Aplicación en régimen continuo de la tecnología de Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda para la producción de agua potable

Gustavo Adolfo Pinchao Chalaca

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Bogotá D.C, Colombia

2019

Aplicación en régimen continuo de la tecnología de Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda para la producción de agua potable

Gustavo Adolfo Pinchao Chalaca

Tesis como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director

José Herney Ramírez Franco, I.Q., *MSc., Ph.D*

Codirector (a)

Luis Alejandro Galeano, Qco., *MSc., Ph.D*

Línea de Investigación

Procesos Avanzados de Oxidación

Grupo de Investigación

Grupo de Investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Colombia

Línea de Investigación

Tecnologías para el tratamiento y recuperación de agua y aire

Grupo de Investigación

Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, Universidad de Nariño

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Bogotá D.C, Colombia

2019

A mi padre Bolivar quien me enseñó que emprender grandes proyectos es cuestión de espíritu y a mi madre Lucia gracias por su comprensión infinita en todo momento.

Agradecimientos

El autor expresa sus agradecimientos a:
Ing. Herney Ramírez, profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y director de mi tesis por su permanente colaboración y valiosos aportes para la ejecución de este proyecto investigativo.

Dr. Luis Alejandro Galeano, profesor del Departamento de Química de la Universidad de Nariño y coordinador del Proyecto Agua Potable Nariño - SGR por su apoyo, confianza y permanente asesoría.

Integrantes del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis: Viviana, Ana María, Lucero, Carlos y Lucia por su constante ayuda desinteresada en la consecución de los experimentos que día a día se realizaban sin importar el horario de trabajo.

Al Químico Joseph Muñoz por sus grandes aportes al entendimiento de la parte estructural y fisicoquímica del catalizador utilizado en el desarrollo de éste trabajo.
.

Resumen

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP) son muy eficientes en la degradación del contenido orgánico disuelto en el agua; sin embargo, su potencial para mejorar las plantas de tratamiento de agua potable se ha estudiado solo marginalmente. En este trabajo se evaluó la viabilidad de aplicación de la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) para la eliminación de Materia Orgánica Natural (MON) utilizando un modelo sintético en presencia de un catalizador Al/Fe-PILC. El proceso se optimizó mediante la maximización simultánea de la eficiencia de mineralización de COT y de reacción de H_2O_2 bajo características fisicoquímicas variables del afluente en tres tipos de reactores de flujo continuo: reactor slurry, lecho fijo y lecho fluidizado. Para la optimización se ejecutaron diseños experimental estadísticos tipo central compuesto, ortogonal y rotable para cada reactor; el análisis vía superficies de respuesta teniendo como factores dosis de H_2O_2 y carga de catalizador. Las máximas eficiencias de mineralización de MON y de reacción de H_2O_2 obtenidas en reactor slurry fueron 37 % y 60 %, respectivamente, lecho fijo (24,3 % y 51,2 %) y lecho fluidizado (46,2 % y 57,6 %). Con los resultados de optimización, las eficiencias de mineralización, costos de instalación y de operación, se logró definir el tipo de reactor más apropiado para adaptar la PCFH a las necesidades de potabilización en una posterior etapa de escalamiento. Se encontró que el reactor de lecho fluidizado es el más eficiente para la aplicación de la tecnología PCFH en una mayor escala.

Palabras clave: Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda, Fenton heterogéneo, Metodología de Superficie de Respuesta, reactor catalítico heterogéneo, catalizador Al/Fe-PILC.

Abstract

Advanced oxidation Processes are able to efficiently remove the organic matter dissolved in water; however, their potential as a feasible process in drinking water treatment plants has been only marginally studied. Thus, this project assessed the feasibility of application of the Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) in the elimination of Natural Organic Matter (MON) from a synthetic model surrogate in the presence of an Al/Fe-PILC catalyst. The process was optimized by means of simultaneous maximization of both COT mineralization performance and fraction of reacted hydrogen peroxide under variable inffluent physicochemical features in three different types of continuous flow reactors, namely slurry, fixed bed and fluidized bed. An ortogonal, rotatable, central composite statistic experimental design of experiments was executed for each reactor, which was then analyzed by Response Surface Methodology (RSM) taking into account two main variables: hydrogen peroxide dose and catalyst amount. As a result, efficiencies of MON mineralization and reacted hydrogen peroxide fractions reached 37 % and 60 % respectively, for the slurry reactor, 24.3 % and 51.2 % for the fixed bed reactor and 46.2 % and 57.6 % in the fluidized bed reactor. By accounting such optimal parameters together with mineralization efficiencies, installation and operational costs, it was achieved to define most feasible continuous flow reactor for adapting CWPO to the requirements of drinking water treatment plants supporting a forthcoming scaling-up process. The fluidized bed reactor was found to be the most promising for the CWPO application at big scale in drinking water treatment under continuous flow.

Keywords: Catalytic Wet Peroxide Oxidation, heterogeneous Fenton, Response Surface Methodology, Heterogeneous Catalytic Reactor, Al/Fe-PILC clay catalyst.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XVI**

Lista de Símbolos y abreviaturas ..... **XVIII**

Introducción **1**

1. Mineralización de materia orgánica natural **5**
1.1 Coagulación/floculación 6
1.2 Filtración por lechos porosos 7
1.3 Filtración por membranas 8
1.4 Resinas de intercambio iónico 8
1.5 Procesos biológicos 9
1.6 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) 9
1.6.1 Ozonización 10
1.6.2 Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton 12
1.6.3 Fotocatálisis 15
1.6.4 Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) 16

2. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor slurry de régimen continuo 21
2.1 Optimización para la remoción de fenol en el reactor slurry de régimen continuo mediante PCFH 21
2.1.1 Materiales y métodos 23
2.1.2 Resultados y discusión 32
2.2 Optimización para la remoción de MON en el reactor slurry de régimen continuo mediante PCFH 49
2.2.1 Materiales y métodos 49
2.2.2 Resultados y discusión 53
2.3 Conclusiones 64

3. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor de lecho fijo de régimen continuo **67**
3.1 Materiales y métodos 68
3.1.1 Preparación de catalizador Al/Fe-PILC extruido 68
3.1.2 Experimentos catalíticos para la optimización de la remoción de MON en el reactor de lecho fijo de régimen continuo 69
3.2 Resultados y discusión 74

3.2.1 Características mecánicas del catalizador Al/Fe-PILC extruido 74
3.2.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador Al/Fe-PILC extruido 75
3.2.3 Evaluación del tipo de régimen de operación del reactor 77
3.2.4 Estabilidad y reúso del catalizador 78
3.2.5 Optimización de las condiciones de operación en el reactor de lecho fijo de régimen continuo para la mineralización de MON 79
3.3 Conclusiones 87

4. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo 89
4.1 Materiales y métodos 90
4.1.1 Experimentos catalíticos para la optimización de la remoción de MON en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo 91
4.1 Resultados y discusión 96
4.1.1 Evaluación del tipo de régimen de operación del reactor. 96
4.1.2 Estabilidad y reúso del catalizador 99
4.1.3 Optimización de las condiciones de operación en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo para la mineralización de MON 100
4.2 Conclusiones 107

5. Determinación del reactor más eficiente para la implementación de tecnología PCFH 109
5.1 Criterios de calificación para la selección del mejor reactor en la aplicación de la tecnología PCFH en la producción de agua potable. 109
5.2 Conclusiones 121

6. Conclusiones y recomendaciones Generales 123
6.1 Conclusiones 123
6.2 Recomendaciones 124

Bibliografía 126

Lista de figuras

Pág.

Figura 2-1:Montaje experimental del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de fenol.....28
Figura 2-2:**(a)** Isoterma de adsorción del catalizador Al/Fe-PILC producido a escala de 1,0 kg en polvo (CP) y de la arcilla refinada (CR) **(b)** Patrones de difracción de rayos X en polvo de la arcilla refinada (CR) y del catalizador Al/Fe-PILC (CP).....32
Figura 2-3:Concentración de hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC utilizado en experimentos consecutivos: 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15. 34
Figura 2-4: Diagrama térmico simultáneo (ATD/ATG) para (a) Catalizador Al/Fe-PILC (CP) y (b) catalizador Al/Fe-PILC (UCP).....35
Figura 2-5: Espectros TFIRD para catalizador Al/Fe-PILC (CP) y catalizador Al/Fe-PILC usado (UCP) 36
Figura 2-6: Mediciones de la distribución del tiempo de residencia para el reactor slurry. Volumen de reacción=1,0 dm^3, Q = 20 cm^3/min, pH = 7,0, [Al/Fe-PILC] = 1,0 g/dm^3.....37
Figura 2-7:Efecto del tamaño de partícula de catalizador sobre (a) Eliminación de COT y (b) degradación de fenol en régimen semi-batch (Volumen de reacción = 1.0 dm^3, T = 18.0 +/- 1.0 °C, presión atmosférica= 76 kPa, velocidad de agitación = 600 rpm, $[Fenol]_0$ = 0,46 mmol/dm^3, pH = 3,7; Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min, $[H_2O_2]_0$ = 5,8 mmol/dm^3, [Al/Fe-PILC]= 0,50 g/dm^3.....38
Figura 2-8:Respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ como función del tiempo de operación del experimento 1 en el reactor slurry para la mineralización de fenol. (Tabla 2-2): Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 5,0 +/- 1.0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 5,5; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{fenol} = 8.0 cm^3/min; $[fenol]_0$ = 0,226 mmol/dm^3 ($[COT]_0$ = 16,4 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =16,9 mmol/dm^3; [Al/Fe-PILC] = 1,75 g/dm^3 y tiempo de residencia=135 min. 39
Figura 2-9: Superficie de respuestas optimizadas por separado en la degradación de fenol en el reactor slurry a) ε_{COT}, (b) ε_F y (c) $[H_2O_2]_r$ como función de los factores experimentales: Concentración de catalizador [Al/Fe -PILC] y dosis de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$. ...44
Figura 2-10:Superficie de optimización de multirespuesta en la degradación de fenol sobre el reactor slurry (Función deseabilidad: maximizar ε_{COT} y ε_F y minimizar $[H_2O_2]_r$) ..46
Figura 2-11:Eliminación de fenol en condiciones óptimas de la tecnologia PCFH en el reactor slurry para las respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ como función del tiempo de operación: Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 18.0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,0; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{Fenol} = 8.0 cm^3/min; $[Fenol]_0$ = 0,276

mmol/dm^3 ([COT]$_0$ = 20,0 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min; [H_2O_2]$_0$ =20,91 mmol/dm^3; [Al/Fe-PILC] = 1,77 g/dm^3 y tiempo de residencia=135 min. 48
Figura 2-12:a) Isotermas de adsorción y b) Patrones de difracción de rayos X del catalizador Al/Fe-PILC producido a escala piloto (CPP)..... 53
Figura 2-13: Concentración de hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC utilizado en experimentos consecutivos: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11 y 14 en la mineralización de MON del reactor slurry correspondientes a puntos centrales en el factor concentración de catalizador del diseño experimental (Tabla 2-5). 55
Figura 2-14: Diagrama térmico simultáneo (DTS/TGA) para (a) Catalizador Al/Fe-PILC-CPP y (b) catalizador Al/Fe-PILC usado (CPPU) 56
Figura 2-15: Espectros TFIRD para (a) Catalizador Al/Fe-PILC- CPP y (b) catalizador Al/Fe-PILC usado (CPPU)..... 57
Figura 2-16: Respuestas ε_{COT}, ε_{H2O2} como función del tiempo de operación del experimento 1 en la mineralización de MON sobre el reactor slurry. Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 16,4 +/- 1.0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,55; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; [COT]$_0$ = 13,2 mg /dm^3; Q_{H2O2} = 0,5 cm^3/min; [H_2O_2]$_0$ = 249 mg/dm^3; [Al/Fe-PILC-CPP] = 6,12 g/dm^3 y tiempo de residencia=145 min. 58
Figura 2-17: Superficie de respuestas optimizadas por separado en la degradación de MON en el reactor slurry a) ε_{COT} y (b) ε_{H2O2} como función de los factores experimentales: Concentración de catalizador [Al/Fe -PILC] y relación mg de H_2O_2/mg COT..... 62
Figura 2-18: Superficie de optimización de multirespuesta en la degradación de MON sobre el reactor slurry (Función deseabilidad: maximizar ε_{COT} y ε_{H2O2}) del proceso PCFH en la degradación del MON en un reactor slurry en régimen continuo. 63
Figura 2-19: Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor slurry en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y ε_{H2O2} como función del tiempo de operación: Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 18,0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,5; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; [COT]$_0$ = 13,2 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 0,5 cm^3/min; [H_2O_2]$_0$ = 645 mg/dm^3; [Al/Fe-PILC-CPP] = 6,6 g/dm^3 y tiempo de residencia=145 min. 64
Figura 3-1: Montaje experimental reactor de lecho fijo 71
Figura 3-2: Concentración de MON y de H_2O_2 a la salida del reactor de lecho fijo del ensayo 1 (Tabla 3-1) en función del tiempo de operación.T_0 = 20,0 +/- 1.0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH_0 = 7,2; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; [COT]$_0$ = 9,56 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min 72
Figura 3-3: Efecto del tamaño del extruido sobre la eficiencia de mineralización de MON en el reactor de lecho fijo. 74
Figura 3-4: (a)Patrones de difracción de rayos X (b) Isotermas de adsorción (c) y (d) Diagrama térmico simultáneo (ATD/ATG) del catalizador Al/Fe-PILC conformado (CE) y del catalizador Al/Fe-PILC conformado utilizado (CEU) 76
Figura 3-5: Mediciones de la distribución de tiempo de residencia del reactor de lecho fijo 77

Figura 3-6: Hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC conformado en las corridas consecutivas para mineralización de MON en el reactor de lecho fijo, correspondientes a puntos centrales en el factor carga de catalizador del diseño experimental (Tabla 3-1) ..78
Figura 3-7: Superficies de respuesta optimizadas para la respuesta (a) ε_{MON} (b) ε_{H2O2} como función de los factores experimentales: altura de la cama de catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno 82
Figura 3-8: Perfil de concentración axial del peróxido de hidrógeno en el reactor de lecho fijo en régimen continuo. T_0 = 20,0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 6,2; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 9,45 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =635 mg/dm^3; HCC = 28,0 cm.....83
Figura 3-9: Superficie optimizada de múltiples respuestas en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fijo (función deseabilidad maximizada en ε_{MON} y ε_{H2O2} para la mineralización de MON en el reactor de lecho fijo mediante PCFH con catalizador Al/Fe-PILC extruido.....85
Figura 3-10:Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor de lecho fijo en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y ε_{H2O2} T_0 = 20,0 C; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,2; Q_{MON} = 8,0 cm_3/min; $[COT]_0$ = 10,0 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$=472 mg de H_2O_2/dm^3 86
Figura 4-1: Catalizador Al/Fe-PILC en forma de microesferas después de 3 horas de operación en el RLF 90
Figura 4-2: Montaje experimental del reactor de lecho fluidizado 93
Figura 4-3: Concentración de MON y de H_2O_2 a la salida del reactor de lecho fluidizado del ensayo 1 en función del tiempo de operación: T_0 = 20.0; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,5; Q_{MON} = 96,2 cm^3/min; $[COT]_0$ = 13,2 COT/dm^3; Q_{H2O2} = 2,0 cm^3/min.....94
Figura 4-4: Mapa de régimen de flujo para el lecho fluidizado trifásico 96
Figura 4-5: Fracción volumétrica de aire en el sistema trifásico agua, aire y catalizador Al/Fe-PILC.....97
Figura 4-6: Distribución de tiempo de residencia de la fase liquida en el reactor de lecho fluidizado a diferentes caudales de aire.....98
Figura 4-7: Hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC en las corridas consecutivas para la mineralización de MON en el reactor de lecho fluidizado, correspondientes a puntos centrales en el factor concentración de catalizador del diseño experimental (Tabla 4-1).99
Figura 4-8: Superficies de respuesta optimizadas en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fluidizado para la respuesta (a) ε_{MON} (b) ε_{H2O2} como función de los factores experimentales: concentración de catalizador Al/Fe-PILC (g/dm^3) y dosis de peróxido de hidrógeno (mg H_2O_2/mg COT) 103
Figura 4-9: Superficie optimizada de múltiple respuesta en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fluidizado (función deseabilidad maximizada en ε_{MON} y ε_{H2O2} para la mineralización de MON en reactor de lecho fluidizado mediante PCFH con catalizador Al/Fe-PILC.....105
Figura 4-10: Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor de lecho fluidizado en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y $\varepsilon_{H2O2}$$T_0$ = 21.0 +/- 1.0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,0; Q_{MON} = 96,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 10,5 mg COT/dm^3; $[H_2O_2]_0$ = 1411 mg/dm^3; Q_{H2O2} = 2,0 cm^3/min.....106

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Reportes sobre mineralización de MON vía ozonización 11
Tabla 1-2: Reportes sobre mineralización de MON vía Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton 14
Tabla 1-3: Reportes sobre mineralización de MON vía fotocatálisis. 16
Tabla 1-4: Reportes sobre mineralización de MON vía la tecnología PCFH 18
Tabla 2-1: Remoción de contaminantes via PCFH 22
Tabla 2-2: Diseño estadístico central compuesto del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de fenol mediante PCFH..... 29
Tabla 2-3: Contenido de Al y Fe, espaciado basal y propiedades texturales de la arcilla refinada (CR) y el catalizador Al/Fe-PILC (CP). 33
Tabla 2-4: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la mineralización de fenol en el reactor slurry..... 42
Tabla 2-5: Diseño estadístico central compuesto del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de MON mediante PCFH 52
Tabla 2-6: Contenido de Al y Fe, espaciado basal y propiedades texturales de la arcilla refinada (CR) y del catalizador Al/Fe-PILC –CPP en polvo y de tamaño de 0,30 mm. 54
Tabla 2-7: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{COT} y ε_{H2O2} en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la mineralización de MON sobre el reactor slurry 59
Tabla 3-1: Resultados del diseño experimental central compuesto (DOE 2) para el reactor de lecho fijo en régimen continuo para mineralización de Materia orgánica Natural mediante la tecnología PCFH 73
Tabla 3-2: Propiedades mecánicas y superficiales de los extruidos a distintas relaciones H/D de los extruidos..... 75
Tabla 3-3:Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{MON} y ε_{H2O2} en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la optimización del reactor de lecho fijo..... 80
Tabla 4-1: Resultados del diseño experimental central compuesto para el reactor de lecho fluidizado en régimen continuo para mineralización de Materia orgánica Natural mediante la tecnología PCFH 95

