajo las mejores condiciones de reacción con un aprovechamiento del 98 % del agente oxidante y a su vez restauró la capacidad de adsorción de AExtr-Al/Fe-PILC para su posterior reuso.

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que la eficiencia global de la estrategia secuencial de adsorción/regeneración catalítica PCFH en la depuración de un lixiviado de relleno sanitario previamente estabilizado fue satisfactoria: se consiguió eliminar un 24 % de DQO disuelta en el lixiviado mediante la etapa de adsorción (saturación). La regeneración catalítica del adsorbente funcionalizado por oxidación *in-situ* de los contaminantes retenidos, permitió la eliminación hasta del 57 % de  $COO_{Ret}$  bajo las mejores condiciones de dosis  $[H_2O_2]_0$  y flujo de  $H_2O_2$  en 6 h de reacción a temperatura ambiente de la ciudad de Pasto.

#### 4.4 EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN GEOMÉTRICA DE LA COLUMNA (RELACIÓN DE ESBELTEZ) SOBRE LA EFICACIA DEL PROCESO EN RÉGIMEN BATCH

Para evaluar el efecto de la relación de esbeltez de la columna sobre la eficiencia de retención de materia orgánica y el tiempo de saturación, se realizó el proceso secuencial de adsorción/regeneración catalítica, empleando el flujo óptimo de saturación con lixiviado estabilizado (30 mL/min) y la mejor combinación de los factores de operación encontrados en del proceso de regeneración catalítica PCFH (Flujo  $H_2O_2$ = 160 mL/min;  $[H_2O_2]_0$ = 150 %) (ver Figura 13). El proceso se llevó a cabo en dos columnas: tipo 1 ( $\Phi$ = 2,54 cm x h = 10,0 cm) y tipo 2 ( $\Phi$ = 2,0 cm x h= 16,0 cm), empacadas con 50,0 g y 60,0 g de adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC, respectivamente (Figura 14). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 21.

**Tabla 21. Efecto de la relación de esbeltez sobre la eficiencia en la saturación del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC**

Columna	Capacidad de adsorción (mg DQO <sub>Ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)	Tiempo de saturación (h)	$[H_2O_2]_{rem}$ (mg/L)	$COO_{ret}$ (mg C <sub>Ret</sub> /g AExtr-Al/Fe-PILC)
Tipo 1	1,06	72	15,0	0,27
Tipo 2	1,11	60	36,0	0,39

Fuente: esta investigación

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar que las dos columnas presentaron capacidades de adsorción muy similares; sin embargo, la columna tipo 2 logró saturarse en un menor tiempo (60 h) respecto a la columna de menor configuración geométrica (72 h). El recorrido del lixiviado en la columna tipo 2 fue mucho más extenso (en términos longitudinales), lo cual favoreció a que la saturación se realice de manera progresiva, es decir de manera gradual por franjas de volumen del material, mediante una conversión axial, logrando la saturación en menor tiempo respecto a la columna tipo 1, en donde la menor longitud y mayor radio pudo favorecer a formación de flujos preferenciales que disminuyen la eficacia del proceso.

No obstante a lo anterior, los parámetros de seguimiento del proceso de regeneración catalítica PCFH resultaron mejores en el ensayo realizado en la columna tipo 1, en donde tanto la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en la fase fluida como el carbono orgánico oxidable retenido fueron menores con respecto a los valores obtenidos en el proceso realizado en la columna tipo 2. Esto es un indicativo de que el adsorbente logró regenerarse satisfactoriamente ya que tan solo un 43 % de la  $COO_{Ret}$  en condiciones de saturación permaneció en el adsorbente al final de la etapa de regeneración catalítica. Además, la proporción de agente oxidante que no reaccionó es baja (2 %), mostrando que la mayor parte de peróxido de hidrógeno fue activado exitosamente por el adsorbente generando radicales oxidantes.

Por lo anterior, aunque la capacidad de adsorción fue levemente mayor en la columna tipo 2, al considerar simultáneamente las etapas de adsorción y regeneración catalítica, conviene seleccionar la columna tipo 1 como la más apropiada (mejor relación de esbeltez) para favorecer una regeneración eficiente del adsorbente. Además, en términos operacionales es mucho más interesante que para capacidades de adsorción similares la saturación se haga en un tiempo más prolongado ya que ello se refleja en tiempos de operación útil, lo que también fue fundamental para decidir adoptar la columna Tipo 1 en la siguiente etapa de la investigación en un sistema tipo continuo.

#### **4.5 ADSORCIÓN/REGENERACIÓN CATALÍTICA PCFH EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN LIXIVIADO ESTABILIZADO, EN PRESENCIA DEL ADSORBENTE AEXTR-AL/FE-PILC EN RÉGIMEN CONTINUO.**

Para determinar la eficiencia del sistema secuencial de adsorción/regeneración catalítica PCFH como tratamiento terciario de un lixiviado de relleno sanitario a escala de laboratorio y en régimen continuo, en primera instancia se realizó un ensayo de adsorción durante 72 h, para determinar el tiempo de saturación del adsorbente bajo éste régimen. Es importante mostrar que bajo estas condiciones de operación no se puede inferir el mismo tiempo de saturación del régimen batch, ya que en éste no se recirculó el lixiviado, si no que se alimentó lixiviado “nuevo” a

la columna adsorbente a lo largo de todo el ensayo. El lixiviado estabilizado empleado en esta etapa de la investigación también provino de la planta de tratamiento del relleno sanitario de la ciudad de Pasto y se recolectó de la tubería que dirige el líquido a su descarga final. Algunas de sus principales propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22. Características fisicoquímicas del lixiviado estabilizado empleado en el tratamiento continuo.**

Parámetro	Unidad de medida	Resultado
pH	-----	8,24
Color aparente	UPC	1010
Conductividad	$\mu\text{Sm/cm}$	93
Hierro <sup>3+</sup>	$\text{mg Fe}^{3+}/\text{L}$	0,48
DQO	$\text{mg O}_2/\text{L}$	379

UPC= Unidades de Platino Cobalto; DQO= Demanda química de oxígeno

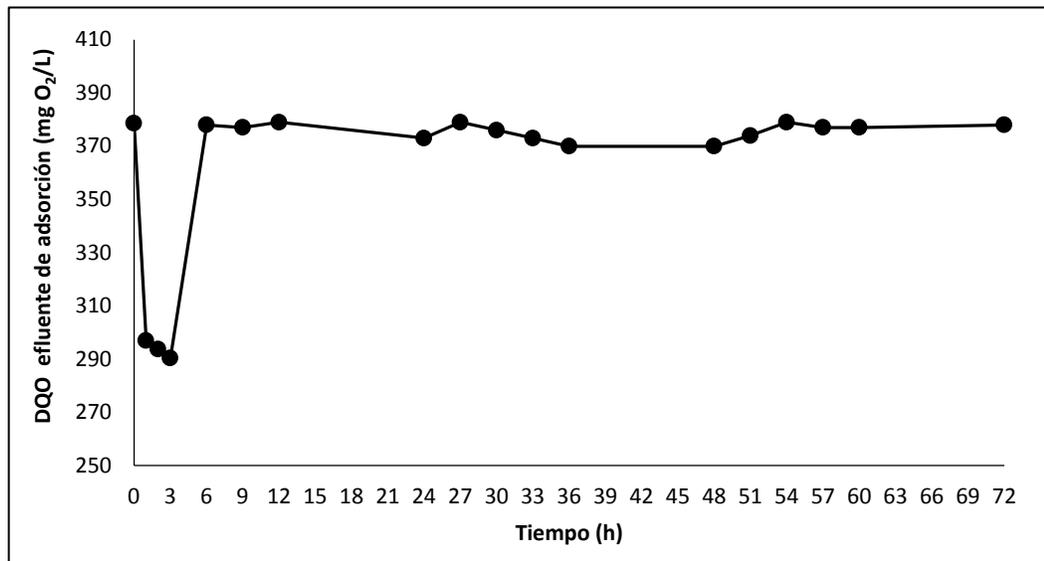
Fuente: esta investigación

Dado que la producción de lixiviado varía con el periodo estacional (cantidad de lluvias, etc.), es necesario comprender los efectos de las condiciones climáticas locales sobre la generación de lixiviados y sus características fisicoquímicas<sup>193</sup>. El lixiviado estabilizado empleado en esta etapa presentó menor concentración de materia orgánica, representada en términos de DQO con respecto al lixiviado empleado en los ensayos de puesta a punto del sistema de tratamiento en régimen batch (recirculación), puesto que fueron muestreados en distintas épocas del año y bajo condiciones ambientales diferentes. El nuevo lixiviado para ésta etapa de la investigación se muestreó en época lluviosa, y presentó una DQO de 379  $\text{mg O}_2/\text{L}$ , aproximadamente la mitad de la DQO inicial del lixiviado utilizado en régimen batch (ver Tabla 3). Por lo tanto, se puede inferir que la pluviosidad aporta un cierto grado de dilución de los contaminantes del lixiviado del relleno sanitario.