Tabla 4-2: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{MON} y ε_{H2O2} en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta 101
Tabla 5-1: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor Slurry en régimen continuo y consumo energético para purificación de 1,0 dm^3 110
Tabla 5-2: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor de lecho fijo en régimen continuo 111
Tabla 5-3: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor de lecho fluidizado en régimen continuo 111
Tabla 5-4: Precios unitarios de los consumibles para el proceso PCFH en COP 113
Tabla 5-5: Resumen de los valores de los criterios para la selección del mejor reactor. 116
Tabla 5-6: Normalización de cada uno de los criterios 117
Tabla 5-7: Matriz de calificación de cada criterio 118
Tabla 5-8: Matriz de decisión para la definición del mejor reactor para la aplicación de la tecnología PCFH en la mineralización de MON 119

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Área	m^2	$\iint dx\,dy$
S_{BET}	Área interna del sólido	$\frac{m^2}{g}$	ver DIN ISO 9277
$S_{\mu p}$	Área transversal de la fase gaseosa	$\frac{m^2}{g}$	ver DIN ISO 9277
S_{ex}	Área externa	$\frac{m^2}{g}$	ver DIN ISO 9277
$S_{\mu p}$	Volumen de microporo	$\frac{cm^3}{g}$	
Q	Caudal	$\frac{cm^3}{min}$	
d_{001}	Espaciado basal		
$E(t)$	Función de densidad de tiempo de residencia	1	Ec. 2.1

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ε_F	Eficiencia de degradación de fenol	%	Ec. 2.4
$\varepsilon_{COT\ \iota}$	Eficiencia de mineralización de MON	%	Ec. 2.3
$\varepsilon_{H_2O_2}$	Eficiencia de reacción del H_2O_2	%	Ec. 2.11
τ	Tiempo de residencia	(min)	Ec. 2.2
λ	Longitud de onda	nm	

Subíndices

Subíndice	Término
0	Condición inicial

Superíndices

Superíndice	Término
N	Exponente, potencia

Abreviaturas

Abreviatura	Término
MON	Materia orgánica Natural
POAs	Procesos de oxidación avanzada
SPDs	Subproductos de desinfección
COT	Carbono orgánico total
Al/Fe-PILC	Catalizador tipo arcilla pilarizada con aluminio-hierro
PCFH	Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda
COD	Carbono orgánico disuelto
PTAP	Planta de tratamiento de agua potable
THM	Trihalometanos
AHA	Ácidos haloacéticos
CP	Arcilla pilarizada
CR	Arcilla Refinada
FRX	Fluorescencia de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
ATG	Análisis termo gravimétrico
ATD	Análisis térmico diferencial
UCP	Catalizador Al/Fe-PILC usado
CPP	Catalizador Al/Fe-PILC producido a escala piloto.
Dp	Diámetro de partícula
Rp	Relación mg de H_2O_2/mg de COT
RCA	Relación catalizador/aglomerante
RLS	Relación líquido/sólido
BV	Arcilla del Valle del Cauca
C1	Arcilla clase 1-PAC Minerales
C2	Arcilla clase 2-PAC Minerales
C3	Arcilla clase 3-PAC Minerales
CE	Catalizador extruido
CEU	Catalizador extruido usado
SCFH	Pies cúbicos por hora

Introducción

La Materia orgánica natural (MON) que se encuentra muy frecuentemente en aguas superficiales es una matriz compleja de compuestos orgánicos en gran parte de carácter alifático altamente coloreada con una amplia variedad de composiciones químicas y tamaños moleculares donde principalmente se puede encontrar Ácidos Húmicos (HU) y Ácidos Fúlvicos (HF) [1]. Estos compuestos son resultado de la degradación de residuos de biomasa sobre las fuentes de agua, incluyendo la descomposición de material vegetal, organismos terrestres, actividades microbianas y de algas las cuales forman materia orgánica soluble. Así mismo, la MON puede ser aportada por agentes externos a través del drenaje de cuentas hidrográficas en la que corrientes generadas por lluvias arrastran capas del suelo y por ello su composición es principalmente de carácter húmico [2].

La composición de la MON depende de la química del agua, pH, temperatura y procesos biológicos en el agua los cuales siempre varían, por ello incluso para un mismo lugar la concentración y composición de MON tienden a variar por factores como inundaciones, sequías, precipitaciones; pero en general consiste en compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos, donde la fracción más grande son generalmente ácidos hidrofóbicos, que constituye aproximadamente el 50% del carbono orgánico total (COT) formados por AH y AF los cuales contienen carbonos aromáticos con estructuras fenólicas mientras que la MON hidrofílica contiene más carbono alifático y compuestos nitrogenados como carbohidratos, azúcares y aminoácidos [3,4].

La variabilidad en la composición y concentración de MON tiene un impacto directo en la eficiencia de una Planta de Tratamiento de Agua Potable (PTAP), así con respecto a la etapa coagulación/floculación, cuando existe un incremento de MON hay una mayor demanda de los agentes coagulantes que implica la formación de más lodo sobre los sedimentadores y también puede promover el recrecimiento de las bacterias. Los operarios de las PTAP frente a dicha situación generalmente toman decisiones como incrementar las dosis de agente desinfectante [5,6]. Por lo anterior, MON es un parámetro clave a la

hora de producir agua potable de calidad con cumplimiento de parámetros como color, sabor, olor indeseable y concentración de subproductos de desinfección (SPDs) por debajo de los límites permisibles [7].

Durante los últimos años los SPDs han llamado mucho la atención en el tratamiento de aguas, muchos compuestos se han detectado pero los trihalometanos y ácidos haloacéticos son los dos grupos que se encuentran en mayores concentraciones y con mayor frecuencia en la salida de PTAP de todo el mundo que utilizan como agentes desinfectantes el cloro o sus derivados [8]. La mayoría de los SPDs tienen un potencial cancerígeno y pueden causar defectos de nacimiento, es por ello que su concentración máxima permisible ha sido regulada en la mayoría de los países, para el caso de Colombia el valor máximo permisible de trihalometanos es 0,2 mg/dm^3 [9].

Por tanto, MON se convierte en una variable muy importante en el diseño y operación de los procesos de tratamiento de agua donde se debe seleccionar una tecnología o una combinación de tecnologías capaces no solo de eliminar MON si no promover una mejora en etapas de floculación, sedimentación, desinfección y como condición muy importante es que debe soportar la gran variabilidad de condiciones que esta presenta en un proceso real. Por lo anterior, las instalaciones convencionales de tratamiento de agua tienen la necesidad de invertir en métodos adicionales de eliminación de MON que sean adecuados desde la operación, el control y que no incremente los costos de tratamiento significativamente [8].

Para eliminar MON existen varios métodos como adsorción, coagulación, intercambio iónico, membranas y los Procesos Avanzados de Oxidación (POAs), estos últimos han tenido un alto potencial para eliminar contaminantes en medios acuosos entre ellos la MON y por esto se han estudiado intensamente durante décadas tal como lo indica la revisión bibliográfica realizada por Sillanpää *et al.* [10]. Entre las POAs existen varias combinaciones de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3), radiación y catalizador homogéneo o heterogéneo que se han desarrollado para la eliminación de MON, entre ellos: procesos de peróxido-ozono O_3/H_2O_2 [11], UV/H_2O_2 [12], UV/O_3 [13], UV/TiO_2, Fe^{2+}/ H_2O_2, Fe^{2+}/ H_2O_2+hV [14], ultravioleta al vacío (VUV) [15], Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) [5,15]. Todos se caracterizan por la producción del radical hidroxilo ($HO^{\cdot}$) que posee un potencial altamente oxidante capaz de

reaccionar con los contaminantes orgánicos dispuestos en una matriz liquida y mineralizarlos a condiciones suaves de temperatura y presión [5]. Sin embargo, para la elección de una tecnología debe tenerse en cuenta la eficiencia mineralización del contaminante y el costo de tratamiento.

En la PCFH el H_2O_2 actúa como agente oxidante activado por un catalizador de hierro o cobre, soportado en una fase sólida como zeolitas, carbón activado (CA), alúmina y arcillas [16,17], los materiales basados en arcillas representan una gran ventaja por su bajo costo y las arcillas pilarizadas con Al/Fe (Al/Fe-PILC) han demostrado una alta estabilidad en términos de hierro lixiviado [18]. Un catalizador sólido tiene una gran ventaja en el campo de la aplicación de tratamiento de aguas ya que la inmovilización del óxido metálico sobre un soporte poroso inerte permite recuperar más fácilmente el catalizador en un proceso en continuo y poderlo reutilizar, de manera que el único consumible del proceso sea el H_2O_2. Se debe resaltar que entre las limitaciones de la PCFH para su aplicación a gran escala son baja eficiencia a pH neutro, baja estabilidad contra la lixiviación en largas operaciones y alto costo de preparación del catalizador.

Para el tratamiento de aguas superficiales es obligatorio que la PCFH sea eficiente cuando se trabaja en régimen continuo bajo condiciones suaves de operación (temperatura ambiente, presión atmosférica y pH neutro). En los últimos años se han realizado pocos estudios centrados en la puesta en marcha de procesos Fenton heterogéneos en reactores en régimen continuo [5]; particularmente con catalizador Al/Fe-PILC solo se ha estudiado las reacciones en régimen batch [15,19] y por tanto, si bien en este régimen se han obtenido buenos resultados de la tecnología PCFH, no se tiene conocimiento de su implementación en régimen continuo en la mineralización de MON.

Es de resaltar que la eficiencia en la eliminación de MON por parte de la tecnología PCFH está fuertemente influenciada por la dosis de H_2O_2 añadida al sistema y particularmente por las proporciones H_2O_2/MON y catalizador/H_2O_2. Estas proporciones no se han estudiado en el campo del proceso Fenton heterogéneo para muestras de agua con características fisicoquímicas similares a las de las aguas superficiales, conocidas por sus condiciones particulares de pH, temperatura y carga de COT. Dichas variables influyen en la eficiencia del proceso, pero a escala real son variables incontrolables y no es posible ajustarlas a los valores donde el proceso catalítico es más eficiente. Por lo anterior, la

tecnología PCFH debería cumplir con obtener altas eficiencias de mineralización de MON en un reactor continuo bajo las diferentes condiciones fisicoquímicas del agua en la corriente de entrada con el mejor uso del H_2O_2 para que el proceso sea costo/efectivo.

De esta manera, la presente tesis se enfoca en poner en marcha tres tipos de reactores: slurry, lecho fijo y lecho fluidizado, en régimen continuo a escala de laboratorio, aplicando la tecnología PCFH con un catalizador Al/Fe-PILC para la mineralización de MON y a partir de dichos resultados determinar cuál es el reactor más apropiado en términos de eficiencia de mineralización de MON, tiempo de residencia, costos de operación e instalación, permitiendo que esta tecnología pueda ser una alternativa complementaria a las PTAP convencionales para lograr eliminar la MON con alta eficiencia limitando la formación de los SPDs.

1. Mineralización de materia orgánica natural

El agua superficial en su curso interactúa con residuos de biomasa que son descompuestos por vía microbiana y vía metabólica de algas para formar una diversidad de compuestos orgánicos conocidos como la MON, cuya composición y concentración depende considerablemente del lugar de origen, actividades biológicas que ocurren sobre el cuerpo de agua como externos a ella, características fisicoquímicas del agua, pH, temperatura y de variaciones hidrológicas [4]. A pesar de que las características de la MON son muy específicas de cada tipo de agua superficial se destaca la presencia de fracciones de hidrofílicas, hidrofóbica y la transfílica. La primera fracción esta compuestas principalmente por carbones alifáticos, compuestos nitrogenados tales como ácidos carboxílicos, carbohidratos y proteínas y representa del 25 al 40 % del carbono orgánico disuelto (COD) La segunda fracción representada principalmente en ácidos húmicos y fúlvicos que contienen carbones aromáticos, estructuras fenólicas y dobles enlaces conjugados compone cerca del 50 % de (COD) y la última representa aproximadamente el 25 % del COD cuya naturaleza química contiene parte hidrofóbica e hidrofílica [20].

Aunque, la MON no tiene una alta toxicidad, ella es la responsable del color amarillento y puede generar problemas en los test de sabor y olor en el agua. En las PTAP, por la presencia de la MON se debe incrementar la dosis de coagulante y de agente desinfectante lo cual impone un incremento en los costos de operación, otro problema adicional es que en las redes de distribución promociona un recrecimiento bacteriano formando un biofilm causando problemas de salud pública [8,15] y puede incidir en un incremento de metales pasados y contaminantes orgánicos que se adhieren a la matriz de la MON. Pero lo más crítico es que puede reaccionar con agentes desinfectantes derivados del cloro para formar SPDs como los ácidos haloacéticos y los trihalometanos los cuales tienen un alto potencial cancerígeno [21,22].

Las operaciones unitarias convencionales de las PTAT, coagulación, floculación, sedimentación y filtración, logran eliminar entre el 40 al 60 % de la MON disuelta [23,24]. Por tanto, la MON que no pudo ser removida puede reaccionar con el cloro para formar los SPDs y además puede albergar y proteger a los agentes patógenos de la acción germicida del agente desinfectante. De igual forma, en las redes de distribución el COD es utilizado por las bacterias heterotróficas como recurso energético para favorecer su reproducción y formar un biofilm sobre las tuberías que pueden incrementar la corrosión y las pérdidas hidráulicas [25] generando finalmente problemas en la distribución y afectando la calidad del agua potable en el usuario final.

En consecuencia, en los últimos años se han realizado muchos estudios para desarrollar métodos que logren eliminar MON del agua cruda de manera que se remedie y mitigue los problemas directos e indirectos causados por ella y que contribuyan a mejorar la operación de las PTAP y la calidad del agua de consumo humano [26]. Entre los métodos propuestos para eliminar y eliminar MON se encuentran coagulación/floculación, filtración por lechos porosos, procesos de oxidación avanzada, biológicos, intercambio iónico, filtración por membranas y electroquímicos. A continuación, se discuten algunos de los métodos con sus generalidades y las eficiencias logradas en procesos en continuo.

1.1 Coagulación/floculación

La coagulación es un proceso fundamentalmente químico en el que el potencial repulsivo de las dobles capas eléctricas que presentan los coloides es reducido, permitiendo su aglomeración y formando macropartículas denominadas flocs. Durante el proceso de coagulación hay ciertos factores que pueden afectarlo cómo son la dosis de coagulante, pH, temperatura, turbiedad, color, aniones o cationes presentes en el agua, intensidad de la mezcla rápida y lenta. La dosis de óptima de agente coagulante logra eliminar color y turbiedad, pero generalmente no coincide con la dosis óptima para eliminar materia orgánica natural. La línea base de la coagulación se refiere solo a eliminar turbidez y color en cambio coagulación optima es referida a la eliminación de MON mediante el cambio en la dosis de coagulante y pH [27,28], dicha dosis es mucho mayor que la línea base de coagulación.

Entre los coagulantes más utilizados en el mercado se encuentran las sales de hierro o aluminio y cuando son adicionados al agua éstos se disuelven en los respectivos iones trivalentes Fe^{3+} o Al^{3+} y luego se hidrolizan en forma de varios complejos que poseen alta carga positiva y de esta manera atraen a los coloides que tiene una superficie negativa [29]. El mecanismo de agregación por el cual es removida la MON incluye procesos de neutralización de carga, adsorción, encapsulación y complejación [30] y también depende de la naturaleza de la MON, por ejemplo, si la MON está constituida de compuestos de Alta Masa Molecular (AMM) el mecanismo es neutralización de carga y la dosis de coagulante debe ser baja, mientras si está formada por compuestos de Baja Masa Molecular (BMM) la dosis es alta. Generalmente mediante la coagulación se logra eliminar la fracción hidrofóbica, es decir los compuestos de AMM [6]. Existe una relación para expresar la hidrofobicidad que corresponde a la medición de la absorbancia UV a 254 nm dividida entre la concentración de COT; dicha relación se basa en las características de los compuestos aromáticos y húmicos que exhiben una alta absorción a 254 nm [31]. Así, según Edzwald and Tobiason *et al.* [29] si dicha relación es mayor a 4 se logra eliminar un 50 % de COD en cambio sí es menor a 2 solo se logra eliminar un 25 % de COD y si se encuentra entre 2-4 entre 25 y 45 %.

1.2 Filtración por lechos porosos

En las PTAP convencionales se utiliza filtros con lechos compuestos por grava, antracita y arena, en la filtración los factores que más influyen son: tipo de medio filtrante (densidad de partícula, tamaño de partícula, porosidad) velocidad de filtración, características químicas (pH, potencial zeta), temperatura y dureza del floc [32]. En este tipo de lechos la eficiencia de eliminación de MON es cercana al 20% [33]. En la actualidad se ha utilizado Carbón Activado (CA) en forma de polvo o granular como medio de filtración y este ha logrado eliminar eficientemente la MON cumpliendo con los requerimientos de calidad de agua en términos de mitigación de los SPDs [34,35].En procesos de adsorción se han utilizado nano partículas de carbón para eliminar MON en tanques agitados consiguiendo una mineralización del cercana al 90 % cuando al agua había sido previamente tratada con coagulantes [36]. También se ha comparado la mineralización de MON, usando nanotubos de carbón y CA bajo las mismas condiciones de operación removiendo 26,14 mg MON/g y 14,71 mg MON/g, respectivamente [37]. Si bien el diseño y operación de los filtros no es difícil se debe tener en cuenta que después de que el filtro de satura este ya no puede

retirar más MON y por ello los estudios deberían incluir métodos de activación de lechos de procesos en continuo.

1.3 Filtración por membranas

Procesos de filtración por membrana incluyen osmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración, los cuales logran eliminar hasta un 85 % de la MON [24]. Sin embargo, los problemas más frecuentes y críticos en las membranas son el taponamiento y la disminución de flujo causado por la fracción hidrofóbica que contiene compuestos de AMM [20]. Dichos problemas se pueden disminuir combinando los procesos de coagulación y filtración por membrana. En la actualidad se ha sugerido la inmovilización de focatalizadores de TiO_2 u óxidos de hierro sobre las membranas para lograr oxidar los compuestos de AMM retenidos en los poros de las mismas [37,38].

1.4 Resinas de intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico ocurren a través de un intercambio reversible entre iones de la fase sólida y liquida, a la fase solida se la denomina resina de intercambio iónico y dependiendo del ión intercambiable puede ser resina catiónica o aniónica [39]. Para el caso de la mineralización de MON cuando esta se encuentra en altas concentraciones (≈10 ppm) se ha utilizado resinas de intercambio aniónica de tipo amonio cuaternario en forma de cloro obteniendo eficiencias entre 60 y 90 % [40]. El proceso de intercambio de la MON se puede representar en la Ecuación 1.1, en el que la regeneración de la resina se realiza con salmuera [40].

$$\text{Resina} - NMe_3^{+}Cl^{-} + COT^{-} \leftrightarrow \text{Resina} - NMe_3^{+}COT^{-} + Cl^{-} \qquad (1.1)$$

Una experiencia a gran escala fue desarrollada en Alemania donde se trata agua (caudal de 0,069 m^3/s, contenido inicial de COD 6,5 mg/dm^3) mediante una resina de estireno y han logrado obtener una eficiencia de eliminación de COD del 50 % en un tiempo de contacto de 1,2 min [39,41]. Una de las resinas comerciales más aceptadas es MIEXR, la cual es una resina de intercambio fuertemente aniónica formada por macroporos de una matriz poliacrílica que contienen óxidos magnéticos de hierro permitiendo que después de la operación sobre un reactor slurry pueda ser fácilmente separada. El proceso MIEXR

combinado a coagulación permite tratar agua con un contenido de COD de 5,70 mg/dm^3 hasta llevarla a 1,50 mg/dm^3 [42].

1.5 Procesos biológicos

Los procesos biológicos pueden ser aplicados si la MON tiene compuestos no refractarios y que sean asimilables por los microorganismos, esto se puede comprobar si la relación de Carbono Orgánico Disuelto Biodegradable (CODB) a COD es mayor que el 30%, si esta relación no se cumple, es necesario incrementarla mediante una transformación química. La operación más frecuente es biofiltración, en la que el lecho de arena o CA son colonizados por microorganismos responsables de degradar los compuestos orgánicos [43], este proceso hace que los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del CA no saturen los sitios de adsorción ya que continuamente son regenerados a través de la biodegradación de la MON previamente adsorbida sobre ellos [44,45].

La biofiltración con CA granular se ha combinado con ozonización, para ello se debe utilizar al menos dos filtros dispuestos en serie, el primero el ozono es inyectado para incrementar la fracción CODB y luego es sometida a un biofiltro donde la MON es adsorbida y degradada, Liao *et al.* [46] obtuvieron mediante este sistema eficiencias de eliminación de COD cercanas al 61 %, teniendo en cuenta que sobre la primera etapa de ozonización se incrementó la relación CODB/COD. Pese a los buenos resultados de eliminación de MON, la ingeniería de la biofiltración debe atacar objetivos que no se han logrado en este tipo de sistemas, entre ellos cómo mantener los parámetros de la calidad del agua mientras se conserva o mejora el rendimiento hidráulico junto a un buen rendimiento biológico [47], en este último se debe analizar las condiciones para la proporción de nutrientes como nitrógeno y fósforo que ayuden al crecimiento microbiano dentro del lecho [44,48]

1.6 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Los POAs se caracterizan por lograr oxidar y eliminar compuestos orgánicos presentes en el agua bajo condiciones de presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales por acción del radical hidroxilo ($HO^{\cdot}$) [49] que se genera en cantidad suficiente para reaccionar con los compuestos orgánicos teniendo altas constantes de velocidad (10^6 a 10^9 mol/dm^3-min) [50]. La forma como se produce el $HO^{\cdot}$ incluyen procesos como fotolisis,

ozonización, peroxidación o irradiación los cuales tienen unas características muy específicas en las condiciones de reacción y operación.

La elevada capacidad oxidante del HO· puede lograr la mineralización de la MON, es decir, transformarla hacia CO_2 o puede oxidarla parcialmente para convertirla en compuestos de BMM como aldehídos, ácidos carboxílicos los cuales son mayormente biodegradables [51,52]. Para lograr el proceso anterior se necesita de un medio altamente oxidante alcanzado mediante altas concentraciones de H_2O_2, O_3 o largos tiempos de irradiación lo cual afecta directamente los costos de operación [10], limitando así la implementación de estos procesos en el tratamiento de aguas a gran escala.

A continuación, se indicará las características más importantes de las distintas tecnologías de oxidación avanzada enfocadas a la mineralización de MON mostrando las eficiencias logradas con los gastos de consumibles para la operación de cada tecnología.

1.6.1 Ozonización

El ozono (O_3) es un compuesto altamente oxidante, su potencial estándar de oxidación es de 2,08 V y por ello es utilizado como agente desinfectante en PTAP y como oxidante de compuestos orgánicos en aguas residuales. La eficiencia del ozono depende de la velocidad de transferencia de masa desde el gas hacía el agua a tratar y dicha velocidad de la presión parcial del ozono en la fase gaseosa. El O_3 puede reaccionar con los compuestos orgánicos de dos formas, la primera es directa, en el que por interacción electrofílica ataca a los dobles enlaces y a los anillos aromáticos y la segunda es indirecta, que se presenta cuando el O_3 se descompone y forma el radical HO·[10], el mecanismo general de producción de los radicales puede resumirse en las siguientes reacciones [53]:

$$\begin{array}{ll} O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^{\bullet -} & O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2 \\ O_3 + HO_2^{\bullet -} \rightarrow HO_3^{\bullet -} \Rightarrow & O_3^{\bullet -} + H^+ \rightleftarrows HO_3^{\bullet} \\ HO_2^{\bullet} \rightleftarrows O_2^{\bullet -} + H^+ & HO_3^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 \\ \hline \end{array}$$

$$3O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + 4O_2 \qquad (1.2)$$

Tabla 1-1: Reportes sobre mineralización de MON vía ozonización

Contaminante	Reactor	Condiciones	Resultados	Ref.
MON, agua subterránea	Semi-batch Volumen 2,0 dm^3	COT_0 =5,82 mg/dm^3 pH: 8,01 dosis: 0,5 mg O_3/mg COD [H_2O_2]: 10 mg/ dm^3 LP UV: 254 nm con 3 J/cm^2	$\varepsilon_{COT} = 15.8\ \%$ Reducción de Formación potencial de THM: 43 %. Reducción de Formación potencial de AHA: 68 %. .	[54]
MON, agua superficial del rio Ontario (Canadá)	Semi-batch Volumen 2,0 dm^3	COT_0 :5,0-6,3 mg/dm^3 pH :≈neutro [O_3]: 3,4 mg O_3/dm^3 [H_2O_2]: 1,0 mg/dm^3 Tiempo residencia: 12,5 min.	$\varepsilon_{COT} = 49\ \%$ Reducción de ácidos húmicos: < 25 %.	[55]
Efluente del segundo clarificador de una PTAR de Harelbeke (Bélgica)	Semi-batch Volumen 11,0 dm^3	COT_0 : 17,8 5,82 mg/dm^3 pH:≈7,8 T: 25,1 °C [O_3]: 1,5 mg O_3/dm^3 [H_2O_2]: 68,0 mg/dm^3 UV: 11 V Tiempo residencia: 70 min.	$\varepsilon_{COT} = 20 - 30\ \%$ Aumento de CODB/COD:20 %	[56]
MON, Reservorio de agua- Norte de Vancouver	Semi-batch Volumen 6,2 dm^3	COT_0 :1,9- 5,82 mg/dm^3 pH:≈6,9 T: 20,0 °C [O_3]: 16,0 mg O_3/dm^3 UV: 9.69*10^{-3} W/cm^2 Tiempo residencia: 60 min.	$\varepsilon_{COT} = 50\ \%$ Reducción de Formación potencial de THM: 80 %. Reducción de Formación potencial de AHA: 70 %.	[57]

La formación del radical HO· mediante ozonización es baja aun en medios alcalinos y por ello se ha implementado la adición simultánea de O_3 y H_2O_2, denominado este proceso peroxono [56] y es representado de acuerdo a la Ecuación 1.3 [58].

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 3O_2 + 2HO^{\bullet} \qquad (1.3)$$

También se ha modificado la ozonización mediante la activación del O_3 con radiación UV, con el cual se logra aumentar la cantidad de radicales HO· [57]. En la Tabla 1-1 se encuentra las condiciones y las eficiencias obtenidas en estudios de ozonización reportados para la mineralización de MON. Se puede ver que la eficiencia es baja si solo se utiliza como reactivo el O_3, en cambio combinando el O_3/H_2O_2 sobre el medio de

reacción se puede obtener eficiencias cercanas al 49 % en eliminación de COT según lo reportado por Peleato *et al.* [55] y mediante el proceso O_3/UV se puede alcanzar eficiencias cercanas al 50 % con concentraciones de O_3 cercanas al 16 mg/dm^3 y con baja concentración de COT en el agua a tratar. En general la ozonización demuestra que para incrementar su eficiencia es necesario incrementar otro reactivo o hacer un gasto energético adicional mediante la incorporación de energía UV.

1.6.2 Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton

El proceso Fenton descubierto por J.H. Fenton en el siglo XIX involucra la activación catalítica del H_2O_2 mediante una sal u óxido de hierro para formar el radical HO· (Potencial estándar de oxidación 2,8 V) o el radical hidroperoxilo HO_2· (Potencial estándar de oxidación 1,65 V) [59]. El mecanismo del proceso Fenton involucra una multitud de reacciones, pudiendo ser resumido en las ecuaciones 1.4 a 1.7 [60,61] y tal como lo indican hay reacciones que promueven la formación del radical HO· y otras que lo consumen, por ello existen unas condiciones de reacción con respecto a la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 que logran maximizar la concentración de dicho radical.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet \quad (1.4)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet \quad (1.5)$$

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet \quad (1.6)$$

$$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (1.7)$$

La eficiencia de Fenton homogéneo se ve afectada a pH altos, a valores mayores de 4,0 toma lugar la formación de complejos de hidróxidos ferroso/férrico que desactivan al catalizador de hierro [62]. La química del hierro limita directamente al proceso Fenton homogéneo aplicado a la mineralización de MON porque su operación involucra trabajar a pH por debajo del neutro.

El proceso foto Fenton donde se asiste la reacción con radiación natural o artificial que permite que las especies Fe^{3+} hidratadas se vuelvan a reducir mediante la transferencia

de un electrón para formar Fe^{2+} y un $HO_2^{\cdot}$ [63] y luego toma lugar la oxidación del hierro para la producción del $HO^{\cdot}$, este ciclo se repite con mayor rapidez interaccionando eficazmente con la MON para degradarla y llevarla a su mineralización [64,65]. Este proceso también está afectado por la concentración de hierro, H_2O_2 y drásticamente por el pH, respecto a esta última variable se ha reportado que el mejor rango de operación se encuentra entre 3,5 y 4 [66,67] para la mineralización de moléculas como fenol. pero para MON Molnar et al [68] reportó que el valor óptimo se encuentra en un pH de 5,0. El rango limitado de pH representa problemas en la puesta en marcha del proceso en régimen continuo para la mineralización MON, puesto que necesitaría la acidificación de grandes caudales de agua incrementando los costos, por otra parte, para asegurar la mineralización efectiva de los contaminantes orgánicos la concentración de hierro debe estar entre 13,8 ppm [69]. lo que obliga al suministro de grandes cantidades de sales de hierro que forman lodo y que al final del proceso es necesario separarlas para cumplir con los límites exigidos por la normatividad que para el caso de Colombia se ha establecido que el valor máximo permitido en agua para consumo humano debe ser menor a 0,3 ppm [9].

Electro-Fenton es un proceso donde el H_2O_2 se produce continuamente in situ a través de electro-generación en una celda electrolítica que sobre el cátodo suministra 2 electrones para la reducción del O_2. El proceso es indicado en las ecuaciones 1.8 y 1.9 [59] y se destaca que la regeneración del Fe^{3+} hacia Fe^{2+} puede ser hecha mediante electroquímica [63] Este novedoso método permitiría ahorrar costos de suministro, transporte y almacenamiento del H_2O_2 y con la regeneración del catalizador se evita la adición continua de sales de hierro que provocan la acumulación de lodos.

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E^o = 0.695\,V \tag{1.8}$$

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_2 \qquad E^o = 1.23\,V \tag{1.9}$$

En la Tabla 1-2 se pueden observar los resultados obtenido por estas tecnologías donde se logra evidenciar para alcanzar dichas eficiencias los tiempos de residencia son demasiado grandes que en una implementación a mayor escala resultan de unidades demasiadamente costosas.

Tabla 1-2: Reportes sobre mineralización de MON vía Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton

Contaminante	Reactor	Condiciones	Resultados	Ref.
Agua sintética, Ácidos húmicos.	Batch Volumen 2,0 dm^3	COT_0 =1000 mg/dm^3 pH=4.0 T=30 °C [H_2O_2]: 5440 mg/dm^3 [Fe^{2+}]: 2230 mg/dm^3 Tiempo residencia: 120 min Oxidación más coagulación	$\varepsilon_{COT} = 24\ \%$ Reducción de UV254 con oxidación+ coagulación: 92 %. Reducción de UV_{254} con oxidación: 78 %. En la primera hora ocurre la oxidación. .	[70]
Agua sintética, Ácidos húmicos.	Semi-batch Volumen 0,4 dm^3	COT_0 :16,2 mg/dm^3 pH:≈3,0 T= 30 °C [H_2O_2]: producción in situ. [Fe^{2+}]: 2230 mg/dm^3 Tiempo residencia: 7 h. Intensidad de corriente=1000 mA Constantemente burbujeado con aire. Cátodo: diamante dopado de boro.	$\varepsilon_{COT} = 99\ \%$ Mineralización del 92 % en las primeras 4 horas.	[71]
MON, Rio-Pance Cali-Colombia	Semi-batch Volumen 0,08 dm^3	COT_0 :7,1mg/ mg/dm^3 pH:≈7,0 T: 25,1 °C [H_2O_2]: 5,0 mg/dm^3 [Fe^{2+}]: 1,0 mg/dm^3 Radiación: Intensidad total 600 W/m^2 con UV = 20-30 W/m^2, 92 % con λ (400-800 nm). Tiempo residencia: 180 min.	$\varepsilon_{COT} = 15\ \%$ Reducción de formación potencial de THM: 65 %.	[72]
Agua subterránea Vojvodina-Serbia	Batch Volumen 1,1 dm^3	COD_0 :1,9 mg/dm^3 pH:≈5,5 T:25 °C [H_2O_2]: 85 mg/dm^3. [Fe^{2+}]: 27,92 mg/dm^3 Tiempo residencia: 180 min.	$\varepsilon_{COT} = 55\ \%$ Reducción de Formación potencial de THM: 80 %. Reducción de Formación potencial de AHA:75 %.	[69]
Agua sintética, Ácidos húmicos	Batch Volumen 1,5 dm^3	COD_0 : 100 mg/ dm^3 pH:≈3,0 T: 25 °C [[H_2O_2]: 100 mg/ dm^3 [Fe^{2+}]: 120 mg/ dm^3 Tiempo residencia: 300 min.	$\varepsilon_{COT} = 72\ \%$ Con una COT inicial de 5 ppm pueden llegar a 91 %. La reacción después de los 10 minutos se para por reacciones colaterales del hierro con la MON.	[73]

1.6.3 Fotocatálisis

La descomposición del H_2O_2 hacia $OH^{\cdot}$ puede generarse por vía heterogénea colocándolo en contacto con catalizadores metálicos como Fe, Cu, Pt, Ti, Ni o óxidos como el MnO_2 los cuales pueden ser soportados en zeolitas [16,17], minerales de arcilla [19,74,75], sílicas [76,77], carbón activado [78,79] o alúmina [80]. Sin embargo, el agente activo y el soporte que constituyen el catalizador además de ser altamente activos químicamente deben ofrecer una alta estabilidad contra la lixiviación y como restricción adicional el proceso debe ser económicamente viable en su producción.

Con respecto a la actividad fotocatalítica de TiO_2, esta consiste en la absorción de energía para producción de electrones fotogenerados en la banda de conducción de los catalizadores, lo que conduce a la formación de agujeros altamente oxidativos en la banda de valencia donde ocurre una reacción con los iones hidroxilo superficiales para formar los $HO^{\cdot}$ altamente reactivos. Los parámetros que afectan este proceso son la concentración de catalizador, la longitud de onda e intensidad de la luz incidente, características fisicoquímicas del agua a tratar y concentración del agente oxidante que ayuda a la formación de los radicales $OH^{\cdot}$ [81].

La energía necesaria para el paso del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción para las fases activas TiO_2 correspondientes a anatasa y rutilo son 3,0 a 3,2 eV respectivamente, que se pueden conseguir en el rango de luz visible [82]. Un problema en estos catalizadores es la alta velocidad de recombinación que se da entre el par hueco-electrón; pero esta puede ser parcialmente suprimida mediante materiales aceptores de electrones y por ello el soporte del catalizador debe promover este efecto.