El seguimiento a la concentración de materia orgánica en la fase fluida mediante la DQO en función del tiempo de adsorción (72 h) se muestra en la Figura 31. En la figura se puede observar que la disminución más importante de la concentración de contaminantes se presentó durante las 3 primeras horas de tratamiento, en donde la DQO del efluente alcanzó un valor de 290  $\text{mg O}_2/\text{L}$ . A las 6,0 horas de tratamiento se evidenció que la DQO del efluente incrementó nuevamente hasta el valor de concentración inicial. A partir de este momento la DQO del efluente de adsorción adquirió valores siempre alrededor de 370  $\text{mg O}_2/\text{L}$ , hasta finalizar las 72 h de tratamiento.

<sup>193</sup> KURNIAWAN, *et al.* Op. cit., p. 24.

**Figura 31. Evolución de la DQO del lixiviado vs Tiempo de tratamiento: Régimen continuo.**



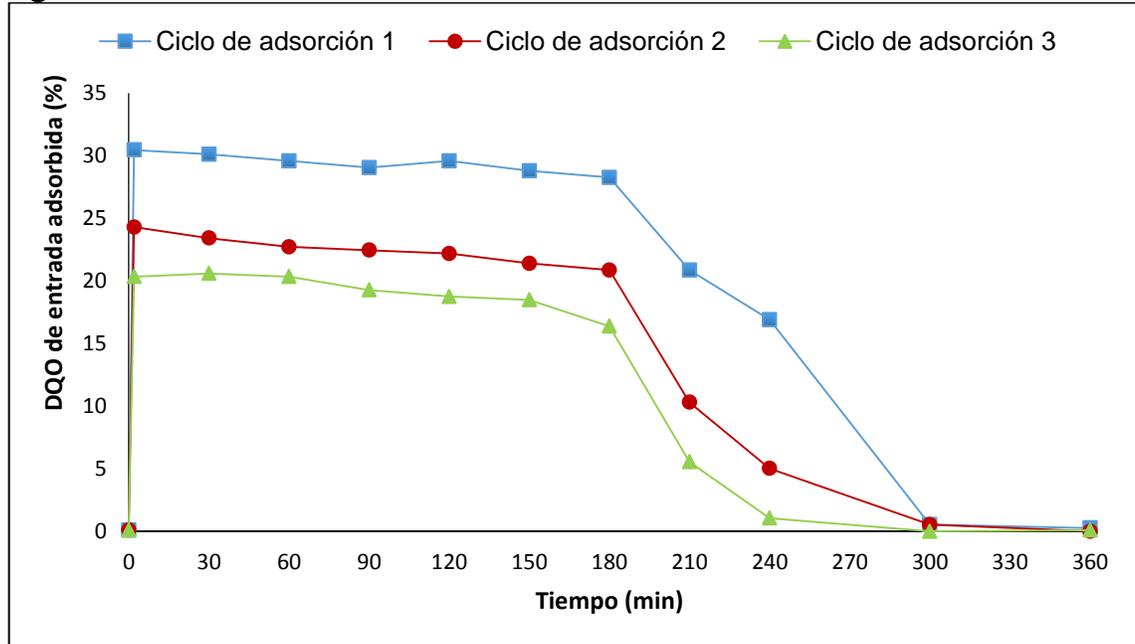
Fuente: esta investigación

La estabilización de la DQO en la hora 6 indicó que la columna dejó de retener materia orgánica y que prácticamente el efluente continuó atravesando el lecho sin ningún cambio significativo en la concentración de contaminantes, lo que indica que en éste tiempo de adsorción se puede evidenciar que el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC ya ha alcanzado su punto de saturación. Esto es un resultado muy importante ya que demuestra que en condiciones reales de operación del sistema (régimen continuo), la saturación de la columna se logra al menos 12 veces más rápido que en régimen batch (recirculación del lixiviado).

Determinado el tiempo de saturación de la columna, el adsorbente extruido se sometió a tres ciclos secuenciales consecutivos de adsorción/regeneración PCFH para evaluar el comportamiento del sistema (frente al reúso) en términos de grado de retención de materia orgánica (DQO), concentración de Fe lixiviado en el efluente de adsorción y eficiencia en el aprovechamiento del agente oxidante (menor  $[H_2O_2]_{rem}$ ).

La capacidad de adsorción de materia orgánica del adsorbente durante los tres ciclos consecutivos se muestra en la Figura 32 y en la Tabla 23. En la tabla se indican los valores de la DQO en el efluente de adsorción (en cada ciclo) y la cantidad de materia orgánica retenida ( $DQO_{ret}$ ) por gramo de adsorbente (acumulada) durante cada ciclo de adsorción.

**Figura 32. Estabilidad del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC frente al reúso: Régimen continuo**



DQO inicial lixiviado= 379 mg O<sub>2</sub>/L; °T ambiente= 18 °C +/- 2 °C; Flujo de lixiviado= 30 mL/min; Volumen de lixiviado en cada ciclo = 10,8 L; Agitación mecánica constante: 900 rpm  
Fuente: esta investigación

El proceso de adsorción de materia orgánica sobre el adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC se presentó de manera prácticamente inmediata durante los tres ensayos (Figura 32). Una vez el afluente entró en contacto con el adsorbente, a 2 minutos de iniciar el tratamiento, se evidenció que la concentración de materia orgánica en la fase acuosa disminuyó de manera considerable. En el caso del ciclo de adsorción 1, la DQO disminuyó desde 379 mg O<sub>2</sub>/L hasta 264 mg O<sub>2</sub>/L, equivalente a 30 % de la materia orgánica inicial retenida. A medida que transcurre el tiempo se puede observar que los contaminantes siguen reteniéndose en el adsorbente de manera progresiva más o menos en la misma proporción durante los intervalos de 30 minutos medidos en los experimentos (Tabla 23). A partir de los 180 minutos de tratamiento, la eficiencia de adsorción comenzó a disminuir, llegando hasta un punto donde el material no es capaz de retener más contaminantes (saturación).

**Tabla 23. Carga orgánica retenida a saturación en función del número de ciclos de adsorción en régimen continuo.**

t* (min)	CICLO DE ADSORCIÓN 1		CICLO DE ADSORCIÓN 2		CICLO DE ADSORCIÓN 3	
	DQO Efluente adsorción (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO <sub>ret</sub> Acumulada (mg DQO <sub>ret</sub> /g adsorbente)	DQO Efluente adsorción (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO <sub>ret</sub> Acumulada (mg DQO <sub>ret</sub> /g adsorbente)	DQO Efluente adsorción (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO <sub>ret</sub> Acumulada (mg DQO <sub>ret</sub> /g adsorbente)
0	379	0,00	379	0,00	379	0,00
2	264	0,14	287	0,11	302	0,09
30	265	2,06	290	1,63	301	1,39
60	267	4,10	293	3,21	302	2,79
90	269	6,09	294	4,74	306	4,14
120	267	8,09	295	6,27	308	5,44
150	270	10,08	298	7,75	309	6,70
180	272	12,02	300	9,19	317	7,89
210	300	13,70	340	10,25	358	8,64
240	315	14,99	360	10,77	375	8,86
300	377	16,17	377	11,15	379	8,94
360	378	16,23	379	11,19	379	8,94

\*t= tiempo

Fuente: esta investigación

La máxima cantidad de materia orgánica adsorbida y acumulada durante este ciclo fue de 16,23 mg DQO<sub>ret</sub>/g AExtr-Al/Fe-PILC, logrando la disminución de carga orgánica refractaria presente en 9,0 L de lixiviado estabilizado durante 300 min de adsorción. Al comparar estos resultados con los obtenidos en régimen batch bajo recirculación (sección 4.3.1), se puede evidenciar que la alimentación de lixiviado “nuevo” de forma continua sobre el lecho adsorbente mejora notoriamente la capacidad de adsorción del material en un factor casi 10 veces superior; un resultado muy importante considerando que los procesos de tratamiento a escala real manejan grandes volúmenes de lixiviado y se requiere la alimentación de flujos continuos. En los siguientes ciclos de adsorción se logró remover respectivamente hasta 24 % y 21% de la DQO inicial del lixiviado estabilizado (Figura 32), obteniendo en todos los casos un efluente menos contaminante.

El incremento paulatino de a DQO en el efluente a partir de los 180 minutos de adsorción (Tabla 23) corresponde a la saturación del adsorbente. A nivel operativo estos 180 min del proceso representan el tiempo de operación de la columna de adsorción garantizando su máxima capacidad adsorbente por cada ciclo (ver Figura 32 y Tabla 23). En cualquiera de los ciclos se observó el mismo comportamiento frente al tiempo de operación, independiente de la máxima capacidad de adsorción del material. En la Figura 32 se puede observar claramente que durante los tres ciclos el adsorbente se saturó a los 300 min (5 h) de iniciado el proceso adsorción, es decir más rápidamente respecto al ensayo de

saturación preliminar (Figura 31), puesto que el seguimiento en intervalos de tiempo más estrechos permitió evidenciar de manera más exacta el tiempo en el que el adsorbente se saturó. Estos resultados son muy interesantes con miras a llevar esta aplicación secuencial a escala real en el tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario.

En cuanto al reuso del adsorbente, en la Figura 32 se puede evidenciar que el material extruido presentó una disminución en su capacidad de adsorción tras cada ciclo (adsorción/regeneración PCFH), desde 30 a 24 y 21 % de la DQO inicial, para los ciclos 1, 2 y 3 respectivamente. Lo anterior posiblemente debido a la adsorción irreversible de materia orgánica sobre los sitios activos PCFH (Fe) del adsorbente contribuyendo a la pérdida de área superficial y volumen de microporos, pero también a la regeneración catalítica (oxidación) incompleta terminado cada ciclo PCFH. Es importante tener en cuenta que la regeneración catalítica es una etapa todavía susceptible de optimización, para brindar una mayor reusabilidad del adsorbente funcionalizado en ciclos secuenciales de adsorción/regeneración PCFH. En síntesis, se pudo establecer entonces que la disminución en la eficiencia de adsorción del adsorbente se puede atribuir a dos diferentes factores: (i) pérdida de las propiedades texturales con el uso (área superficial y superficie externa); (ii) acumulación de contaminantes en la superficie del adsorbente tras cada ciclo de adsorción, que no logran ser oxidados en el ciclo de regeneración. Indirectamente éste último factor, va a depender igualmente del contenido y estabilidad del Fe en el adsorbente, los cuales son los factores que gobiernan la eficiencia del ciclo de regeneración catalítica a lo largo del reuso.

Se realizó el seguimiento de las propiedades texturales del adsorbente saturado tras un ciclo de adsorción (AExtr-Al/Fe-PILC-Sat) y 3 ciclos consecutivos de adsorción/regeneración (AExtr-Al/Fe-PILC-Reg), en comparación con el adsorbente antes de usarlo (AExtr-Al/Fe-PILC).

En la Tabla 24 se observa que las propiedades texturales del adsorbente sufrieron cambios más significativos en el material AExtr-Al/Fe-PILC-Sat, producto de la acumulación de contaminantes en la estructura microporosa del material finalizado el primer ciclo de adsorción, que en el sólido AExtr-Al/Fe-PILC-Reg, finalizado el tercer ciclo de regeneración catalítica. Pese a que luego de los 3 ciclos consecutivos de adsorción/regeneración catalítica se perdió cerca del 20 % de la superficie específica inicial del material, el volumen de microporo se mantuvo prácticamente constante con respecto al adsorbente sin usar. Las propiedades de AExtr-Al/Fe-PILC-Sat (Tabla 24) son fuerte evidencia que sugiere, en primera medida, que los contaminantes adsorbidos responsables de la pérdida de superficie total durante el proceso de adsorción se pueden clasificar en dos grupos: los que poseen tamaños moleculares mayores a las dimensiones promedio de los microporos generados en el AExtr-Al/Fe-PILC (del orden de entre 5,0 y los 7,0 Å, ver Figura 20), los cuales forzosamente se adsorben en la superficie externa del material, y los de dimensiones apropiadas para retenerse en

la superficie microporosa. En segunda medida, las propiedades texturales de AExtr-Al/Fe-PILC-Reg sugieren que el proceso de regeneración logra recuperar de manera prácticamente cuantitativa el contenido microporoso del material, incluso después de 3 ciclos consecutivos de adsorción/regeneración catalítica, justamente en los cuales se alojan de manera preferencial los sitios activos PCFH de Fe en el adsorbente funcionalizado. En síntesis, estos resultados demuestran que la vida útil del adsorbente/catalizador depende más del bloqueo acumulado de superficie externa, imposibilitando la adsorción de las fracciones de mayor peso molecular presentes en el lixiviados en el siguiente ciclo, que del bloqueo de los sitios activos responsables de preservar la capacidad de regeneración del adsorbente durante muchos ciclos.

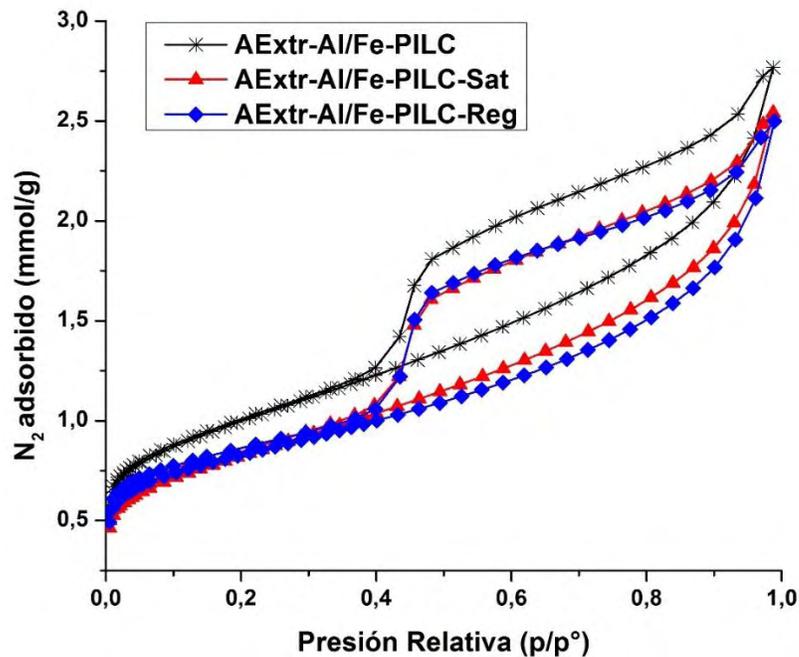
**Tabla 24. Efecto del reúso sobre las propiedades texturales del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC**

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{\mu p}$ ( $m^2/g$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3/g$ )	$S_{Ext}$ ( $m^2/g$ )
AExtr- Al/Fe-PILC	80	20	0,008	60
AExtr- Al/Fe-PILC- Sat	66	11	0,004	55
AExtr-Al/Fe-PILC- Reg	67	22	0,008	45

Fuente: esta investigación

La comparación de las isotermas de adsorción completas para los mismos materiales (Figura 33), confirman la estabilidad del adsorbente funcionalizado durante al menos 3 ciclos consecutivos de adsorción/regeneración, presentando un comportamiento casi idéntico entre las muestras AExtr-Al/Fe-PILC-Sat y AExtr-Al/Fe-PILC-Reg. Como se puede apreciar, las isotermas de adsorción/desorción del adsorbente conservaron el perfil típico de materiales arcillosos, isoterma tipo 2 y e histéresis H3, posterior al reúso. Sin embargo, tanto el adsorbente usado en el primer ciclo como el regenerado en el tercer ciclo presentaron una rama de histéresis un poco más ancha que la del adsorbente de partida, lo cual podría atribuirse a que la retención de los contaminantes en las fracciones meso y macroporosas del material estrecharon el diámetro a la entrada de los poros más pequeños, incrementando la diferencia de presiones de adsorción y desorción en cada punto.

**Figura 33. Isothermas de adsorción-desorción adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC posterior al reúso**



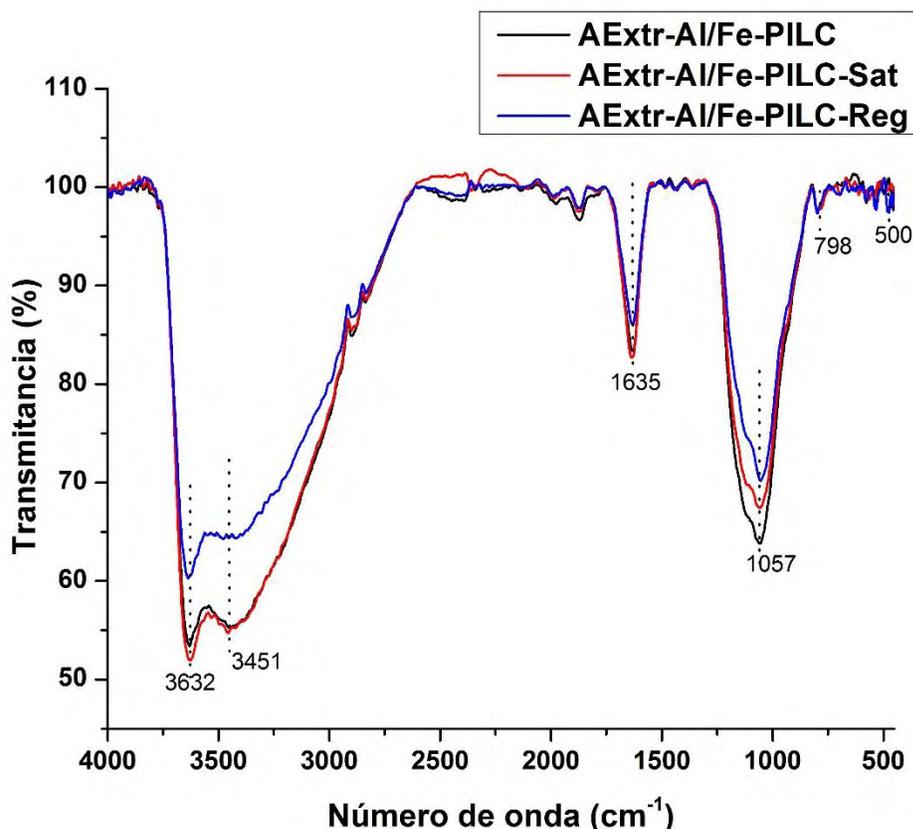
Fuente: esta investigación

El material adsorbente presentó una buena estabilidad frente al reúso, aunque con un decrecimiento en la eficiencia de adsorción que se puede atribuir a la pérdida de propiedades texturales y a la acumulación de contaminantes, lo importante de esto es que la pérdida de propiedades texturales solo se evidenció en el primer ciclo posterior a lo cual se estabilizaron las propiedades texturales, con lo cual la pérdida de eficiencia de adsorción después del primer ciclo se puede atribuir principalmente a la acumulación de contaminante. No obstante, la pérdida de eficiencia de adsorción por esta razón se podría solucionar llevando a cabo una optimización del proceso de regeneración y/o explorando estrategias tecnológicas para eliminar esos contaminantes acumulados, por ejemplo, mediante un tratamiento a alta temperatura en presencia de aire.