En la Tabla 1-3 se encuentra las condiciones y las eficiencias obtenidas en estudios de fotocatálisis reportados en la mineralización de MON en reactores batch o semi-batch, por comparación con las demás tecnologías es la que obtiene mayores porcentajes de mineralización con menores tiempos de reacción, por ejemplo Gerrity *et al.* [83] logró obtener eficiencias de mineralización de MON del 50 % con un tiempo de reacción de 10 minutos a una temperatura de 28 °C.

Tabla 1-3: Reportes sobre mineralización de MON vía fotocatálisis.

Contaminante	Reactor	Condiciones	Resultados	Ref.
Agua sintética, Ácidos húmicos.	Batch Volumen 2,0 dm^3	COT_0 : 50 mg/dm^3 pH: 6,0 [TiO_2]: 0,25 g/dm^3 Tiempo residencia: 60 min Radiación: 120 W/m^2, (λ 320-400 nm).	$\varepsilon_{COT} = 80\ \%$ Reducción: UV_{254}: 85 %.	[84]
MON, Reservorio Myponga (Australia) y Woronora Dam (Australia)	Batch Volumen 0,5 dm^3	COT_0 : 10,0 mg/dm^3 y 3,5 mg/dm^3 pH: 7,0 [TiO_2]: 0,10 g/dm^3 Tiempo residencia: 120 min Radiación = 120 W/m^2, (λ máxima 365 nm).	$\varepsilon_{COT} = 83\ \%$ y $\varepsilon_{COT} = 77\ \%$ Reducción UV_{254}: 95 % La eficiencia de mineralización aumenta a menores concentraciones iniciales de MON.	[85]
MON, Rio Colorado y Rio Salt	Batch Reactor flujo pistón con Recirculación continúa. Caudal:25 dm^3/min	COT_0: 4,8 -7,4 mg/dm^3 pH:≈7,7-8,5 T: 28 °C [TiO_2]: 1,0 g/dm^3 Tiempo residencia: 10 minutos. Radiación = 70 W/m^2, (λ máxima 365 nm), 5 KW/m^3	$\varepsilon_{COT} = 50\ \%$	[83]
Agua sintética, ácidos fúlvicos y azul de metileno	Batch Reactor flujo pistón con Recirculación continúa. Caudal:25 dm^3/min	COT_0 : 50,0 mg/dm^3 pH:≈6,0 T: 25 °C [TiO_2/nanocompuestos de grafeno]: 1,0 g/dm^3 Tiempo residencia: 180 minutos. Radiación: Lámpara 300 WXe	$\varepsilon_{COT} = 48\ \%$	[86]
Agua sintética, Ácidos húmicos	Batch Reactor flujo pistón con Recirculación continúa. Volumen: 9 L $Q_{membrana}$ = 14 dm^3/m^2 h	COT_0 : 10 mg/dm^3 pH:≈ 3,5 T: 20 °C [TiO_2]: 0.75 g/dm^3 Tiempo residencia: 180 minutos. Radiación: Lámpara BLB, 71 W/m^2 Fotocatálisis más membrana	$\varepsilon_{COT} = 51\ \%$ Eficiencia mineralización de ácidos húmicos 83,1 %	[87]

1.6.4 Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH)

Cuando el H_2O_2 actúa como agente oxidante activado por metales como hierro o cobre que se encuentran estabilizados sobre una fase sólida, el proceso de Fenton heterogéneo se conoce como Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH). La PCFH representa una gran ventaja frente al Fenton Homogéneo, porque varios problemas que se

mencionaron en la sección 1.6.2 son solucionados. Por ejemplo, se puede operar a pH cercanos al neutro [88,89] y se evita la alimentación continua de sales de hierro responsables de la formación de lodo [17,90], de igual forma la inmovilización de óxidos de metal sobre un soporte permite la recuperación del catalizador si es en batch o evitar las pérdidas del mismo si es en proceso continuo [17,91]. Por ello, durante la última década se han llevado a cabo muchos estudios en la preparación de catalizadores eficientes que incorporan Fe y/o Cu sobre soportes porosos como Zeolitas [16,17], minerales de arcilla [19,74,75], sílica [76,77], carbón activado [78,79] o alúmina [80], los cuales han sido aplicados en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos presentes en el agua. El resumen básico del mecanismo catalítico se puede observar en las ecuaciones 1.10 a 1.15, usando bentonita como soporte catalítico, la característica más importante de la reacción PCFH es que $OH^{\cdot}$ y $HO_2^{\cdot}$ se generan a través de la activación catalítica del H_2O_2 en su interacción con el catalizador y el $OH^{\cdot}$ formado reacciona con la MON para degradarla y mineralizarla.

$$Fe^{3+}\text{-}bentonita + H_2O_2 \rightleftarrows Fe\text{-}bentonita\text{-}HO_2^{2+} + H^+ \quad (1.10)$$

$$Fe\text{-}bentonita\text{-}HO_2^{2+} \longrightarrow Fe^{2+}\text{-}bentonita + HO_2^{\bullet} \quad (1.11)$$

$$Fe^{2+}\text{-}bentonita + H_2O_2 \rightleftarrows Fe^{3+}\text{-}bentonita + OH^- + HO^{\bullet} \quad (1.12)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (1.13)$$

$$Fe^{2+}\text{-}bentonita + HO^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+}\text{-}bentonita + OH^- \quad (1.14)$$

$$MON + HO^{\bullet} \rightarrow Subproductos + CO_2 + H_2O \quad (1.15)$$

Los materiales basados en arcillas tienen una gran ventaja en este tipo de aplicaciones, por su bajo costo [92] y las arcillas pilarizadas con Al/Fe han demostrado que pueden obtener áreas superficiales superiores a 200 m^2/g [93] con una alta estabilidad química respecto a lixiviación de hierro que no es mayor a 0,30 mg/dm^3 [66,94]. El proceso de pilarización de arcillas permite la apertura de las láminas de la arcilla con espaciados basales en el rango de 15,0 a 20,0 Å, mediante la incorporación de polioxocationes tipo Keggin de Al/Fe con diámetro estadístico cercano a 8,8 Å [93]. Sin embargo, su aplicación

en el tratamiento de aguas no se ha implementado a gran escala en gran parte por el desafió que consiste en escalar los procesos de producción de este tipo de catalizadores.

El desafío en el escalamiento del proceso de preparación de arcillas pilarizadas con el sistema mixto de Al/Fe se relaciona directamente con la dificultad de alcanzar medios de suspensión concentrados. El método convencional a escala de laboratorio contempla el uso de suspensiones diluidas del aluminosilicato en medio acuoso, en una concentración próxima de arcilla del 5,0 % p/v [93], lo cual permite hacer un intercambio catiónico eficiente y garantizar la uniformidad en la distribución espacial de las especies intercaladas. Sin embargo, en dichas condiciones que corresponden a una baja concentración total de metales (CTM) suponen el uso de equipos de gran tamaño junto con grandes gastos de agua en el lavado.

Tabla 1-4: Reportes sobre mineralización de MON vía la tecnología PCFH

Contaminante	Reactor	Condiciones	Resultados	Ref.
Lixiviados de relleno-Taiwan Acido húmicos y fúlvicos	Batch Volumen 0,5 dm^3	COT_0 : 1856 mg/dm^3 pH: 6.0 T:25 °C [Fe/CA]: 1,0 g/dm^3 Dosis: 1 mg H_2O_2 /mg COT Combinación de adsorción con PCFH. Tiempo residencia: 7 días.	$\varepsilon_{COT} = 67\ \%$ Mineralización acido húmicos: 82 %. Mineralización de ácidos fúlvicos: 78 %	[95]
MON, Rio Pasto (Colombia)	Semi-batch Volumen 0,5 dm^3	COD_0 :40-14 mg/dm^3 pH: 3,7 T:18 °C [Al/Fe-PILC]: 5,0 g/dm^3 [H_2O_2]:1598 mg/dm^3 Q_{H2O2}: 6,0 cm^3/h Tiempo residencia: 4 h.	Mineralización de la demanda química de oxigeno: 96 % Mineralización de color (λ=455): 97 % con tiempo menor a 60 min.	[15]
MON, Reservorio de Alibeykoy (Turquía) y ácidos humicos.	Batch Volumen 0,06 dm^3	COT: 6,0 mg/dm^3 pH: 7,0 T: 20 °C [Fe/partículas de piedra pómez]: 3,0 g/dm^3 [H_2O_2]: 1000 mg/dm^3 Tiempo residencia: 24 h.	$\varepsilon_{COT} = 73\ \%$ Mineralización de color (λ=280): 92 %	[96]

Para disminuir costos en los catalizadores, en la actualidad se ha observado un gran potencial en utilizar minerales como la magnetita, hematita e ilmenita como materiales

aplicados en PCFH, los cuales por su bajo costo podrían ser aplicados a procesos a gran escala [97].

En la Tabla 1-4 se encuentran los estudios del proceso PCFH que han sido aplicados a la mineralización de la MON, donde se puede constatar que la mineralización por encima del 50 % supone tiempos de residencia muy elevados que resultan difíciles de trasladar a procesos en continuo; así mismo, las concentraciones del H_2O_2 son muy altas, por lo cual estudios en tratamiento de agua que complementen y puedan mover los puntos de operación con respectos a concentración de catalizador y el agente oxidante de manera que se logre buenas eficiencias con tiempos de residencias no superiores a 3 horas para que resulten factibles hacia su aplicación son de urgente necesidad.

2. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor slurry de régimen continuo

2.1 Optimización para la remoción de fenol en el reactor slurry de régimen continuo mediante PCFH

Los procesos de la industria petroquímica, farmacéutica, de plásticos, pinturas y de actividades agrícolas generan efluentes que contienen fenol o compuestos fenólicos, por lo cual su descarga sin un tratamiento puede generar un alto riesgo para la salud de humanos, animales y de la vida acuática [98]. Por ello, la Organización Mundial de la Salud menciona que el valor máximo aceptable de fenol en el agua potable debe ser de 0,001 mg/dm^3 y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ha establecido una concentración de fenol menor de 1,0 mg/dm^3 en efluentes industriales para una descarga segura en aguas superficiales [99]. Se debe tener en cuenta que además de las descargas de compuestos fenólicos, el fenol puede presentarse como un producto intermedio en la oxidación de contaminantes de alto peso molecular y por ello este se ha utilizado a menudo como una molécula modelo para observar el rendimiento de la purificación del agua a través de diversas tecnologías de tratamiento del agua tal como los procesos de oxidación avanzados [67,100,101]. Por ejemplo, la MON típicamente presente en aguas superficiales incluye una fracción hidrofóbica compuesta principalmente por carbono aromático y estructuras polifenólicas [4,5].

Para el tratamiento real de aguas residuales o aguas superficiales por parte de los POAs, es obligatorio que estas tecnologías operen en régimen continuo y con condiciones suaves de operación (temperatura, presión atmosférica y un pH neutro). Bajo las anteriores restricciones, en los últimos años se realizado pocos estudios centrados en la puesta en marcha del proceso Fenton heterogéneo en reactores de régimen continuo. Los principales reportes se muestran en la Tabla 2-1 y operan a altas temperaturas (> 50 ° C) o bajo pH

(<4,0), pero en dichas condiciones supondría costos prohibitivos para esta aplicación a escala real [102].

Tabla 2-1: Remoción de contaminantes via PCFH

Catalizador	Contaminante	Reactor	Condiciones	Resultados	Ref
Fe/ZSM-5	Orange II $[orange\ II]_0$ = 0,1 mmol/dm^3	slurry	pH: 3,0 T: 70 °C $[H_2O_2]_0$: 6 mM t_{res}: 90 min	ε_{COT}:36% $Fe_{lixiviado}$<0.13	[17]
Fe/CA	Aguas residuales-teñidos de acrílico $[COT]_0$: 334,1 mg/dm^3	Slurry	pH :3,0 T: 60 °C $[H_2O_2]_0$: 103,5 mM t_{res}: 90 min	ε_{COT}:39.9% $Fe_{lixiviado}$ <0.36%	[103]
$Fe_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	Fenol $[COT]_0$: 3830 mg/dm^3	Lecho fijo	pH: 6,0 T: 60 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,67 M t_{res}: 3.5 min	ε_{COT}:60 % $Fe_{lixiviado}$ <11 %	[104]
Fe/ZSM-5	Fenol $[COT]_0$: 769 mg/dm^3	Lecho fijo	pH: 6,0 T: 80 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,15 M t_{res}: 5,6 min	ε_{COT}: 77.7 % $Fe_{lixiviado}$ < 1.0 mg /dm^3	[105]
Fe/Al_2O_3	Fenol $[COT]_0$: 77 mg/dm^3	Batch	pH: 3,0 T: 50 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,037 M t_{res}: 100 min	ε_{COT}: 80 % $Fe_{lixiviado}$ < 3 %	[80]
Fe/CA	Fenol $[COT]_0$:77 mg/dm^3	Slurry	pH: 3,0 T: 50 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,037 M t_{res}: 200 min	ε_{COT}:25 % $Fe_{lixiviado}$ < 1 %	[46]
Fe_2O/SBA-15 (DS)	Fenol $[COT]_0$ = 769 mg/dm^3	Lecho fijo	pH: 6,0 T: 80 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,037 M t_{res} :3,8 min	ε_{COT}: 65 % $Fe_{lixiviado}$ < 10 mg /dm^3	[106]
Fe_2O_3/MCM-41	Fenol $[COT]_0$ = 769 mg/dm^3	Lecho fijo	pH: 6,0 T: 80 °C, $[H_2O_2]_0$: 0,037 M t_{res} : 6,2 min	ε_{COT}:72.5 % $Fe_{lixiviado}$ < 1.0 mg /dm^3	[107]

La eficiencia en la eliminación de COT por parte de la tecnología PCHF está fuertemente influenciada por la dosis de H_2O_2 añadida al sistema y particularmente por las proporciones H_2O_2/contaminante y catalizador/H_2O_2 [91]. Estas relaciones no se han estudiado en el campo del proceso Fenton heterogéneo para muestras de agua con características fisicoquímicas similares a las de las aguas superficiales. Para encontrar dichas relaciones donde se debe maximizar la eliminación del contaminante se pueden utilizar herramientas estadísticas como la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) aplicado a un proceso PCFH con catalizador Al/Fe-PILC en la mineralización de fenol en condiciones de

temperatura atmosférica, pH neutro, carga de contaminantes típicos de aguas superficiales y la frecuente variabilidad de dichos parámetros. En este sentido la temperatura, el pH y la carga contaminante deben tratarse como covariables en lugar de factores experimentales porque son parámetros no controlables en condiciones reales pero que si pueden afectar la eficiencia del proceso.

Para que este proceso sea económicamente viable a un tratamiento a escala real de aguas residuales o superficiales, primero debe optimizarse asegurando una alta eliminación de fenol en operación continua mientras que se maximiza el consumo de H_2O_2. Por tanto, la presente sección se centró en resolver los requisitos anteriores con el fin de determinar el conjunto de condiciones óptimas de operación del reactor slurry para eliminar fenol, utilizando un catalizador de arcilla Al/Fe-PILC; esto se evaluó mediante el uso de un diseño experimental estadístico central compuesto, seguido de un análisis MSR con respuesta múltiple sobre la base de dos factores experimentales ($[H_2O_2]_0$ y [Al/Fe-PILC]), tres covariables no controlables (T = 5,0 – 26,0 ° C; pH = 4,5 – 11,3; $[COT]_0$ = 8,45 – 38,3 mg/dm^3) y tres respuestas: eficiencia de degradación del fenol (ε_f); eficiencia de mineralización de COT (ε_{COT}) y la concentración remanente de peróxido de hidrógeno en la corriente de salida ($[H_2O_2]_r$).

2.1.1 Materiales y métodos

- Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a 1,0 kg

El catalizador de arcilla Al/Fe-PILC se preparó a escala de 1 kg de acuerdo con un método adaptado de Muñoz *et al.* [108] La bentonita de partida se refinó primero por tamaño de partícula y se denominó CR (fracción ≤ 2 μm). La solución intercalante se preparó usando un método de auto-hidrólisis no convencional en situ con aluminio metálico, con las siguientes características fisicoquímicas finales: concentración total de metales CTM (Al + Fe) = 5,73 mol/dm^3, Relación Atómica de Metales correspondiente al hierro (RAM_{Fe}) RAM_{Fe}= 5.0 %, Al^{3+}/Al_0 = 14/86, pH final= 3,3, densidad final = 1,33 g/cm^3). La intercalación de CR de Al/Fe se realizó por adición lenta de CR sobre la solución intercalante preparada. Este proceso se hizó con agitación continua y a 70 ° C durante seis horas para promover el proceso de intercalación de la arcilla.

La CR intercalada se lavó durante varios ciclos mediante agitación continúa seguido de separación por decantación, usando una relación de 1,0 g de arcilla/10 cm^3 de agua. El ciclo de lavado-decantación se repitió hasta que se obtuvo una conductividad inferior a 100 µS/m en el efluente de lavado. Dicha operación es necesaria para eliminar el exceso de metales que podrían depositarse sobre la superficie externa del aluminosilicato. Luego la arcilla intercalada y lavada se secó a 60 ° C con aire y se tamizó a diferentes mallas (0,075 - 2,360 mm) que posteriormente servirían para evaluar el efecto del tamaño de partícula en el rendimiento catalítico. El producto de este proceso fue la arcilla intercalada, denominada en lo sucesivo IC. Finalmente, cada fracción de diferentes tamaños de partículas se calcinaron a 500 °C/2 h en aire para producir el catalizador de Al/Fe-PILC deMONinado CP

- Caracterización fisicoquímica del catalizador

El análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX) se realizó para determinar la composición de la arcilla inicial CR y la arcilla modificada CP y obtener el contenido de hierro finalmente incorporado en el catalizador. Las curvas de calibración se realizaron utilizando el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4 KW marca BRUKER (modelo S8 TIGER).