Para complementar, se realizó un seguimiento al adsorbente después del proceso del reúso mediante espectroscopía infrarroja. En la Figura 34 se muestra el espectro IR de la misma serie de materiales. Los espectros IR del adsorbente posterior al reúso mostraron un perfil muy similar al del AExtr-Al/Fe-PILC sin usar; de hecho, luego del tratamiento se puede observar un desplazamiento insignificante de las bandas de vibración con pérdida de intensidad en AExtr-Al/Fe-PILC-Reg en comparación con el sólido correspondiente a solo adsorción primer ciclo AExtr-Al/Fe-PILC-Sat. Se puede observar que la banda de vibración de tensión del grupo hidroxilo ( $3632-3451\text{cm}^{-1}$ ) se desplazó muy poco hacia mayor

número de onda ( $3638-3477\text{ cm}^{-1}$ ); entretanto, las bandas de tensión ( $1057\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ ) características de los enlaces (Si-O) y los pilares mixtos de Al/Fe (vibraciones Si-O-M) tampoco se desplazaron significativamente producto del proceso secuencial de adsorción/regeneración. Esto es una evidencia más, de la alta estabilidad del adsorbente funcionalizado obtenido, en la aplicación propuesta. Por último, estos análisis muestran que tras un ciclo de adsorción (AExtr-Al/Fe-PILC-Ads) no se evidenciaron nuevas señales atribuibles a moléculas orgánicas adsorbidas, debido lo cual podría obedecer a que las sustancias adsorbidas en la superficie externa del material son termolábiles y las muestras fueron secadas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, la fracción adsorbida en los microporos del material, no serían accesibles a la técnica de reflectancia difusa empleada (DRIFTS).

**Figura 34. Espectros IR del adsorbente AExtr-Al/Fe-PILC posterior al reúso**

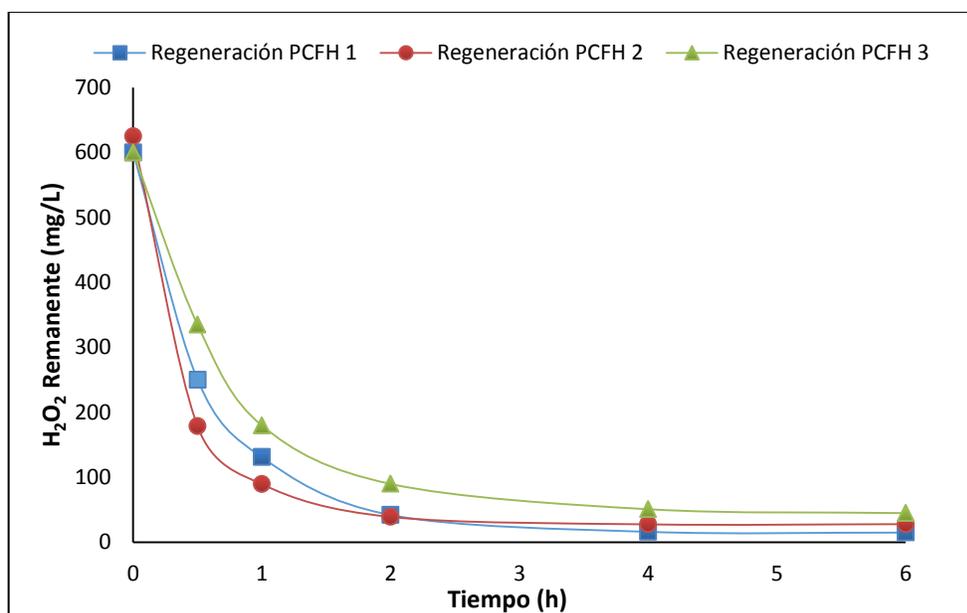


Fuente: esta investigación

Por otra parte, el seguimiento a la reacción de oxidación para regenerar químicamente el adsorbente mediante la recirculación de peróxido de hidrógeno bajo condiciones ambientales se hizo mediante la concentración de peróxido de

hidrógeno libre o remanente en el medio de reacción (Figura 35). La disminución de en la concentración del peróxido de hidrógeno es un indicativo indirecto de la activación catalítica con el adsorbente funcionalizado, acompañada de la oxidación *in situ* de los contaminantes retenidos en el adsorbente. Claramente se observa, que en la medida en que suceden los ciclos de adsorción/regeneración, se incrementa el tiempo que toma el consumo total del agente oxidante por parte del sistema catalítico, lo cual sin duda está también relacionado con la menor carga de contaminantes orgánicos retenidos.

**Figura 35. Seguimiento a la concentración del agente oxidante en función del tiempo de regeneración durante tres ciclos consecutivos de regeneración PCFH del adsorbente extruido: recirculación batch.**



Fuente: esta investigación

Por otra parte, los análisis por EAA para el contenido de Fe lixiviado en el efluente de adsorción a las 6 h de saturación arrojaron concentraciones de Fe menores a 0,035 mg Fe/L durante los tres ciclos (después de sustraer la concentración de entrada presente en el lixiviado – 0,48 mg Fe/L); por su parte, el contenido de Fe en la fase acuosa del sistema de regeneración presentó concentraciones de Fe entre 0,319-0,398 mg/L (Tabla 25). La lixiviación de hierro está relacionada, principalmente, con la inevitable formación de agregados de  $FeO_x$  durante la incorporación de los policationes mixtos Al/Fe en las interláminas de la arcilla, los cuales se depositan sobre la superficie externa del aluminosilicato en forma mucho menos estable que el Fe en los pilares mixtos y terminan lixiviados en el medio fuertemente oxidante de la reacción catalítica. Éste factor podría explicar

indirectamente el comportamiento de la adsorción en función del número de ciclos de tratamiento, observada en la Figura 32; lo que sucede en el primer ciclo de adsorción/regeneración catalítica es que con la activación del peróxido de hidrógeno se lixivia la mayor fracción de dichos agregados superficiales de  $\text{FeO}_x$ , quedando únicamente disponible para los posteriores ciclos el Fe más activo en la reacción, es decir, el que integra los pilares mixtos Al/Fe, el cual con estos resultados demuestra ser totalmente estable frente al tratamiento PCFH en presencia del peróxido. Esta interpretación está en total concordancia con los resultados de adsorción muy similares que se observaron para los ciclos 2 y 3, en términos de capacidad máxima de adsorción.

**Tabla 25. Estabilidad del hierro fijado en el adsorbente funcionalizado frente a la regeneración catalítica PCFH**

Número de Ciclo	[Fe] (mg/L)	$\text{Fe}_{\text{lix}}$ (g)	$\text{Fe}_{\text{lix}}$ (%)
1	0,398	$1,99 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-3}$
2	0,337	$1,69 \times 10^{-4}$	$4,86 \times 10^{-3}$
3	0,319	$1,60 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-3}$

Fe AExtr-Al/Fe-PILC= 3,465 g Fe;  $\text{Fe}_{\text{lix}}$ = Hierro lixiviado

Fuente: esta investigación

En conclusión para ésta sección, los resultados de la oxidación PCFH para la regeneración del adsorbente demostraron su alta estabilidad química al someterse al ambiente fuertemente oxidante del medio de reacción PCFH, durante al menos 3 ciclos consecutivos de tratamiento. Con lo anterior, se confirma que el adsorbente funcionalizado y extruido en esta investigación constituye una potencial alternativa de bajo coste y elevada responsabilidad ambiental, en el tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario estabilizado, es decir, en la eliminación de la fracción más contaminante de material orgánico disuelto en los lixiviados.

## 5. CONCLUSIONES

Se logró por primera vez en la Universidad de Nariño la extrusión del catalizador Al/Fe-PILC lo cual permite su aplicación a escala en reactores de diversa índole que requieren un control estricto en el tamaño de partícula. De igual manera, se ha probado una estrategia novedosa de tratamiento secuencial de tipo adsorción/regeneración catalítica, como tratamiento terciario de lixiviados de relleno sanitario, efluentes altamente contaminantes y de enorme preocupación ambiental. Las principales conclusiones se resumen a continuación:

Se preparó y conformó un adsorbente funcionalizado tipo Al/Fe-PILC en forma de extruidos. Se determinó que la composición de la mezcla precursora de extrusión más adecuada en términos de: *(i)* estabilidad mecánica (resistencia a la atrición y prueba de inmersión en contaminante agitado); *(ii)* estabilidad química (mínima lixiviación de Fe) y *(iii)* capacidad de adsorción, fue la relación másica 43:19:38 (fase activa, aglomerante y agua).

Se determinaron las mejores condiciones de extrusión del material adsorbente. El uso de arcilla intercalada (no-pilarizada) como fase activa, temperatura de calcinación a 500 °C y 4 h de calcinación (en lugar de 2 h, valor típicamente empleado en la literatura), mejoraron notoriamente la resistencia mecánica del material extruido.

El proceso de conformado/pilarización simultánea del adsorbente extruido final AExtr-Al/Fe-PILC disminuyó las propiedades texturales hasta valores semejantes a los del mineral de partida, lo cual se atribuyó a la dilución de la fase intercalada en la fase aglomerante (se empleó la misma arcilla de partida BVC, en su estado natural). Sin embargo, se logró preservar una fracción importante del contenido microporoso formado en la arcilla durante el proceso de pilarización y, con ello, buena parte de sus propiedades adsorbentes.

Se construyó una columna adsorbente (50 g de adsorbente extruido), alcanzando una máxima capacidad de adsorción en batch de 1,69 mg DQO<sub>Ret</sub>/g adsorbente en la recirculación de 500 mL de lixiviado estabilizado, lo cual representa una efectividad de adsorción del 21 % del total de contaminantes altamente refractarios presentes en el lixiviado. El tiempo total de saturación de la columna fue de 72 h bajo un flujo óptimo de recirculación de 30 mL lixiviado/min.

Mediante la aplicación de un diseño estadístico de experimentos (multifactorial 3<sup>2</sup> de múltiples respuestas), se estudió el efecto simultáneo de la dosis de peróxido de hidrógeno y su flujo de recirculación sobre la regeneración catalítica PCFH del

adsorbente. La combinación de factores que alcanzó la máxima respuesta fue un flujo 160 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/min y [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> de 150 % estequiométrico.

El tratamiento secuencial de adsorción/regeneración catalítica en régimen continuo de un lixiviado de relleno sanitario con el adsorbente extruido permitió la saturación en un tiempo relativamente corto (menor a 6 horas), lo que la hace una propuesta de tratamiento rápida y costo-efectiva para tratar altos volúmenes de lixiviado.

En 3 ciclos consecutivos de adsorción/regeneración catalítica se lograron porcentajes de eliminación de DQO del 30 %, 24 % y 21 % (respectivamente) con cada ciclo de adsorción, en el tratamiento de 32,4 L de lixiviado estabilizado, lo cual demostró una alta estabilidad del adsorbente frente al reuso, lo cual obedeció a una conservación importante de las propiedades texturales y una lixiviación insignificante del metal activo (Fe).

## 6. RECOMENDACIONES

Se recomienda optimizar los parámetros de operación de la regeneración catalítica PCFH del adsorbente con el fin de maximizar las variables de respuesta en términos de porcentaje de eficiencia de eliminación de  $\text{COO}_{\text{Ret}}$  y porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaccionado; igualmente para futuras investigaciones se sugiere estudiar un menor rango de flujo de recirculación de peróxido de hidrógeno e incluir como una variable adicional el tiempo de reacción; además, realizar experimentos con puntos centrales y axiales pueden permitir acercarse más al punto óptimo del diseño.

Continuar en esta línea de investigación con la puesta a punto del sistema de tratamiento terciario adsorción/regeneración catalítica en régimen continuo a mayor escala, y determinar los parámetros operacionales adecuados que posibiliten una mayor aplicación de esta estrategia. Así mismo sería interesante adelantar un estudio de cinética de la reacción en un reactor de lecho fijo con respecto a la oxidación conducida por el proceso tipo Fenton de contaminantes inmovilizados en la superficie del adsorbente tipo Al/Fe-PILC.

Se sugiere realizar un ensayo de regeneración del adsorbente por oxidación a altas temperaturas (400-500 °C) y en flujo de aire para verificar la hipótesis de que la acumulación de contaminantes explica la pérdida de adsorción del material. Una reactivación exitosa no solo comprobaría la hipótesis, sino que, además, esto indicaría que una vez el adsorbente pierda sus capacidades de adsorción se puede volver a reusar con una regeneración de este tipo.

## BIBLIOGRAFÍA

ALI, I., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. En: J. Environ. Manage. 2012. vol. 113. p. 170-183.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for liquid limit, plastic limit and plasticity index of soils ASTM D-4318. En: ASTM International. 2005. p. 1-8.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ARANGO, P. A. Evaluación de alternativas para el tratamiento de lixiviados en el relleno sanitario Antanas del Municipio de San Juan de Pasto en Colombia. [Tesis de maestría]. Buenos Aires Argentina: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2013. p. 10-12.

ATTERBERG, A. über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Tone. En: Internationale Mitteilungen für Bodenkunde. 1911. p. 10-43.

ÁVILA, P; MONTES, M. y MIRÓ, E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. En: Chem. Eng. J. 2005. vol.109. p. 11-36.

BANAR, M. Characterization of the leachate in an urban landfill by physicochemical analysis and solid phase microextraction-GC/MS. En: Environ. Monit. Assess. 2006. vol. 121. p. 439-459.

BARRAULT, J., *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. En: Appl. Catal. B-Environ. 1998. vol. 15. p. 269–274.

BAUTISTA, P. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. En: Catal. Today. 2010. vol. 151. p. 148–152.

BENAVIDES, C. Evaluación por CG/DCE de la oxidación catalítica CWPO en la degradación de compuestos organoclorados y PCBs presentes en el lixiviado producido en el relleno sanitario Antanas de Pasto". [Trabajo de grado]. San Juan de Pasto: Departamento de Química, Universidad de Nariño, 2008. 360 p.

BERGAYA, F y LAGALY, G. Chapter 5 colloid clay science. En: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier. 2006. p. 141-245.

BRAVO, P. y LUNA, C. Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. [Trabajo de grado]. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño, 2013. p. 52-58.

BUKA, K. y SHABTAI, J. Ftir study of deuterated montmorillonites; structural features relevant to pillared clay stability. En: Clays Clay Miner. 1992. vol. 40. p. 90-102.

CALACE, N; LIBERATORI, A; PETRONIO, B.M. y PIETROLETTI, M. Characteristics of different weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. En: Environ. Pollut. (2001). vol. 113. p. 331-339.

CASAGRANDE, A. Classification and Identification of Soils. En: Trans. Am. Soc. Civil Engs. 1948. vol. 113. p. 901-930.

CATRINESCU, C; ARSENE, D. y TEODOSIU, C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. En: Appl. Catal. B-Environ. 2011. vol. 101 (3-4). p. 451-460.

CENTI, G., *et al.* Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. En: Catal. Today 2000. vol. 55. p. 5561-69.

CHAE, H. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. En: Catal Today, 2001. vol. 68. p. 31-40.

CHAFIK, T. Easy extrusion of honeycomb-shaped monoliths using Moroccan natural clays and investigation of their dynamic adsorptive behavior towards VOCs. En: J. Hazard. Mater. 2009. vol. 170. p. 87-95.

DAUD, N.K. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10. En: catalyst. Chem. Eng. J. 2010. vol. 165. p. 111-116.

DENG, Y. y ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. En: Water Res. (2006). vol. 40. p. 3683-3694.

DENG, Y., Englehardt J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. En: Waste Manage. Res. 2007. vol. 27. p. 380-388.

DERCO, J., *et al.* Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. En: Chem. Pap. Chem. Zvesti. 2010. vol. 64. p. 237-245.

DOYLE, J; WATTS, S; SOLLEY, D. y KELLER, J. Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. En: Water Sci. Technol. (2001) vol. 43. p. 315-322.

FAN, H.J; CHEN, I.W. y LEE, M.H. Using FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for landfill leachate treatment. En: Chemosphere (2007). vol. 67. p. 1647-1652.

FOO, K.Y. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. En: J. Hazard. Mater. 2009. vol. 171. p. 54-60.

FORZATTI, P; BALLARDINI, D. y SIGHICELLI, L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalyts. Catal. Today. 1998. vol. 41. p. 87-94.

FRASCARI, D; BRONZINI, F; GIORDANO, G; TEDIOLI, G. y NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. En: Chemosphere. (2004). vol. 54. p. 335-343.

FROST, R. Near-Infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. En: Vib. Spectrosc. 2001. vol. 27. p. 1-13.

GALEANO, L. A.; GIL, A. y VICENTE, M. A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)- intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. En: Appl. Catal. B-Environ. 2010. vol. 100. p. 271-281.

GALEANO, L. A; GIL, A. y VICENTE, M. A. treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. En: CHEM. ENG. J. 2011. vol. 178. p.146-153.

GAO, Y. A facile in situ pillaring method- the synthesis of Al-pillared montmorillonite. En Appl. Clay Sci. 2014. vol. 88-89. p. 228-232.

GARG, A. y MISHRA, A. Wet oxidations - An option for enhancing biodegradability of leachate derived from Municipal Solid Waste (MSW) landfill. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2010. vol. 49. p. 5575-5582.

GHOSH, D. y BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. En: Appl. Clay Sci. 2002. vol. 20. p. 295-300.

GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. En: Av. Cien. Ing. 2012. vol. 3 (2). p.137-148.

GIL, A; GANDÍA, L.M. y VICENTE, M.A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. En: Catal. Rev. 2000. vol. 42. p.145–212.

GOI, D., *et al.* Treatment of landfill leachate by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoted wet air oxidation: COD-AOX reduction, biodegradability enhancement and comparison with a Fenton-type oxidation. En: Chem. Biochem. Eng. 2009. vol. Q 23. p. 343–349.

GRIM, R. Clay Mineralogy. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1968. p. 50.