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) del material de partida CR y del modificado CP se obtuvieron usando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, operando a 40 kV y 30 mA con una velocidad de barrido de 2,29 °2/min, empleando radiación Cu Kα filtrada (λ=0,15416 nm).

Las áreas de superficies específicas BET se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 °K obtenidas en un equipo 3 Flex de la casa comercial Micromeritics, en un amplio rango de presiones relativas sobre muestras con masa entre 100 a 150 mg, las cuales previamente fueron desgasificadas a 110 °C durante 2 h a presión de vacío. Las superficies específicas se calcularon empleando el método BET multipunto en donde la región de la BET se determinó a partir de los criterios de KEII y ROUQUEROL, las superficies externas y los volúmenes de microporo mediante el método t-plot (Harkins-

Jura de Boer), mientras que el volumen total de poros se determinó a partir del nitrógeno adsorbido a la mayor presión relativa de análisis en cada caso (≥ 0.95) mediante el método de Gurvich.

Análisis termo gravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial ATG/ATD se realizaron simultáneamente, para ello se usó un equipo SDT Q600 TA Analyzer, donde se tomaron 10 mg de muestra y se llevaron desde una temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 100 cm^3/min (Zero Air 99.91%, Cryogas®)

La espectroscopía IR se evaluó para el catalizador Al/Fe-PILC (CP) y el catalizador Al/Fe-PILC que se utilizó después de las pruebas catalíticas (UCP). Los análisis se llevaron a cabo en un equipo IR TRACER-100 Shimadzu. Para esto se pesaron aproximadamente 1,5 mg de la muestra (secados a 60 ° C), se mezclaron con 100 mg de KBr (totalmente secos a 110 °C durante 1 h) y se midieron en el modo TFIRD (espectroscopia de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa) en un rango promedio de 400-4000 cm^{-1} (MID).

- Métodos de Análisis

Para la medición de la degradación de fenol se usó un método colorimétrico, para ello se tomó 1,0 cm^3 de muestra y se adicionó 10 cm^3 de agua tipo 1; 0,5 cm^3 de solución buffer (pH = 9.5); 0,1 cm^3 de solución de 4-aminoantipirina (Panreac 98 %) (2% p/v) y 0,2 cm^3 de solución de ferrociuanuro de potasio (Panreac 98,5 %) (2% p/v) en el orden descrito. Las mediciones de absorbancia se realizaron usando un espectrofotómetro UV Mini 1408 Shimadzu a una longitud de onda de 510 nm (La curva de calibración con rango lineal, r^2 = 0.999, en un rango de 0-100 ppm, límite de detección de 0,010 ppm) [109]. La concentración de H_2O_2 residual la cual corresponde a la concentración de H_2O_2 en la corriente de salida del reactor se midió mediante un método espectrofotométrico basado en la reacción del H_2O_2 con metavanadato que produce el catión peroxovanadio, el cual genera color. Entonces, a 1,0 cm^3 de muestra se adicionó 2,0 cm^3 de una solución de metavanadato de amonio (Pure, Panreac) y 7,0 cm^3 de agua tipo 2. La absorbancia se midió usando un espectrofotómetro UV Mini 1408 Shimadzu a una longitud de onda de 444

nm (La curva de calibración con rango lineal, r^2 = 0.997, en un rango de 0-10 ppm, límite de detección de 7,6 ppm) [110].

Para la cuantificación de hierro lixiviado se midió la concentración de hierro en la corriente de salida del reactor mediante espectrometría de absorción atómica de llama siguiendo el método SM 3030 H 3111 B [110] el cual fue hecho por el Laboratorio Quimicontrol Ltda. Para observar la estabilidad y reuso del catalizador Al/Fe-PILC, se utilizó el mismo catalizador durante las corridas 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15, y realizado en el orden mencionado anteriormente, cada experimento duró 2,5 horas, por lo que el catalizador se usó durante 32 horas consecutivas con las condiciones de pH, T y concentración de fenol definidas en la Tabla 2-2

Para medir la Concentración de COT se tomó 15,0 cm^3 de muestra que previamente se microfiltró con una membrana millipore (0,45 µm) se analizó en un equipo SHIMADZU COT-L Total Organic Carbon Analyzer, el cual está equipado de un inyector automático de muestra. Para medir la concentración de COT la muestra se evapora a 600 °C y después se hace pasar través de un detector infrarrojo no dispersivo en el que se detecta la cantidad de carbono. Es necesario mencionar que los viales deben estar a 4 °C y herméticamente sellados para evitar la pérdida de componentes volátiles en la muestra y que la vida útil de las muestras no supere los 7 días ya que la contaminación o degradación de la muestra puede generar una respuesta errónea.

- Evaluación del tamaño de partícula

Para evaluar el efecto del Diámetro de Partícula del catalizador (Dp) en la eficiencia de la degradación o eliminación de fenol, se realizaron cinco ensayos con los siguientes tamaños: 2,360, 0,850, 0,300, 0,180 y 0,075 mm. Las otras variables tales como concentración de fenol, H_2O_2, catalizador y velocidad de agitación se mantuvieron constantes. Estos tamaños de partícula fueron elegidos ya que en trabajos anteriores se usaron tamaños de partícula menores a 0,850 mm [17,103].

- Velocidad de agitación-distribución del tiempo de residencia

La distribución del tiempo de residencia de un reactor representa el comportamiento hidrodinámico del reactor [111,112]. Con el fin de determinar si hay una buena agitación en el reactor slurry o existen zonas muertas, es necesario generar la curva de distribución del tiempo de residencia (DTR) usando técnicas de inyección de pulso. Así, la concentración de trazador se obtuvo como una función del tiempo y esta curva se normalizó para obtener una función de densidad de tiempo de residencia, E(t), conocida como curva DTR [111]. La normalización de las curvas se realizó utilizando la Ecuación 2.1

$$E = \frac{C}{\int_0^\infty C} dt \qquad (2.1)$$

El primer momento de la distribución E corresponde a la media de la distribución y representa el tiempo de residencia. El cual está dado por la Ecuación 2.2.

$$\tau = \frac{\int_0^\infty tCdt}{\int_0^\infty Cdt} \qquad (2.2)$$

Para evaluar las curvas DTR se utilizó la técnica de perturbación por inyección de pulso. Como trazador fue utilizada una solución de Naranja de Metilo a una concentración de 45,85 ppm. El reactor opero con un volumen de 1,0 dm^3 y un flujo de 20 cm^3/min y cuando este alcanzó el estado estable, 20 cm^3 de trazador fueron inyectados en la corriente de entrada. La concentración en la corriente de salida fue medida cada minuto mediante un método espectrofotométrico a una longitud de onda de 464 nm. Este procedimiento fue repetido a las siguientes velocidades de agitación: 300, 450 y 600 rpm.

- Experimentos catalíticos y optimización del reactor slurry para la mineralización de fenol

Fenol (Sigma Aldrich, 99.0-100.5%), H_2O_2 (Panreac 50 %w/w), ácido clorhídrico (Panreac 37%), hidróxido de sodio (Panreac 99%), bisulfito de sodio (Mallinckodt 99%) fueron usados como se recibieron. En la Figura 2-1 muestra el montaje experimental, este consistió 2 tanques de capacidad 0,25 dm^3 que contenían las soluciones de fenol y H_2O_2 (A-Per, A-Ph), 2 bombas peristálticas (per-P, Ph-P) que alimentaban las soluciones de H_2O_2 y fenol respectivamente. Un reactor de vidrio enchaquetado (RS) de volumen 0,13 dm^3, el cual fue burbujeado a través de un compresor (Com), por la chaqueta fluyo agua a una temperatura específica que era alimentada por un termostato (Ter). A la salida del reactor se encontraba el tanque (E11) que sirve para recolectar la solución de agua tratada. El reactor tenía un agitador mecánico tipo turbina y en el montaje las válvulas V0 y V1 sirvieron para el control de flujo. Con el fin evitar la pérdida de catalizador se instalaron dos filtros (apertura 0,170 mm) a la entrada y la salida del reactor.

El pH en el reactor se midió continuamente con un electrodo EDT Instruments RE 357 TX y se controló a un valor definido por el diseño experimental (ver Tabla 2-2) mediante la adición de gotas de HCl (0,1mol/dm^3) o NaOH (0,1 mol/dm^3).

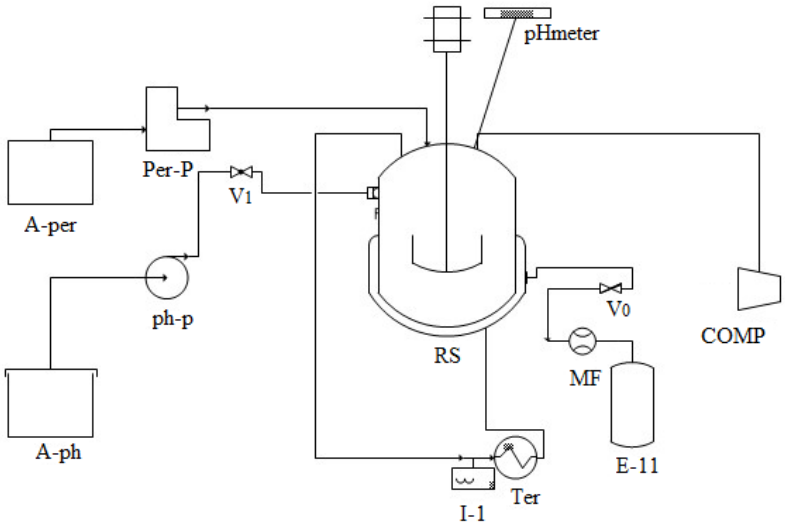

Figura 2-1:Montaje experimental del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de fenol

Tabla 2-2: Diseño estadístico central compuesto del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de fenol mediante PCFH

Corrida	FACTOR		COVARIABLE			RESPUESTA			
	[Al/Fe-PILC] (g cat/dm^3)	$[H_2O_2]_c$ (% dosis esteque.)	T (°C)	pH	$[COT]_0$ (mg/dm^3)	ε_{COT} (%)	$[H_2O_2]_r$ (mg/dm^3)	ε_F (%)	$[Fe]_{lixiviado}$ (mg/dm^3)
1	1,75	106,5	5,0	5,5	16,4	6,7	772	15,0	0,215
2	1,75	163,0	11,0	6,9	18,8	16,6	1553	43,1	0,145
3	3,00	106,5	22,9	7,7	28,9	14,2	1213	24,6	0,127
4	0,50	106,5	21,1	7,2	8,45	14,6	1716	20,1	0,036
5	1,75	50,0	18,0	7,1	26,7	11,5	1560	20,1	0,065
6	1,75	106,5	10,0	6,9	38,7	16,6	1472	58,4	0,133
7	1,75	106,5	8,3	7,1	30,3	17,4	994	66,5	0,127
8	1,75	106,5	18,2	7,4	33,1	28,4	753	67,5	0,097
9	1,75	106,5	17,7	7,7	24,3	27,8	963	65,9	0,051
10	1,75	106,5	21,3	6,8	25,9	30,2	1022	65,2	0,078
11	1,75	106,5	16,5	7,3	26,7	27,4	869	64,4	0,069
12	1,75	106,5	25,1	6,5	27,4	29,4	910	81,3	0,034
13	1,75	106,5	25,9	7,8	29,0	31,4	910	73,3	0,048
14	1,75	106,5	22,4	7,0	22,4	30,5	838	63,5	0,051
15	1,75	106,5	21,1	4,5	23,6	31,2	306	63,7	0,065
16	0,90	66,5	22,7	6,8	19,9	18,4	766	43,4	0,073
17	2,60	66,5	24,9	11,3	20,6	18,4	1197	42,2	0,092
18	0,90	146,5	22,9	7,7	28,9	15,4	1213	51,6	0,087
19	2,60	146,5	16,6	6,9	24,6	9,3	1416	72,2	0,151

Para cada ejecución del diseño experimental, se utilizó el siguiente procedimiento: el reactor slurry se llenó con la solución de fenol y se alimentó a un caudal de 8,0 cm^3 / min; una vez que el reactor alcanzó un estado estable en los valores de temperatura y pH, se añadió el catalizador. Veinte minutos después, se inició la alimentación de la solución de

H_2O_2 a una velocidad de flujo de 1,6 cm^3/min. Del flujo de salida, se tomaron 20 cm^3 de muestra cada 20 minutos para medir concentración de fenol, COT y H_2O_2.

Para la optimización se ejecutó un diseño experimental central compuesto ortogonal-rotable (Tabla 2-2) y luego se analizó por metodología de superficie de respuesta (MSR). Esta metodología se definió en función de su utilidad en la realización de secuencias experimentales cuando la región dentro de la respuesta logra un valor óptimo que no se conoce con una certeza adecuada. Además, permite la estimación eficiente de los efectos cuadráticos y la interacción de orden superior, así como tiene capacidad de determinar la naturaleza no lineal de las variables de respuesta. El diseño experimental estadístico compuesto central puede describirse de la siguiente forma: (i) Factores: relación estequeométrica moles de H_2O_2/moles de fenol en la corriente de entrada, denominada porcentaje estequeométrico y denotada como $[H_2O_2]c$ (50,0 – 146,5%); y concentración de catalizador denotada [Al/Fe-PILC] (0,5 – 3,0 g/ dm^3) (ii) Respuesta para cada ensayo catalítico: eficiencia de COT removido denotado como ε_{COT}, eficiencia de degradación del fenol denotado ε_F, y concentración remanente de H_2O_2 en la salida del reactor denotado $[H_2O_2]_r$ y (iii) covariables (factores no controlables): temperatura, pH y concentración COT en la corriente de entrada.

El objetivo de la optimización fue maximizar las respuestas ε_{COT} y ε_F y al mismo tiempo minimizar la respuesta $[H_2O_2]_r$. En la Tabla 2-2 se muestra la matriz experimental donde se definen las condiciones particulares de cada experimento; en total se llevaron a cabo 19 ejecuciones para encontrar efectos simultáneos de factores y covariables en los parámetros de respuesta, así como para obtener los niveles óptimos de los factores. Cuando se midieron las concentraciones de salida, exhibieron oscilaciones; tal como se muestra en la Figura 2-2. Los resultados de las respuestas que se muestran en la Tabla 2-2 se calcularon como un promedio de las últimas tres mediciones (80, 100 y 120 minutos). Estas medidas se convirtieron en porcentajes de eliminación usando las ecuaciones 2.3 y 2.4

$$\varepsilon_{COT} = \frac{[COT]_0 - [COT]}{[COT]_0} * 100 \qquad (2.3)$$

$$\varepsilon_F = \frac{[fenol]_0 - [fenol]}{[fenol]_0} * 100 \qquad (2.4)$$

Los resultados de varios estudios para la mineralización de fenol mencionan que POAs son siempre desarrolladas dependiendo de las características del agua a tratar, por tanto, la caracterización de fuente de agua superficial en pH, temperatura y concentración de COT deben ser realizada antes de hacer una optimización sobre las condiciones de operación [91,113]. Por ello un piloto se realizó en nueve puntos de muestreo los cuales variaban entre una altitud de (5 y 2900 msnm) y correspondieron a cinco puntos en áreas rurales del municipio de Ipiales y 4 puntos en las PTAP de las zonas urbanas de los municipios de Pasto, Ipiales, Túquerres y Tumaco los cuales se encuentran ubicados en el suroccidente de Colombia.

En los puntos rurales y urbanos se midió el pH, temperatura y concentración de COT durante dos veces en el mismo día con el fin de conocer la variabilidad según la hora (mañana y tarde). Con los datos recolectados se llevó a cabo un estudio de distribución de dichas variables. Las variable temperatura y concentración de COT fueron simuladas mediante una distribución Normal. La temperatura con un rango entre 1-35 °C, N distribución (18, 5,67) y la concentración de COT con un rango 0-30 mg de mg/dm^3, N distribución (13,2, 5,0) y la variabaxle pH con una distribución Cauchy: Mo = 7,02, scale = 0,151. Con estos resultados se obtuvo de forma aleatoria los rangos de las covariables mostrados en la Tabla 2-2.

La optimización estadística se simuló para cada una de las tres respuestas utilizando el paquete de software Statgraphics con la construcción de una función deseabilidad basada en los modelos de las variables de respuesta que deberían maximizarse o minimizarse; así, primero, se construyeron modelos estadísticos lineales por cada respuesta y luego se incorporaron los tres modelos a un solo mediante la función deseabilidad que permite una optimización multirespuesta. La metodología seguida fue la propuesta por Montgomery *et al.* (2012) [114].

2.1.2 Resultados y discusión

- Caracterización fisicoquímica del catalizador

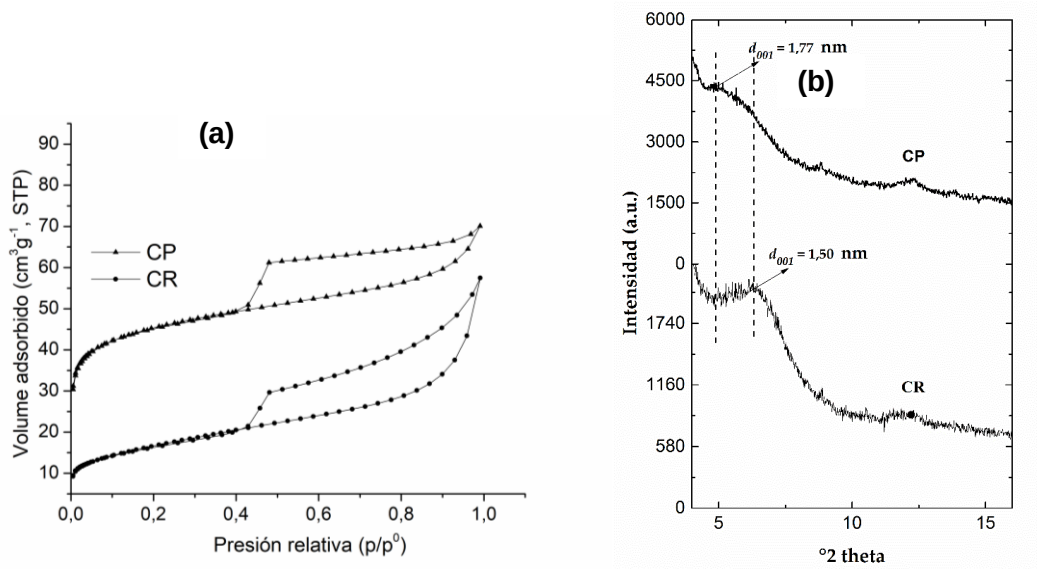

Figura 2-2:**(a)** Isoterma de adsorción del catalizador Al/Fe-PILC producido a escala de 1,0 kg en polvo (CP) y de la arcilla refinada (CR) **(b)** Patrones de difracción de rayos X en polvo de la arcilla refinada (CR) y del catalizador Al/Fe-PILC (CP).

La composición elemental de CP (Fluorescencia de rayos X, base seca) mostró un claro aumento en los contenidos de Al y Fe en el catalizador de arcilla final como producto del procedimiento de formación de pilares (Tabla 2-3). En esta sección es necesario mencionar que cada contenido de Al_2O_3 y Fe_2O_3 se normalizó adecuadamente con respecto al contenido de SiO_2 en el material arcilloso de partida (SiO_2 43,07% frente a 38,20 % en el catalizador final) para dar cuenta de la dilución esperada producida por la incorporación de Al y Fe a través del proceso de creación de pilares (se puede suponer sin error significativo que el contenido de SiO_2 se mantiene constante a lo largo del proceso). Los resultados indican que se incorporó 0,62% (p/p) de hierro, que se puede considerar como Fe activo para catalizar la reacción PCFH. Si se analiza la relación atómica del hierro con respecto a la cantidad total de metales incorporados en el sólido final esta es del 4 % lo cual es un valor muy cercano al valor inicial en solución intercalante (5 %). En general, además de la incorporación de los metales en expansión, el éxito de la intercalación-pillarización de un aluminosilicato también puede explicarse por un aumento sustancial en la superficie

específica, representada predominantemente en la formación de microporos (Figura 2-2a), así como la expansión en el espaciado basal d_{001} [92].

Las principales propiedades texturales del mineral inicial y del catalizador final se muestran en la Tabla 2-3, donde se puede observar que la superficie BET del mineral inicial se incrementó en aproximadamente 72%, lo que puede atribuirse predominantemente al aumento de la superficie de los microporos (Sµp), ya que la superficie externa disminuyó en lugar de aumentar como producto del proceso de creación de pilares. Las isotermas de adsorción-desorción del material CR y CP se muestran en la Figura 2-2a. Las isotermas del material CR fueron de tipo IV según la clasificación del sistema IUPAC correspondientes a materiales mesoporosos [115] y el catalizador fue intermedio entre el tipo I en el rango de baja presión relativa y el tipo IV en el rango de alta presión relativa, lo que indica la presencia de microporos y mesoporos [75]. Así mismo, el espaciamiento basal d_{001} del material CP fue muy cercano a 1,77 nm (Figura 2-2b), mostrando un aumento de 0,27 nm con respecto al material de partida CR (1,50 nm), dicho valor es típico al tamaño del polioxication de Keggin [93]. Por tanto, las propiedades texturales como de espaciado basal confirman que el proceso de la intercalación-pilarización de la arcilla fue efectivo.

Tabla 2-3: Contenido de Al y Fe, espaciado basal y propiedades texturales de la arcilla refinada (CR) y el catalizador Al/Fe-PILC (CP).

Material.	SiO_2 (% w/w)	Al_2O_3 (% w/w)	Fe_2O_3 (% w/w)	Fe Incorporado	d_{001} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\mu p}$ (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	Ancho medio de poro (Å)
CR	43,07	21,40	11,16	--	1,50	91	36	55	0,091	41,6
CP	38,20	30,83	11,95	0,62	1,77	157	121	36	0,100	29,3

- Estabilidad y reusabilidad del catalizador

La pérdida significativa de actividad catalítica no se registró en términos de lixiviación de hierro o bloqueo de poros; como se puede ver en la Tabla 2-2 la lixiviación de Fe fue muy baja en todos los experimentos (siempre por debajo de 0,25 mg/dm^3, valor mostrado por el catalizador de partida), por lo cual se permite concluir que el catalizador CP Al/Fe-PILC mostró ser estable, resultados similares han sido reportados por otros autores en el mismo

tipo de catalizador [17,116]. La Figura 2-3 muestra las corridas catalíticas que se hicieron con el mismo catalizador, se puede ver que la corrida 1 mostró la mayor lixiviación, después de lo cual las siguientes ejecuciones disminuyeron constantemente y a partir del experimento 10 la lixiviación se estabilizó en un valor por debajo de 0,10 mg/dm^3. En los primeros experimentos, la lixiviación podría atribuirse a sitios de hierro llamados "decoramiento de los pilares" [74,117], mientras que el metal incorporado dentro de la estructura de pilares que se cree que es el más activo en la reacción Fenton [74], permanece estable en el material, ya que tal como lo demuestra el experimento 15 (Tabla 2-2) la ε_{COT} no disminuye significativamente comparado con el resto de los experimentos ejecutados bajo los mismos valores en los factores experimentales.

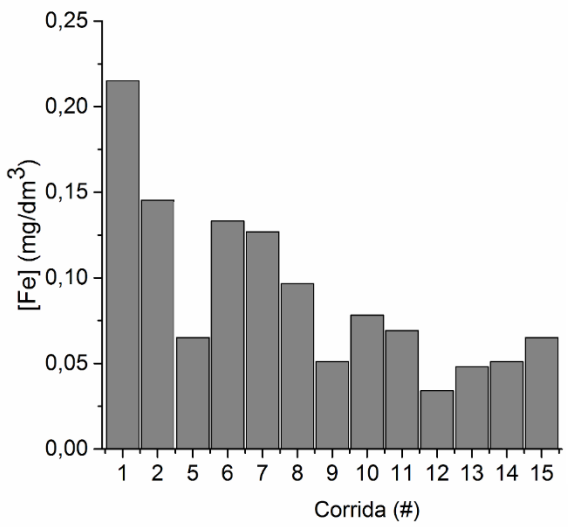

Figura 2-3:Concentración de hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC utilizado en experimentos consecutivos: 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15.

Por otro lado, las concentraciones de Fe lixiviadas por debajo de 0,25 mg/dm^3 aseguran que el proceso se cataliza predominantemente en fase heterogénea, ya que se conoce que a concentraciones muy bajas de Fe no son suficientes para activar significativamente la reacción en fase homogénea [66,118] y es aún más concluyente, si tienen en cuenta las condiciones experimentales cercanas al pH neutro donde a valores de pH superiores a 4,0 tiene lugar la formación de complejos de hidróxido ferroso/ férrico, lo que lleva a la desactivación del catalizador Fenton homogéneo [62], es decir que en concentraciones

bajas de hierro junto a un pH superior a 4,0 y baja temperatura, la contribución de la reacción de Fenton homogénea puede considerarse insignificante.

El análisis térmico simultáneo ATD/ATG de los materiales intercalados (Figura 2-4a y 2-4b) mostró un comportamiento térmico similar para el catalizador Al/Fe-PILC (CP) y el catalizador usado Al/Fe-PILC (UCP) que corresponde al catalizador después de su uso durante 32 h en pruebas catalíticas continuas. Los diagramas térmicos mostraron los siguientes eventos térmicos, típicos en este tipo de Al/Fe-PILC: (i) pérdida de masa inicial centrada a aproximadamente 94 y 91 °C para el material CP y UCP respectivamente (curvas ATD/ATG), que corresponde a la desorción de moléculas de agua fisisorbidas y coordinadas; (ii) una segunda pérdida de masa entre (360 °C-557 °C) y (365-589 °C) junto con una señal endotérmica a 460 y 518 °C para el CP y UCP respectivamente, correspondiente a la deshidroxilación estructural del mineral de arcilla; y (iii) el último evento térmico fue un pico exotérmico en 876 y 873 para ambos materiales, atribuido a la descomposición térmica del patrón estratificado de la arcilla, es decir, deslaminación sin cambio de masa [119]. La menor pérdida de masa mostrada por el material UCP en el segundo evento térmico (5,4%) denota que la deshidroxilación fue muy similar al catalizador de CP; es decir, el material no sufrió delaminación. Si el material UCP hubiera sufrido delaminación los grupos hidroxilo estarían más expuestos y se vería reflejado en un evento térmico con alta pérdida de masa.

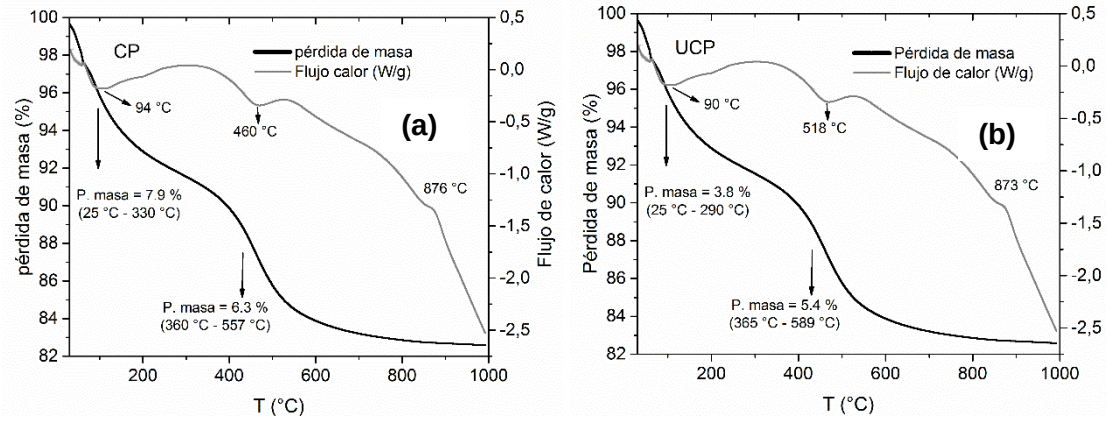

Figura 2-4: Diagrama térmico simultáneo (ATD/ATG) para (a) Catalizador Al/Fe-PILC (CP) y (b) catalizador Al/Fe-PILC (UCP)

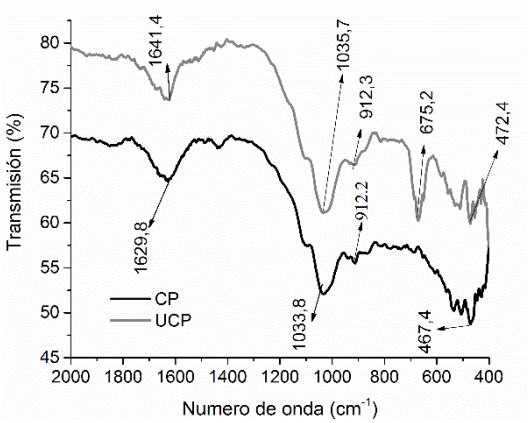

Figura 2-5: Espectros TFIRD para catalizador Al/Fe-PILC (CP) y catalizador Al/Fe-PILC usado (UCP)

Los espectros de TFIRD (2000 - 400 cm^{-1}) indicados en la Figura 2-5 para los materiales CP y UCP fueron muy similares, donde el número de onda y la asignación de vibraciones principales se pueden resumir de la siguiente manera: (i) Una señal a 1629 (CP) o 1641 cm^{-1} (UCP) atribuida a la flexión de moléculas de agua; (ii) vibración a 1034 (CP) o 1036 cm^{-1} (UCP) atribuida al estiramiento de enlaces Si-O; (iii) 467 (CP) y 472 cm^{-1} (UCP) asignados a la flexión del grupo O-Si-O; (iv) 912 cm^{-1} para ambos materiales que indica la deformación de Al-Al-OH [120]. La comparación de los espectros para materiales CP y UCP nos permite inferir que la estructura cristalina del catalizador Al/Fe-PILC prácticamente no se vio afectada incluso después de 32 h de fuerte agitación en un ambiente altamente oxidante proporcionado por el sistema catalítico Fenton heterogéneo, demostrando alta estabilidad estructural del catalizador.

- Distribución del tiempo de residencia

Cuando se pone en funcionamiento un CSTR, se supone que la concentración de los reactivos en el reactor es uniforme, de modo que, en cualquier punto espacial del reactor, la velocidad de reacción es igual sobre todo el sistema. El grado de desigualdad está relacionado con la fuerza de agitación, cuanto más fuerte es la agitación, más significativa es la mezcla posterior. Cuando la mezcla posterior alcanza el nivel máximo, las concentraciones de los materiales de reacción son uniformes en el reactor [121]. Esto significa que la mezcla entre partículas de fluido con diferentes tiempos de residencia alcanza el nivel máximo, lo que indica que el reactor está en un régimen de flujo

perfectamente agitado. Los tiempos medios de residencia se evaluaron a una velocidad de agitación de 300, 450 y 600 rpm y correspondieron a 38,5, 44,9 y 47,2 minutos respectivamente (t_{res} ideal 50 minutos), así el reactor utilizado en este trabajo se encontraba muy cerca de las condiciones de mezcla ideales ya que la diferencia entre el tiempo de residencia obtenido en la prueba experimental a 600 rpm (47,2 min) con respecto al ideal (50 min) fue de 5.6%. Este resultado fue muy similar al reportado con anterioridad [122], donde a través del estudio de trazadores se demostró que un CSTR aplicado a un Fenton heterogéneo estaba cerca del régimen perfectamente agitado ya que la diferencia entre el tiempo de residencia obtenido por los trazadores y el ideal fue del 5%. Con la información obtenida se decidió que las siguientes pruebas experimentales se debían hacer a una velocidad de agitación de 600 rpm.

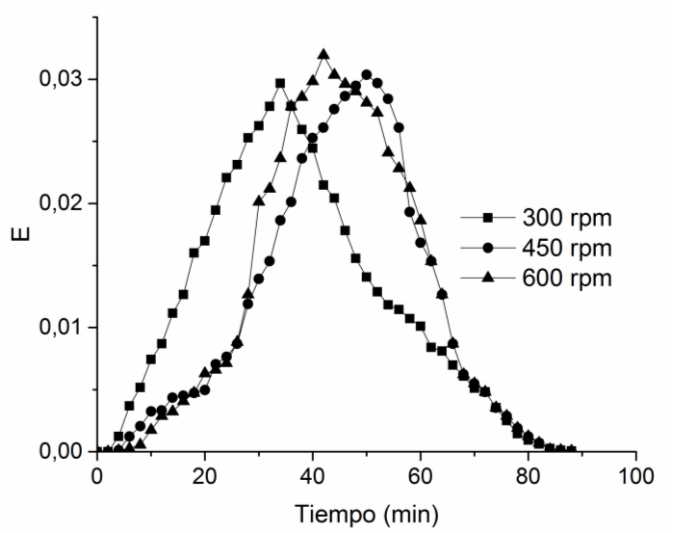

Figura 2-6: Mediciones de la distribución del tiempo de residencia para el reactor slurry. Volumen de reacción=1,0 dm^3, Q = 20 cm^3/min, pH = 7,0, [Al/Fe-PILC] = 1,0 g/dm^3

- Efecto del tamaño de partícula

Como se indica en la Figura 2-7a, la eficiencia de eliminación de COT cambió drásticamente con el tamaño de partícula del catalizador. Estos cambios se deben al hecho de que a un tamaño de partícula más pequeño, la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula disminuye, con un diámetro de partícula menor a 0,1 mm, el factor de efectividad se acerca a 1 [17,123]; pero, el fenómeno de adsorción al inicio del ensayo catalítico es más evidente, tal como lo muestra la Figura 2-7b existe una oscilación muy pronunciada para el tamaño de partícula más pequeño (0,075 mm), dicha oscilación se

produce debido a que en partículas más pequeñas aumenta el área superficial provocando adsorción del contaminante sin existir actividad catalítica.

Con tamaños de partícula muy grandes, el fenómeno la difusión interna sobre los poros se volvió demasiado importante en la velocidad de reacción. Como resultado, con tamaño de partícula de 2,360 mm solo se obtuvo 16 % en eliminación de COT mientras que con 0,075 mm se obtuvo cerca del 37 %. Para este trabajo, comparando la velocidad de reacción de un tamaño de partícula/velocidad de reacción del tamaño de partícula más pequeño (polvo de 0,075 mm) [112], el factor de efectividad observado para un tamaño de 2,360 mm y 0,30 mm fue de 0,43 y 0,54 respectivamente. De acuerdo con los resultados de Duarte *et al.* [79] con tamaños de partículas menores a 0,25 mm, el factor de efectividad es muy cercano a 1 y con partículas entre 0,25 mm y 0,80 mm el factor de efectividad es 0,33, aunque Queiros *et al.* [17] informo que con tamaños de partículas entre 0,25 a 0,6 mm y 0,6 a 0,8 mm, la eficiencia de eliminación no se ve afectada por el tamaño de partícula, es decir, en el rango de 0,25 a 0,8 mm, el factor de efectividad es cercano a 1 [17].