GUÉLOU, E., *et al.* Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Appl. Catal. B-Environ. 2003. vol. 44. p. 1–8.

HERMOSILLA, D; CORTIJO, M. y HUANG, C.P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. En: Sci. Total Environ. (2009). vol. 407. p. 3473-3481.

HULING, S. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study. En: J. Hazard. Mater. 2012. vol. 205– 206. p. 55–62.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Suelos. Ensayo para determinar la granulometría por tamizado. Bogotá D.C: NTC 1522 Vigente, 2008.

JOSEPH, C. *et al.* Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. En: Ultrason. Sonochem. 2009. vol. 16. p. 583–589.

KARADAG, D. *et al.* Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites. En: J. Chem. Eng. 2007. vol. 52. p. 2436-2441.

KAWAHIGASHI, F., *et al.* Post-treatment of landfill leachate using activated carbón. En: Eng. Sanit. Ambient. 2014. vol. 19 n3. p. 235-244.

KENNEDY, L. y EVERETT, J. Microbial degradation of simulated landfill leachate: solid iron/sulfur interaction. En: Adv. Environ. Res. (2001). vol. 5. (2). p.103-116.

KIM, Y.K. y HUH, I.R. Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. En: Environ. Eng. Sci. 1997. vol. 14. p. 73-79.

KJELDSEN, P; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P; ANDERS, B. y LEDIN, A., Christensen T.H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. En: Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (2002). vol. 32. pp. 297–336.

KLIMIUK, E. y KULIKOWSKA, D. Organics removal from landfill leachate and

activated sludge production in SBR reactors. En: Waste Manage. 2006. vol. 26. p. 1140-1147.

KLOPROGGE, J. T. Pillared Clays: Preparation and Characterization of clay minerals and Aluminum-Based Pillaring Agents. Geologica Ultraiectina, En: Universitats Bibliothek Clausthal. 1992. vol.91. ISBN 90-71577-45-7 p. 47.

KURNIAWAN, T. A. y LO, W.H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. En: Water Res. 2009. vol. 43. p. 4079-4091.

KURNIAWAN, T.A; LO, W.H. y CHAN, G.Y. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. En: J. HAZARD. MATER. 2006. vol. B137. p. 443-455.

KURNIAWAN, T.A; LO, W; CHAN, G. y SILLANPÄÄ, M.E.T. Biological processes for treatment of landfill leachate. En: J. environ. Monit. (2010). vol. 12. p. 2032-2047.

LACHMAN, I. y WILLIAMS, J. Extruded monolithic catalyst supports. En: Catal. Today. 1992. vol. 14. p. 317- 329.

LEOFANTI, G. Surface area and pore texture of catalysts. En: Catal. Today. 1998. vol. 41. p. 207-219.

LOMBARDI, B. *et al.* Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: Jornadas Sam Conamet – AAS, 2001. p. 253.

LOPES, C; REIS, L; DOS SANTOS, T.A. y FERNANDES, F. Landfill leachate treatment train using conventional physical chemical and Fenton processes as post treatment <sup>En:</sup> DAE. 2014. p. 47-57.

LÓPEZ, A. F. y SÁNCHEZ, I. A. Postratamiento en escala piloto del lixiviado del relleno sanitario Antanas (Pasto-Nariño) por filtración-adsorción con arena, antracita y carbón activado. En: Rev. Ing. 2015. p.10-15.

LOPEZ, A; PAGANO, M; VOLPE, A. y DI PINTO, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. En: Chemosphere 2004 vol. 54. p. 1005-1010.

MARTÍNEZ, O. M. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. [Tesis de Maestría en Ingeniería Química]. Bogotá: Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 2012. p. 91.

MINISTERIO DEL AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631

de 2015. Límites para vertimientos de aguas residuales en cuerpos de agua., Bogotá D.C., Colombia: Diario Oficial, 2015.

MOHINO, F., *et al.* High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes. En: Appl. Clay Sci. 2005. vol. 29. p. 125-136.

MOLINARD, A., Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. [Doctoral Thesis]. USA: University of Antwerp (UIA), 1994.

MOORE, D.M. y REYNOLDS, R.C. Jr. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MORENO, S; SUN KOU, R. y PONCELET, G. Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. En: J. Catal. 1996. vol. 162. p. 196-208.

MOUZDAHIR, Y. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. En: Desalination. 2010. vol. 250. p. 335-338.

NAJJAR, W; AZABOU, S; SAYADI, S. y GHORBEL, A. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe) PILC. En: Appl. CATAL. B-Environ. 2007. vol. 74. p.11-18.

NAVALON, S; ALVARO, M. y GARCÍA H., Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: Appl. Catal. B-Environ. 2010. vol. 99. p. 1-26.

NEYEN, E. y BAEYENS. J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. En: J. Hazard. Mater. 2003. Vol. B98. p. 33-50.

NOGUEIRA, R. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadato. En: Talanta 2005. vol. 66. p. 86-91.

O'LEARY, P. Tchobanoglous G. Chapter 14 Landfilling. En: Handbook of Solid Waste Management. 2 Ed. New York: Mc-Graw-Hill, 2002. p.14,1 - 14,93.

OULEGO, P; COLLADO, S; LACA, A. y DÍAZ, M. Tertiary treatment of biologically pre-treated landfill leachates by non-catalytic wet oxidation. En: Chem. Eng. J. 2015. vol. 273 p. 647-655.

PERALTA, Y., *et. al.* Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. En: Desalin. Water Treat. 2015. vol. 55. p. 647-654.

PÉREZ CARRIÓN, J. M. Análisis de flujos y factores que determinan los periodos de retención, tomo II. Manual de evaluación. Programa Regional HPE/OPS/CEPIS de Mejoramiento de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Lima, Perú: CEPIS/OPS, 1992. p. 88.

PINNAVAIA, T. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. En: J. Mol. Catal. 1984. vol. 27. p. 195–212.

PUSAPAZ, N. Estudio del conformado de catalizadores tipo Al/Fe-PILC: propiedades mecánicas, fisicoquímicas y catalíticas. Informe final Joven Investigador. Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC. Pasto: Universidad de Nariño, 2016.

RENOU, S; GIVAUDAN, J.G; POULAIN, S. y DIRASSOUYAN, F., Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. En: J. Hazard. Mater. 2008. vol. 150. p. 468-493.

RENOU, S; POULAIN, S. y GIVAUDAN, J.G., Moulin P. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. En: J. Membrane Sci. 2008. vol. 313. p. 9-22.

RODRÍGUEZ, A., *et al.* Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. Ind. Eng. Chem. Res. 2010. vol. 49. p. 498–505.

RUSSELL, J.D; FARMER, V.C. y VELDE, B. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. En: Min. Mag. 1970. vol. 37. p. 292-869.

SANABRIA, N. *et al.* Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. En: Appl. Clay Sci. 2010. vol. 47. p. 283–289.

\_\_\_\_\_. Pillared clays with Al–Fe and Al– Ce–Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. En: Appl. Catal. A. 2009. vol. 356. p. 243–249.

SANABRIA, N. R; MOLINA, R. y MORENO, S. Extruidos de AlFe-PILC en la oxidación catalítica de fenol. En: Revista Colombiana de Química. 2010. vol. 39 (1). p. 73-84.

SANTIAGO, C. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. En: Scribd Books. 2012. 1(2):23

SCHÜTH, F. y HESSE, M. Formation of the Final Catalyst: Catalyst Forming. En: Handbook of Heterogeneous Catalysis. vol. 8. 2 Ed. Wiley-VCH. 2008. p. 676-699.

SHILTON, A. y PEARSON, H. Pond Treatment Technology: Microbiology of waste stabilization ponds. London UK: IWA Publishing, 2005. p. 479.

SING, K., *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure Appl. Chem. 1985. vol. 57. p. 603 – 619.

SUN KOU, M.R. Arcillas pilareadas: un nuevo tipo de material microporoso y sus aplicaciones en adsorción y catálisis. En: Revista de Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. 2000. vol. XIV. No 2. p. 177-189.

TATIBOUËT, J-M; GUÉLOU, E. y FOURNIER, J., Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. En: Top. Catal. 2005. vol. 33. p. 225–232.

TIMOFEEVA, M. *et al.* Dashinamzhilova E.Ts. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. En: Appl. CATAL. B-Environ. 2009. vol. 88. p. 127–134.

\_\_\_\_\_. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. En: Appl. Catal. B-Environ. 2009. vol. 90. p. 618–627.

TORANZO, R. Pillaring of saponite with zirconium oligomers. En: Micropor. Mesopor. Mat. 1998. vol.24 p. 173-188.

TREBOUET, D; SCHLUMPF, J; JAOUEN, P. y QUEMENEUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. En: Water Res. (2001) vol. 35. p. 2935–2942

UMAR, M. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. En: Waste Manage. 2010. vol. 30. p. 2113–2121.

VALKAJ, K.M; KATOVID, A. y ZRNČEVID, S. Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2011. vol. 50. p. 4390–4397.

VENU, D., *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate using peroxicoagulation process. En: Sep. Purif. Technol. 2014. vol. 129. p. 64-70.

WANG, F. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment — A review. J. Environ. Eng. 2003. vol. 2. p. 413-427.

\_\_\_\_\_. Trichlorophenol-promoted catalytic wet oxidation of humic substances and stabilized landfill leachate. En: Chem. Eng. J. (2014). vol. 247. p. 216-222.

\_\_\_\_\_. Hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures prepared from zeolite ZSM-5. J. En: Mater. Sci. 2007. vol. 42. p. 401-405.

WILSON, M.J. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. New York: Chapman & Hall, 1995.

ZHANG, H., Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. En: J. Hazard. Mater. 2009. vol. 161. p.1306–1312.

# **ANEXOS**

## **Anexo A. Determinación Demanda Química de Oxígeno (DQO) rango alto (100-1000 mgO<sub>2</sub>/L)**

La Determinación de DQO se realizó por el método colorimétrico a reflujo cerrado (5220D). La DQO es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en una muestra, tanto orgánicos como inorgánicos, por la acción de agentes fuertemente oxidantes en medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg O<sub>2</sub>/L). La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua, mientras el nitrógeno orgánico se convierte en amoníaco.

### **PREPARACIÓN DE REACTIVOS**

#### **DICROMATO DE POTASIO**

Se disolvieron 10,22 g de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (previamente seco a 105°C durante 2 h) en 500 mL de agua tipo II; seguidamente se adicionaron 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado y 33,3 g de sulfato de mercurio (HgSO<sub>4</sub>) y se aforó a 1 L con agua tipo II.

#### **REACTIVO ÁCIDO SULFÚRICO**

Se disolvieron 10,12 g de sulfato de plata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. Se dejó en reposo durante 24 h para lograr la disolución total del sulfato de plata y se almacenó en un frasco para evitar su descomposición.

#### **PATRONES FTALATO ÁCIDO DE POTASIO (FHP)**

Se disolvieron 0,85 g de FHP (previamente seco a 110 °C por 2 h) en 1 L de agua tipo II. Esta disolución presenta una DQO teórica de 1000 mg O<sub>2</sub>/L, a partir de la cual se prepararon los patrones necesarios para construir la recta de calibración.

### **ADICIÓN DE REACTIVOS**

La reacción para la determinación de DQO se inicia cuando se mezcla la muestra con el reactivo ácido sulfúrico y la disolución de digestión de dicromato de potasio tal como se indica a continuación. En el caso de la determinación de DQO en patrones se usa en lugar de muestra el mismo volumen de disolución patrón de interés.

Reactivo	Cantidad (mL)	Función
Patrones preparados a partir de una solución de Ftalato Ácido de Potasio FHP con DQO teórica de 1000 mg O <sub>2</sub> /L		Solución Patrón
Muestra	2,5	Matriz a analizar
Reactivo de Ácido Sulfúrico	3,5	Catalizador
Solución de Digestión de Dicromato de Potasio	1,5	Analito a medir

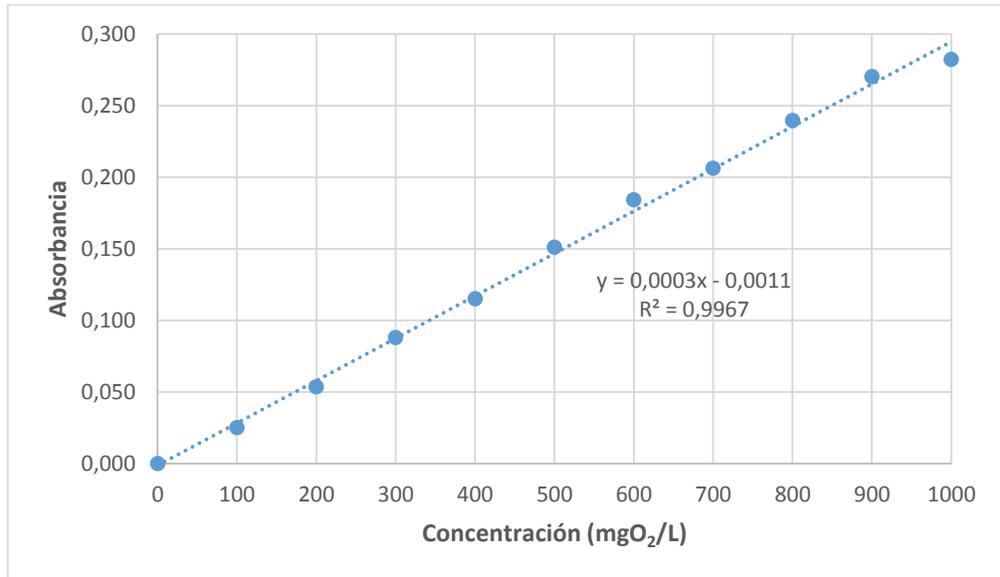
La adición de reactivos se llevó a cabo en tubos de digestión de 10,0 mL provistos con tapa rosca, una vez finalizada la adición los tubos se taparon y se agitaron. Posteriormente se sometieron a digestión a 150°C durante 2 horas en un termoreactor Spectroquant TR 620, MERCK. Finalizada la digestión las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se leyó su absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300.

#### Elaboración de la recta de calibración

Patrón	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Absorbancia 600 nm (Promedio)
Blanco	0	0,000
1	100	0,025
2	200	0,054
3	300	0,088
4	400	0,115
5	500	0,151
6	600	0,184
7	700	0,206
8	800	0,240
9	900	0,270
10	1000	0,282

Un volumen de 100,0 mL de cada patrón se preparó a partir de una disolución estándar de FHP, la cual posee una DQO teórica 1000 mgO<sub>2</sub>/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se prepara adicionando agua tipo II en lugar del volumen de muestra o patrón.

Recta de calibración DQO rango Alto (100-1000 mg O<sub>2</sub>/L)



Fuente: esta investigación

## Anexo B. Curvas de calibración Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

### Condiciones de análisis EAA

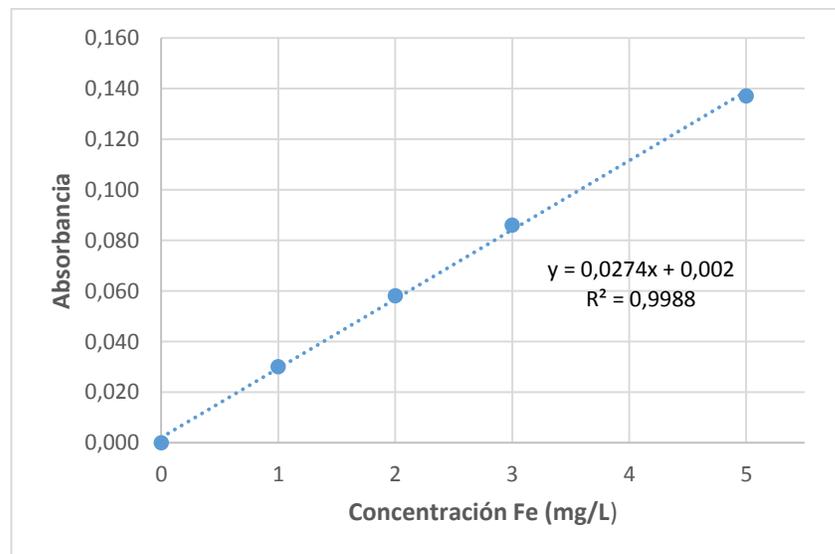
Elemento	Longitud de onda analítica (nm)	Relación de gases
Hierro	248,3	Aire-Acetileno
Aluminio	309,3	Óxido Nitroso-Acetileno

### Elaboración de la curva de calibración de hierro

Cuatro patrones de Fe se prepararon a partir de la disolución estándar de Fe, la cual posee una concentración teórica de 1000 mg/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se preparó adicionando agua tipo II en lugar del volumen de patrón.

Patrón	[Fe] (mg/L)	Absorbancia 248,3 nm (Promedio)
Blanco	0	0,000
1	1	0,030
2	2	0,058
3	3	0,086
4	5	0,137

### Recta de calibración para determinación de Fe por EAA

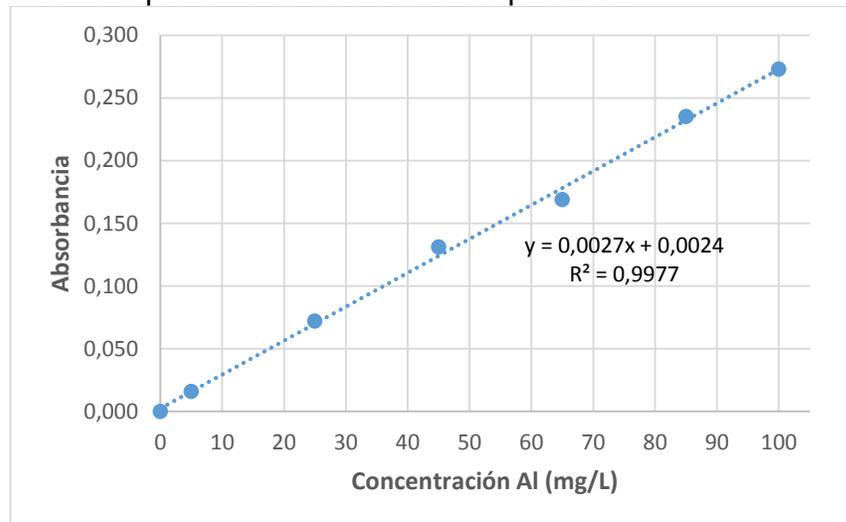


## Elaboración de la recta de calibración de aluminio

Seis patrones de Al se prepararon a partir de la disolución estándar de Aluminio, la cual posee una concentración teórica de 1000 mg/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se preparó adicionando agua tipo II en lugar del volumen de patrón.