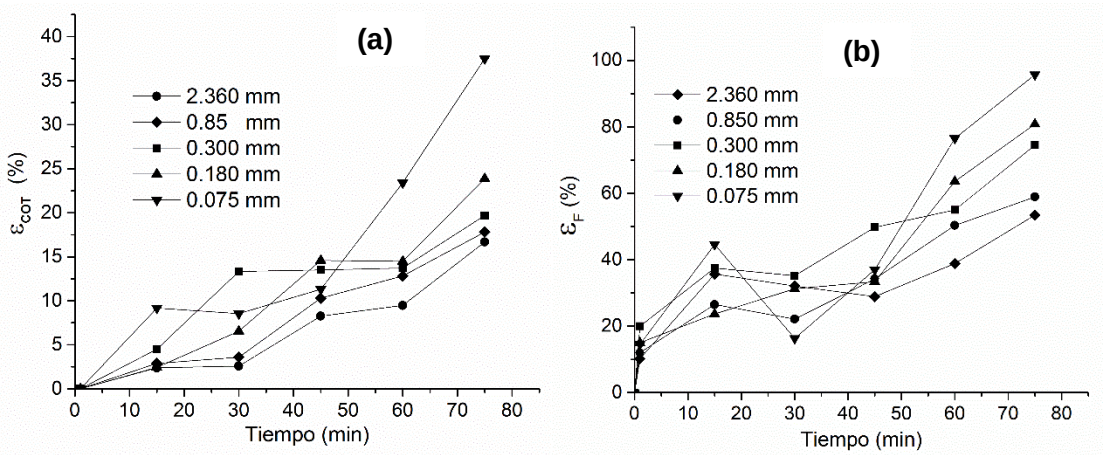

Figura 2-7:Efecto del tamaño de partícula de catalizador sobre (a) Eliminación de COT y (b) degradación de fenol en régimen semi-batch (Volumen de reacción = 1.0 dm^3, T = 18.0 +/- 1.0 °C, presión atmosférica= 76 kPa, velocidad de agitación = 600 rpm, $[Fenol]_0$ = 0,46 $mmol/dm^3$, pH = 3,7; Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min, $[H_2O_2]_0$ = 5,8 $mmol/dm^3$, [Al/Fe-PILC]= 0,50 g/dm^3

Las partículas de catalizador cuando son más pequeñas pueden dispersarse fácilmente en el reactor, logrando un mejor contacto entre la fase líquida y sólida [112], lo que da como

resultado una mayor eficiencia en el proceso catalítico para la degradación de fenol y la eliminación de COT. Sin embargo, un tamaño de partícula de 0,075 mm en un reactor CSTR puede causar problemas operativos, ya que el catalizador se pierde en la corriente de salida del reactor y su recuperación se vuelve muy difícil ya que la velocidad de sedimentación puede ser muy baja. Los resultados de estos ensayos ayudaron a definir un tamaño de partícula en el que la resistencia a la transferencia de masa y los fenómenos de adsorción no eran demasiado significativos y que el catalizador no pueda perderse en la corriente de salida del reactor. Por lo tanto, el tamaño de partícula seleccionado fue de 0,30 mm que fue el que se usó en las siguientes corridas del diseño experimental.

- **Optimización para la remoción de fenol en el reactor slurry de régimen continuo mediante PCFH**

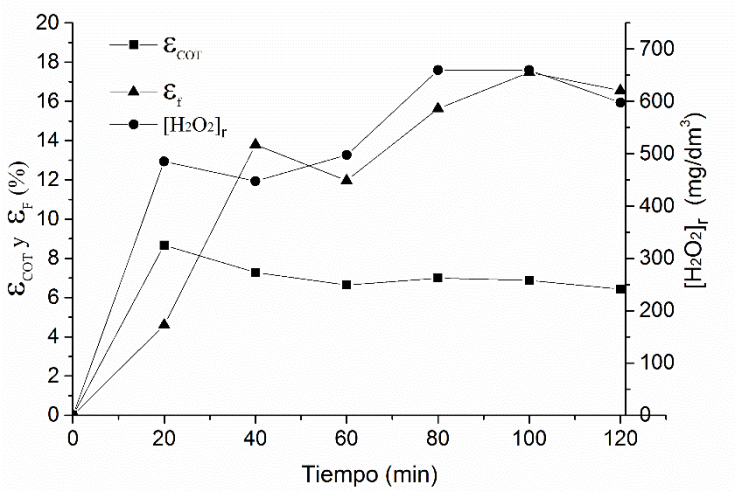

Figura 2-8:Respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ como función del tiempo de operación del experimento 1 en el reactor slurry para la mineralización de fenol. (Tabla 2-2): Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 5,0 +/- 1.0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 5,5; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{fenol} = 8.0 cm^3/min; $[fenol]_0$ = 0,226 mmol/dm^3 ($[COT]_0$ = 16,4 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =16,9 mmol/dm^3; [Al/Fe-PILC] = 1,75 g/dm^3 y tiempo de residencia=135 min.

El comportamiento del experimento uno del diseño experimental se representan gráficamente como una función del tiempo de reacción en la Figura 2-8, donde la concentración de H_2O_2 en la corriente de salida se contrasta con las respuestas ε_{COT} y ε_F.

Las concentraciones de salida de los 19 experimentos variaron, lo cual es característico de los estados transitorios hasta que el sistema alcanza el estado estacionario. Además, en los primeros momentos de funcionamiento del reactor CSTR hubo aparentemente mayor eficiencia de degradación de fenol y eliminación de COT, que se produjo debido a la adsorción del fenol sobre la superficie del catalizador. Esta adsorción probablemente causó que el H_2O_2 no reaccionara de manera eficiente en las primeras etapas del experimento y esto se evidencia por la oscilación con un máximo en los primeros tiempos de reacción (Ver Figura 2-8).

Para explicar el efecto y el grado de incidencia de cada una de las tres covariables T, pH y COT en los parámetros de respuesta, se ajustaron modelos de regresión lineal múltiple considerando las covariables como variables independientes y las respuestas del diseño experimental ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ como variables dependientes. El nivel de incidencia de un factor o una covariable en una respuesta viene dado por el p-valor; si es menor que <0,05, se puede considerar estadísticamente significativo, luego tiene un efecto sobre la respuesta estudiada [114]. Los p-valor de las covariables del flujo de entrada solo fueron significativos para la temperatura en la respuesta ε_{COT}, (p = 0,048,) y la covariable COT resulto ser más influyente en ε_F (p= 0,0616). Por otra parte, para la covariable pH no se encontró significancia estadística sobre ninguna de las respuestas estudiadas. Los análisis estadísticos de los p-valor de todas las respuestas se muestran en la Tabla 2-4 e indica que el pH de entrada no afectó significativamente ni a la eficiencia de la eliminación de COT ni a la degradación de fenol dentro del intervalo experimental evaluado. Mientras tanto, la covariable COT de entrada afectó directamente la eficiencia del proceso. Tal como como se muestra en la Tabla 2-2 a concentraciones más altas de COT en la corriente de entrada condujeron a mayores eficiencias en términos de respuestas ε_{COT}, ε_F este comportamiento exhibido por la covariable COT_0 sobre el rendimiento del proceso, fue diferente de los reportados en la literatura [122] (donde se ha afirmado que a concentraciones más altas de COT la eficiencia del proceso disminuye); debe enfatizarse que tales estudios se han llevado a cabo bajo diferentes condiciones de reacción, incluyendo valores de pH por debajo de 4,0 (3,0 - 6.0) y niveles bastante más altos de la concentración de entrada del contaminante [80] pero por otra parte también se debe tener en cuenta que los modelos cinéticos de degradación de fenol propuestos han demostrado la tasa de degradación es proporcional a la concentración de fenol [124–126].

Efecto del pH

La reacción de Fenton en un medio ácido mejora sustancialmente (pH 2-4), ya que la producción de $HO^{\cdot}$ se maximiza en este rango. En PCFH activado por catalizadores Al/Fe-PILC, se ha encontrado que el rendimiento óptimo frente al pH se alcanza cuando es de 3,7 [66]. Sin embargo, las pruebas en esta investigación se llevaron a cabo a valores de pH entre 4,5 y 11,3 que fueron escogidos para simular condiciones cercanas a las aguas superficiales naturales y por demostrar la eficiencia de eliminación del contaminante a pH superiores a 4,0. De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 2-2, se observó que en los valores de pH más bajos (aproximándose a 4,0), se lograron mayores velocidades de degradación de fenol y eliminación de COT. Dichos valores óptimos de pH fueron muy similares a los obtenidos en otros estudios sobre soluciones fenólicas [104,126], pero para condiciones de reacción con pH superior a 5 las diferencias en las respuestas de eliminación de COT y la degradación de fenol no fueron significativas. Por consiguiente, dentro del intervalo donde se evaluó la covariable pH, no hubo influencia significativa en la eliminación de COT y la eficiencia de degradación del fenol, lo cual es un buen resultado en el propósito de la aplicación de la PCFH en el tratamiento de sistemas reales a gran escala. En otras palabras, si el reactor CSTR estuviera acoplado a un PTAP convencional, el rendimiento no se vería afectado significativamente por los cambios del pH en la corriente de entrada, que es un factor positivo desde el punto de vista de control.

Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la degradación del fenol se estudió en un rango de temperaturas típicas de la mayoría de las fuentes de agua superficiales (5,0 – 25,9 °C) (Tabla 2-2); se puede ver claramente que las bajas temperaturas conducen a menores eficiencias de degradación de fenol, lo cual está de acuerdo por el efecto que tiene la temperatura sobre la velocidad de producción del radical hidroxilo y a su vez en la velocidad de degradación del fenol y eliminación del COT, lo anterior explicado por la ley de Arrhenius, donde las velocidades de reacción del proceso de Fenton deben aumentar en la misma proporción en que aumenta la temperatura de reacción [127].

Tabla 2-4: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la mineralización de fenol en el reactor slurry.

	Respuestas		
	$\boldsymbol{\varepsilon_F}$	$\boldsymbol{\varepsilon_{COT}}$	$\mathbf{[H_2O_2]_r}$
Covariables	**p-valor**		
T	0.483	0.046	0.456
pH	0.202	0.285	0.565
$[COT]_0$	0.062	0.076	0.587
Factores	**Condiciones óptimas**		
$[Al/Fe\text{-}PILC]_{óptimo}$ (g cat/dm^3)	1.94	1.68	1.77
$[H_2O_2]_{óptimo}$ (% dose esteq.)	128	104	91.2
Valor óptimo esperado	65.2	38.3	867
Prueba de falta de ajuste (p-valor)	0.284	0.911	0.234
Coeficiente de determinación R^2 (%)	46	42	44

Aunque, a altas temperaturas se beneficia la eliminación del contaminante, en procesos a gran escala no es posible trabajar a dichas temperatura (>30 °C) porque incrementar la temperatura implicaría elevar los costos energéticos del proceso. Por otro lado, también es muy importante determinar bajo qué temperaturas se detiene la reacción. Según los resultados, a temperaturas cercanas a 5,0 ° C, la eliminación de COT fue de solo el 6,8%, este resultado es similar al reportado por Ramirez et. al (2007) que utiliza un catalizador de Fe/CA para degradar naranja II [78], pero bajo las condiciones del experimento 9, donde la temperatura fue cercana a la temperatura promedio de las aguas superficiales (16°C) la mineralización de COT lograda fue cercana al 27%.

Influencia de la dosis de H_2O_2 y concentración de catalizador

Con respecto al efecto de la dosis de H_2O_2 en la corriente de alimentación, se debe tener en cuenta que la estequiometria define que se requieren 14,0 moles de H_2O_2 para la mineralización completa de cada mol de fenol, como lo indica la Ecuación 2.5 [128].

$$C_6H_5OH + 14H_2O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 17H_2O \tag{2.5}$$

Dado que el H_2O_2 también se consume en reacciones secundarias que no producen $HO^{\cdot}$ la cantidad de agente oxidante requerida para la eliminación de COT es en general mucho más alta que la dosis estequeométrica. Por lo tanto, en este estudio las dosis evaluadas de H_2O_2 variaron de 0,5 a 1,63 veces la cantidad estequiométrica; es notable que a diferencia de la concentración de peróxido, la cantidad estequiométrica tiene la ventaja de no depender de la concentración inicial de fenol presente en la corriente de entrada (Tabla 2-2).

La Figura 2-9a muestra la superficie de respuesta optimizada para ε_{COT}, allí se puede observar que se obtuvieron bajas remociones de COT para concentraciones de H_2O_2 inferiores a la dosis estequiométrica, pero cuando la dosis de H_2O_2 era mucho más alta que la estequeométrica, la eficiencia también disminuyó. De acuerdo con la Ecuación 1.10, una cierta concentración de H_2O_2 favorece la máxima tasa de producción del $HO^{\cdot}$ o especies oxidantes, pero cuando la concentración de H_2O_2 aumenta por encima de dicho valor, (Ecuación 1.13) las otras reacciones competitivas tienden a ser significativas. Por ejemplo, el H_2O_2 reacciona con $HO^{\cdot}$ radicales para formar $HO_2^{\cdot}$, radicales que exhiben un potencial de oxidación más bajo [19], disminuyendo así tanto la eficiencia de la degradación de fenol como la eliminación de COT. En la misma región también se puede observar que bajas concentraciones de catalizador (0,9 g/dm^3) y superiores a 2,3 g/dm^3 la eficiencia disminuye drásticamente. El exceso de catalizador favorece la reacción 1.12, donde son consumidos los $HO^{\cdot}$. En la Figura 2-9b se puede observar un comportamiento similar del sistema catalítico en términos de la degradación del fenol; esto es lógico, ya que se espera que tanto la degradación como la mineralización del contaminante se promuevan bajo un conjunto de condiciones experimentales que favorezcan la producción máxima de radicales oxidantes. Por lo tanto, se confirma que la carga de catalizador y la dosis de H_2O_2 son dos factores que ejercen un gran impacto en la cinética de degradación y mineralización del fenol por el proceso PCHF. Además, las condiciones de reacción óptimas son aquellas que minimizan el efecto de las reacciones competitivas y garantizan que el H_2O_2 sea consumido en formar $HO^{\cdot}$ que degrade y elimine el fenol.

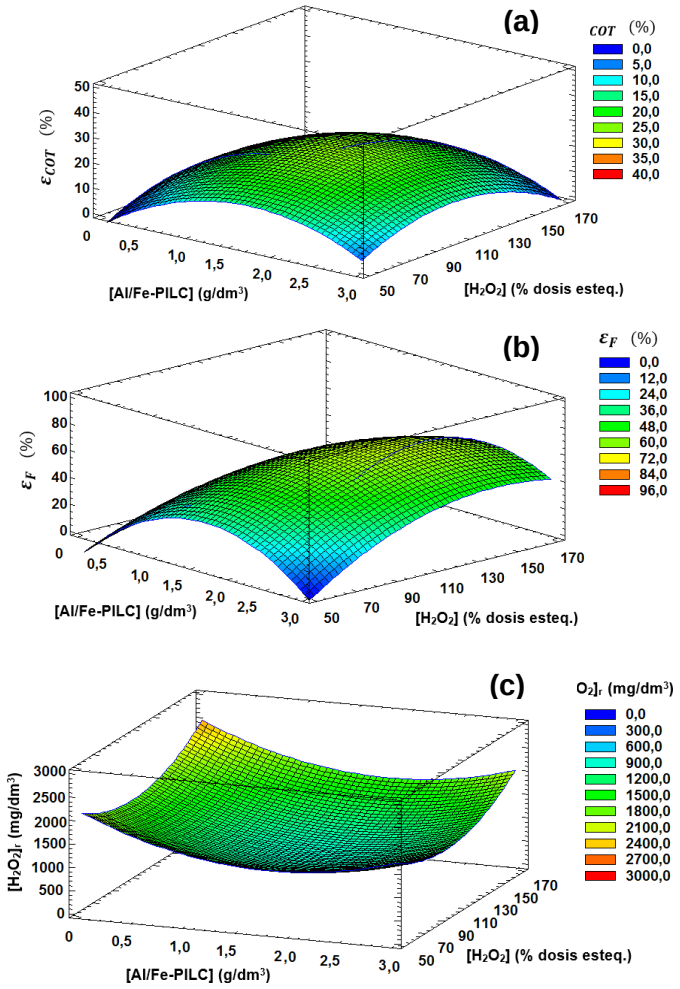

Figura 2-9: Superficie de respuestas optimizadas por separado en la degradación de fenol en el reactor slurry a) ε_{COT}, (b) ε_F y (c) $[H_2O_2]_r$ como función de los factores experimentales: Concentración de catalizador [Al/Fe -PILC] y dosis de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$.

Una cuestión importante que debe enfocarse es la correspondencia entre las respuestas máximas en la eliminación de COT, la degradación de fenol y la concentración H_2O_2 sobre la corriente de salida del reactor las cuales tienen lugar en zonas muy próximas a las correspondientes superficies de respuesta (Figuras 2-9a, 2-9b vs. 2-9c) en términos de carga de catalizador y dosis de peróxido. Confirma que la degradación del contaminante se produjo principalmente por la oxidación ejercida por la especie generada a partir del agente oxidante añadido, cuya concentración se volvió mínima en el rendimiento máximo del sistema catalítico. A pesar de la gran correspondencia exhibida por las zonas en las superficies de respuesta donde las tres respuestas dirigidas mejoraron, las herramientas

estadísticas permitirían una combinación adecuada de las respuestas para encontrar un único óptimo global del proceso de manera que tanto las respuestas ε_{COT} ε_F sean maximizadas mientras que concentración de salida del peróxido sea mínima.