Patrón	[Al] (mg/L)	Absorbancia 309,3 nm (Promedio)
Blanco	0	0,000
1	5	0,016
2	25	0,072
3	45	0,131
4	65	0,169
5	85	0,235
6	100	0,273

Recta de calibración para determinación de Al por EAA



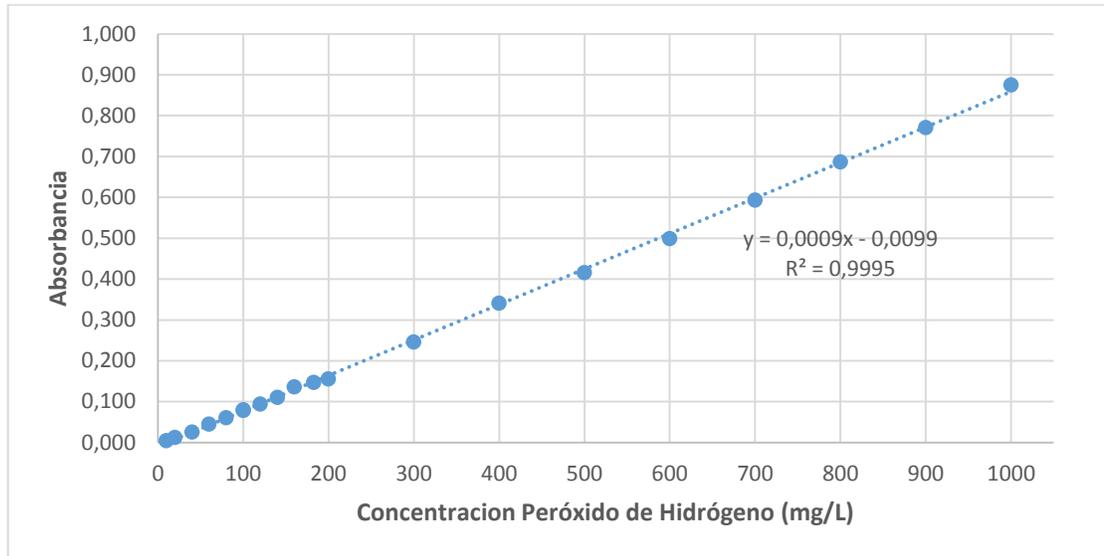
Fuente: esta investigación

**Anexo C. Recta de calibración determinación de peróxido de hidrógeno  
remanente por el método del Metavanadato**

**Elaboración de la recta de calibración**

<b>Patrón</b>	<b>[NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>] (mg/L)</b>	<b>Absorbancia 453 nm (Promedio)</b>
Blanco	0	0,000
1	10	0,005
2	20	0,012
3	40	0,026
4	60	0,045
5	80	0,060
6	100	0,080
7	120	0,094
8	140	0,110
9	160	0,136
10	183	0,147
11	100	0,079
12	200	0,156
13	300	0,246
14	400	0,341
15	500	0,416
16	600	0,499
17	700	0,593
18	800	0,686
19	900	0,771
20	1000	0,875

### Recta de calibración Metavanadato (10-1000 mg/L)



Fuente: esta investigación

## **Anexo D. Determinación de Carbono Orgánico Oxidable (COO)**

La concentración de materia orgánica que no se logró oxidar mediante la PCFH se cuantificó empleando el método colorimétrico de Walkley Black.

El principio de este método se basa en el tratamiento de la muestra sólida con un volumen suficiente de solución de dicromato de potasio que actúa como agente oxidante, en un medio de ácido sulfúrico concentrado. El calor desprendido por la reacción exotérmica del ácido al diluirse, favorece la reacción del dicromato para que oxide la materia orgánica. Se desarrolla un color verde por el ácido crómico reducido, el cual es proporcional a la materia orgánica y se puede determinar en un colorímetro a 585 nm.

La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:



### **PREPARACIÓN DE REACTIVOS**

#### **Solución patrón de carbono (5000 mg/L)**

Se pesaron 1,2499 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) y se disolvieron en 50,0 mL de agua tipo II. Se trasvaso la solución y se aforó a 100,0 mL con agua tipo II.

#### **Dicromato de potasio 2n**

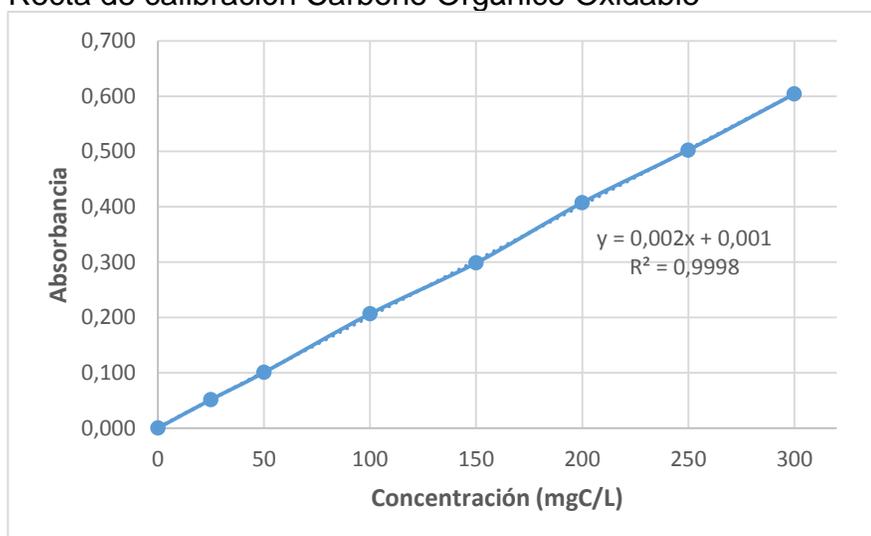
Se pesaron 98,18 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (previamente seco a 105°C durante 2 horas), los cuales se disolvieron en 800 mL de agua tipo II. Se calentó hasta disolución completa, se dejó enfriar y luego se aforó a 1,0 L.

#### **Elaboración de la recta de calibración**

50,0 mL de siete patrones se prepararon a partir de la disolución estándar de carbono, la cual posee una concentración teórica de 5000 mg/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se preparó adicionando agua tipo II en lugar del volumen de patrón.

Patrón	[COO] (mg/L)	Absorbancia 585 nm (Promedio)
Blanco	0	0,000
1	25	0,052
2	50	0,101
3	100	0,207
4	150	0,299
5	200	0,408
6	250	0,503
7	300	0,604

Recta de calibración Carbono Orgánico Oxidable



Fuente: esta investigación

### Tratamiento de las muestras

Las muestras sólidas resultantes del proceso de adsorción/regeneración catalítica, fueron retiradas de la columna y se secaron a 40 °C. Una vez secas se maceraron y tamizaron a malla N° 60 ( $\Phi \leq 0,250$  mm). Se pesó 1,0 g de la muestra y se trasvasó a un erlenmeyer de 125 mL en donde se agregaron 5,0 mL de  $K_2Cr_2O_7$  (2 N), teniendo cuidado de que la muestra quede impregnada del reactivo. A continuación, se agregaron 10,0 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se agitó suavemente durante 30 segundos. Se dejó la mezcla en reposo durante 30 minutos; luego se añadieron 10,0 mL de agua tipo II, se dejó en reposo hasta alcanzar temperatura ambiente y se trasvasó todo el contenido a un balón y se aforó a 50,0 mL. Se dejó decantar durante 24 h y finalmente se leyó la absorbancia a 585 nm en un espectrofotómetro MERCK PHARO 300, longitud de onda a la cual absorbe el ácido crómico reducido, el cual es proporcional a la materia orgánica que

reacciona, las concentraciones de COO se calcularon empleando la recta de calibración preparada previamente.

Teniendo en cuenta el volumen de dilución en el tratamiento de las muestras (0,05 L), las concentraciones de COO se expresaron en términos de carbono orgánico oxidable retenido por gramo de adsorbente  $\text{COO}_{\text{Ret}}$  ( $\text{mg C}_{\text{Ret}}/\text{g AExt-AI/Fe-PILC}$ ).

## Anexo E. Productos de divulgación científica

Se presentaron los siguientes productos de divulgación científica en congresos nacionales e internacionales de reconocido prestigio en el área química y de los nuevos materiales, los cuales contribuyen al fortalecimiento y proyección de las líneas adscritas al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC del Departamento de Química – Universidad de Nariño.

1. “Preparación de una arcilla pilarizada con Al/Fe en medio concentrado a escala piloto”. Autores: Carolina Cerón, Nataly Pusapaz y Luis Alejandro Galeano. Memorias del II Congreso Latinoamericano de Estudiantes de Química y XI Congreso Nacional de Estudiantes de Química Pura y Aplicada”). 8 al 11 de abril de 2014, Universidad de Caldas, Manizales- Caldas. Modalidad Póster.



2. “Al/Fe-PILC catalyst bench-scale preparation and shaping as extrudates”. Autores: Nataly Pusapaz y Luis Alejandro Galeano. Memorias del XXIV International Materials Research Congress. 16 – 21 de Agosto de 2015. Cancún-México. Modalidad Póster.