- Condiciones óptimas de operación para la remoción de MON en el reactor slurry de régimen continuo

Para obtener la optimización de respuesta múltiple, primero se construyeron modelos lineales de segundo orden ajustados a cada respuesta. En las ecuaciones 2.6 a 2.8 se muestran los modelos estadísticos resultantes para las respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$, respectivamente. Los coeficientes de correlación (R^2) de cada modelo se muestran en la Tabla 2-4 y varían de 42 a 46. En el caso de la respuesta ε_F, el modelo puede explicar al menos en 46% de la respuesta específica. Aunque estos coeficientes fueron significativamente más bajos que los reportados recientemente por Reza *et al.* (2017) [129] que hizo la optimización de proceso Fenton homogéneo para descontaminar un lixiviado de relleno sanitario mediante la metodología de Redes Neuronales Artificiales y metodología de superficie de respuesta y obtuvo modelos con R^2 >0,94, se debe destacar que dichos modelos se obtuvieron a partir de un diseño experimental donde las tres variables fueron tomadas como factores experimentales, igualmente Ramirez *et al.* (2008) [130] reporto un modelo para la eliminación del contaminante "Naraja-II" con un R^2 por encima de 0,89 donde la eliminación del contaminante se hace por medio del proceso PCFH utilizando un catalizador Fe soportado en arcilla. Sin embargo, en este estudio se consideraron cinco variables, pero solo dos como factores (variables controlables en un proceso) y las otras tres como covariables (variables no controlables en condiciones reales). Por lo tanto, este enfoque es más realista con respecto a los parámetros verdaderamente controlables bajo condiciones reales de operación de la unidad catalítica. También es claramente más ventajoso en la puesta en marcha de este tipo de proceso a mayor escala, ya que la respuesta global del sistema en un conjunto de condiciones óptimas, obtenido de esta forma, no debería disminuir significativamente independientemente del cambio en las condiciones de la corriente de entrada (pH, T, $[COT]_0$), siempre que permanezcan dentro de los rangos experimentados.

$$[TOC]_r = -30.13 + 22.40[Al/Fe-PILC] + 0.7015[H_2O_2] \\ -6.671[Al/Fe-PILC]^2 - 0.0034[H_2O_2]^2 \quad (2.6)$$

$$[PDL]_r = -59.28 + 50.76[Al/Fe-PILC] + 1.170[H_2O_2] \\ -18.33[Al/Fe-PILC]^2 + 0.1603[Al/Fe-PILC][H_2O_2] - 0.0058[H_2O_2]^2 \quad (2\text{-}7)$$

$$[H_2O_2]_r = 3312.5 - 970.7[Al/Fe-PILC] - 31.64[H_2O_2] \\ +273.1[Al/Fe-PILC]^2 + 0.1582[H_2O_2]^2 \quad (2.8)$$

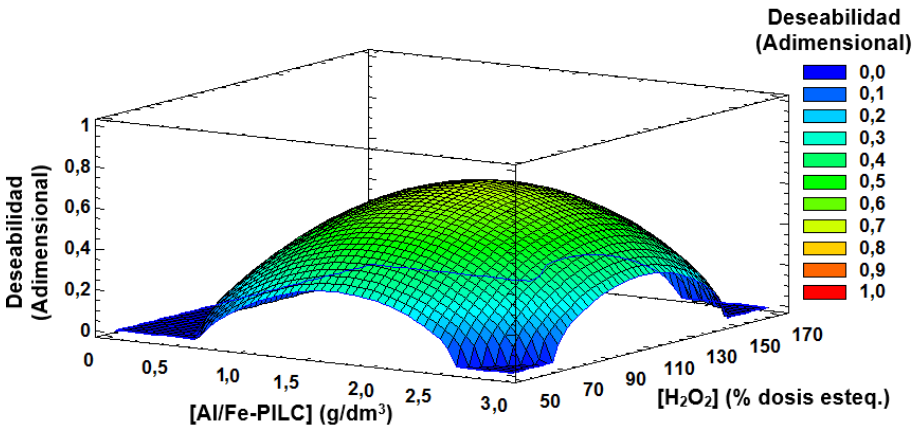

Figura 2-10:Superficie de optimización de multirespuesta en la degradación de fenol sobre el reactor slurry (Función deseabilidad: maximizar ε_{COT} y ε_F y minimizar $[H_2O_2]_r$)

Sobre la base de cada modelo, cada respuesta ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ se optimizó por separado. Así si solo se considerara la respuesta ε_F, las mejores condiciones de operación del reactor deberían ser: 1,94 g de catalizador/dm^3 junto con una dosis estequeométrica añadida de H_2O_2 del 128%. Se puede observar fácilmente que sobre la misma zona se incluye la máxima respuesta de eliminación de COT. Por otro lado, la Figura 2-9c muestra la optimización en términos de la concentración mínima de H_2O_2 en el flujo de salida. La concentración de salida mínima de H_2O_2 corresponde entonces con el conjunto de carga de catalizador y la dosis de peróxido (Tabla 2-4) que promueve la velocidad de reacción más alta, donde el H_2O_2 se consume predominantemente en reacciones de degradación de fenol.

Para determinar las condiciones óptimas que no solo favorecen la degradación máxima del contaminante sino que también minimizan los costos de operación, se debe minimizar la respuesta de la concentración de H_2O_2 en la corriente de salida. La optimización de múltiples respuestas se realizó por medio de la Función deseabilidad, que incorpora los modelos de regresión lineal antes mencionados (Ecuaciones 2.6 – 2.8) y expresa la respuesta combinada como un valor unidimensional único dentro de una escala normalizada (0.0 - 1.0); los valores cercanos a 1,0 son aquellos que se acercan a las condiciones óptimas generales de cada respuesta, que solo en estas condiciones sería el mismo que el obtenido cuando se consideran todas las respuestas individuales separadas (Ver Tabla 2-4). La Figura 2-10 muestra que el óptimo global alcanza 0,82, lo que significa que logra al menos el 82% de las respuestas óptimas combinadas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ bajo los siguientes niveles de los factores experimentales: [Al/Fe-PILC] = 1,77 g/dm^3 y $[H_2O_2]$ = 108% de la dosis estequeométrica. Tal conjunto de condiciones experimentales constituye la combinación más eficiente de los niveles de los factores experimentales que conducen a la respuesta combinada única, de máximo rendimiento que permite al mismo tiempo: máxima mineralización y degradación del fenol de entrada junto con el mayor aprovechamiento de H_2O_2 dentro del rango experimental evaluado. Finalmente, de acuerdo con el modelo estadístico de respuesta múltiple resultante, las condiciones óptimas deberían conducir al siguiente conjunto de respuestas máximas dentro del rango completo de niveles de las covariables (Tabla 2-2): ε_{COT} = 37,7% ε_F = 62,8% y $[H_2O_2]_r$ = 877 mg/dm^3.

Con las condiciones anteriores que representan el óptimo global se llevó a cabo un experimento adicional con las siguientes condiciones: 18 ° C, pH = 7,0 y $[COT]_0$ = 20 mg/dm^3. Como se muestra en la Figura 2-11, la eliminación de COT fue cercana al 31%, junto con un 65% de degradación de fenol y con una concentración de peróxido de hidrógeno de solo 650 mg/dm^3 (mediciones promedio a 80, 100 y 120 minutos de reacción para cada respuesta). Los resultados demostraron que la eliminación de fenol mediante el proceso PCFH catalizado por Al/Fe-PILC en un reactor slurry en régimen continuo es estable y de alto rendimiento incluso bajo pH neutro y temperatura de ambiente. También permite afirmar que este POAs puede mejorar significativamente la eliminación de MON, compuestos polifenólicos refractarios que afectan fuertemente la operación de muchas PTAP, bajo condiciones de operación razonables y rentables.

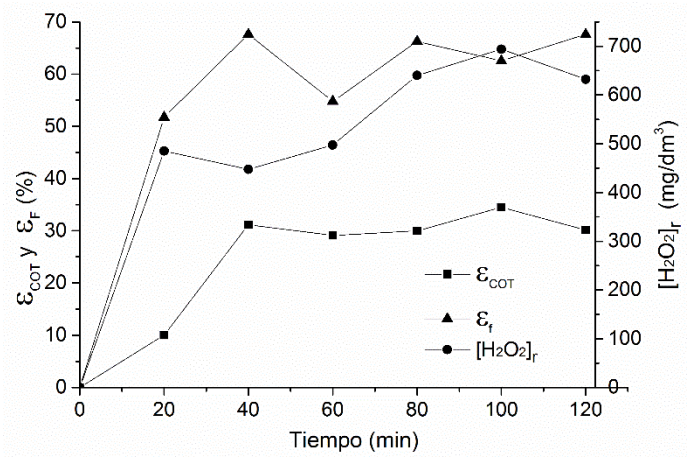

Figura 2-11:Eliminación de fenol en condiciones óptimas de la tecnologia PCFH en el reactor slurry para las respuestas ε_{COT}, ε_F y $[H_2O_2]_r$ como función del tiempo de operación: Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 18.0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,0; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{Fenol} = 8.0 cm^3/min; $[Fenol]_0$ = 0,276 mmol/dm^3 ($[COT]_0$ = 20,0 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 1,6 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =20,91 mmol/dm^3; [Al/Fe-PILC] = 1,77 g/dm^3 y tiempo de residencia=135 min.

Es de destacar que la dosis óptima de H_2O_2 obtenida en este estudio fue solo del 108% del valor teórico estequeométrico, que es bastante más bajo de los estudios informados [17,80], por ejemplo, el 36% de la mineralización COT se informó recientemente por Quéiros *et al.* [17] en la oxidación por Fenton heterogénea de Orange II en un reactor CSTR catalizado por una zeolita funcionalizada con Fe utilizando una relación de 60 mmol de H_2O_2 /mmol Naranja II (equivalente al 142% de la dosis estequiométrica requerida para la mineralización teórica completa del colorante azoico a 70 ° C y pH = 3,0), condiciones que favorecen claramente la eliminación de Fenton de compuestos orgánicos, pero evidentemente lejos de valores típicos exhibidos por aguas superficiales reales. Otros estudios en el mismo tipo de reactor, como el de Bautista *et al.* [80] informaron recientemente 45% de mineralización COT y 99% de degradación de fenol utilizando catalizador sólido Fe/γ-Al_2O_3 en las siguientes condiciones de reacción: pH = 3,0, T = 50 ° C, [COT] en = 72,4 mg/dm^3, dosis estequiométrica de H_2O_2 (100%) y 200 minutos como tiempo de residencia. Con respecto a esto, Zazo *et al.* [46] bajo el mismo conjunto de condiciones experimentales, pero empleando un Fe soportado en catalizador de carbón activado, logró el 25% de la mineralización de COT y el 55% de la degradación de fenol. Por lo tanto, en general se puede afirmar que los resultados aquí reportados en presencia

de un catalizador de Fe-arcilla de bajo costo y con un consumo de H_2O_2 razonable son muy prometedores para el tratamiento del agua en condiciones reales de pH y temperatura (atmosférica) presentados por la mayoría de corrientes reales y contaminadas.

2.2 Optimización para la remoción de MON en el reactor slurry de régimen continuo mediante PCFH

2.2.1 Materiales y métodos

- **Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala de 10,0 kg**

Las condiciones de preparación se realizaron de manera semejante a la producción de catalizador a escala de 1,0 kg descrito en la sección 2.11 y los detalles experimentales fueron descritos por Muñoz, *et al.* (2018) [108], es importante destacar que durante la adición de los reactivos en el reactor existe el desprendimiento de hidrógeno (Ecuación 2.9) y por ello en el reactor se debe considerar un sistema para evacuar continuamente el hidrógeno producido.

$$Al^0 + 6H_3O^+ \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}{}_{(ac)} + 3H_2 \uparrow \quad (2.\ 9)$$

- **Caracterización fisicoquímica del catalizador a escala de 10,0 kg**

La caracterización fisicoquímica del catalizador producido a escala piloto (CPP) se hizo por técnicas como fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), isotermas de adsorción de nitrógeno para determinar áreas de superficies específicas BET, análisis termo gravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial ATD/ATG y espectroscopía IR. Las condiciones de análisis de cada técnica fueron semejantes a la caracterización del catalizador producido a escala de 1,0 Kg descrito en la sección 2.1.1

- Métodos de Análisis

Para seguir la eficiencia de mineralización de materia orgánica natural se midió la concentración de carbón orgánico total (COT) de igual forma como se describió en la sección 2.1.1

La concentración de peróxido de hidrógeno en la corriente de salida del reactor fue medida por espectrofotometría, utilizando el método yodométrico. Para esto se tomó 1,0 cm^3 de la muestra y se diluyó con un factor 1/10, de la solución resultante se tomó 0,5 cm^3 y se adicionó 0,200 cm^3 de molibdato de amonio 0,01 M; 0,300 cm^3 de solución de H_2SO_4 1,0 M; 2,0 cm^3 de solución de yoduro de potasio 0,1 M y 7,0 cm^3 de agua y a la solución resultante se le midió la absorbancia a una longitud de onda de 361 nm (Curva de calibración con rango lineal, r^2=0,998, en un rango de 0-15 ppm, límite de detección 0,2 ppm).

La cuantificación de hierro lixiviado en la corriente de salida del reactor slurry fue medida por espectrometría de absorción atómica de llama siguiendo el método SM 3030 H, 3111 B, realizado en un equipo PERKIN-ELMER 2380 (CU=0,39, SD=0,014). Para determinar la estabilidad del catalizador conformado se llevaron a cabo 10 corridas experimentales con el mismo catalizador durante cuatro horas cada una, es decir, el catalizador se usó durante 40 horas consecutivas a las condiciones de los ensayos donde se tenía puntos centrales en el factor concentración de catalizador (Ver Tabla 2-5); se debe tener en cuenta que después de cada ensayo se realizaba un lavado del catalizador con agua tipo 1.

- Evaluación del tamaño de partícula y velocidad de agitación

Con los resultados obtenidos en la puesta en marcha del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de fenol mostrados en la sección 2.1.2 se definió que el reactor slurry para mineralización de MON debía operar con un catalizador de tamaño de partícula 0,30 mm y una velocidad de agitación de 600 rpm.

- **Experimentos catalíticos para la optimización de la remoción de MON en el reactor slurry de régimen continuo**

Para realizar los test catalíticos se utilizó una matriz sintética de materia orgánica que fue realizada a partir de compuestos comerciales que muestran una composición y distribución de pesos moleculares similares a las que presenta la naturaleza hidrofílica, hidrofóbica y transfílica de la materia orgánica natural disuelta en aguas superficiales. Así, se prepararon soluciones a una concentración de 1000 ppm de: ácido poliacrílico (PAA) (Grado analítico) (peso molecular promedio 130000 g/mol), poliestireno sulfonato (PSS1) (25% peso en H_2O) (peso molecular promedio es 1000000 g/mol), poliestireno sulfonato (PSS2) (30% peso en H_2O) (peso molecular promedio es 200000 g / mol), ácido Poligalacturónico (PGUA) (>= 90% enzimático) (peso molecular promedio es de 50000 g/mol) y Ácidos Húmicos (HA) (Grado analítico), todos de Sigma-Aldrich, a una concentración total de 2000 mg /dm^3 con la siguiente distribución: PAA 20%, PSS1 12.5%, PSS2 12.5%, PGUA 30% y HA 25 % para formar la solución MON del modelo sintético final (SS-MON). La solución de partida utilizada para cada experimento catalítico se preparó según la concentración definida en la Tabla 2-5; así mismo, el pH inicial se ajustó según el requerimiento de cada experimento.

El montaje experimental fue el descrito en la sección 2.1.1 y mostrado en la Figura 2-1. Para cada ejecución del diseño experimental, se utilizó el siguiente procedimiento: el reactor slurry se llenó con 1,3 dm^3 de solución de MON, se añadió el catalizador y una vez se alcanzó la temperatura esperada se adicionó una cantidad de H_2O_2 para que desde el inicio del experimento se cumpla la relación mg de H_2O_2/mg COT definido en cada experimento, el cual fue definido como tiempo cero y con ello se inició la alimentación de la solución de MON y H_2O_2 a un caudal de 8,0 cm^3/min y de 0,5 cm^3/min respectivamente. nó

Del flujo de salida, se tomaron 20,0 cm^3 de muestra cada 40 minutos hasta cumplir con un tiempo de 240 minutos y a dichas muestras se midió la concentración de COT y H_2O_2. Al final de cada experimento todo el efluente de cada ensayo se almacenaba y se procedió a medir la concentración de hierro lixiviado.

Tabla 2-5: Diseño estadístico central compuesto del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de MON mediante PCFH

Corrida	FACTOR		COVARIABLE			RESPUESTA		
	[Al/Fe-PILC) (g cat/dm^3)	mg H_2O_2/ mg COT	T (°C)	pH	$[COT]_o$ (mg C/dm^3)	ε_{MON} (%)	$\varepsilon_{H_2O_2}$ (%)	$[Fe]_{lixiviado}$ mg /dm^3
1	6,12	1,2	16,4	7,5	13,2	18,8	79,2	0,122
2	6,12	2,2	23,6	7,2	11,6	46,7	65,2	0,126
3	6,12	2,2	17,3	6,8	15,2	37,3	58,7	0,108
4	6,12	2,2	18,2	7,9	17,4	30,4	42,3	0,119
5	6,12	2,2	22,7	7,1	9,5	40,7	68,9	0,0879
6	4,68	1,7	18,9	7,2	12,1	18,8	39,3	0,108
7	6,12	2,2	24,6	6,4	9,9	48,0	72,3	0,032
8	6,12	2,2	10,2	7,0	16,3	28,2	48,5	0,092
9	3,24	2,2	20,4	6,5	10,2	18,2	41,2	0,108
10	6,12	2,2	23,5	6,3	11,6	41,2	66,3	0,0795
11	6,12	3,3	20,3	6,9	9,9	30,2	35,8	0,052
12	7,56	1,7	15,9	7,6	12,8	23,8	58,8	0,075
13	4,68	2,7	20,4	7,3	11,7	22,3	39,3	0,188
14	6,12	2,2	6,7	7,7	12,6	16,2	32,8	0,0643
15	9	2,2	17,4	6,6	8,6	24,2	55,2	0,143
16	7,56	2,7	15,9	8,4	11,6	27,2	42,3	0,103

De la manera descrita anteriormente, se ejecutó cada uno de los experimentos del diseño experimental central compuesto ortogonal-rotable que posteriormente se analizó por MSR. El diseño tuvo como factores: i) relación mg H_2O_2/mg COT (nivel alto =2,7, nivel bajo = 1,7) ii) concentración de catalizador Al/Fe-PILC con el catalizador CPP (nivel alto= 7,56 g/dm^3, nivel bajo = 4,68 g/dm^3) denotada como [Al/Fe-PILC]. Como covariables (variables no controlables) temperatura, pH y COT de entrada (T_0 = 6,7 – 24,6 °C; pH_0 = 6,3 – 8,4; $[COT]_0$ = 8,6 – 17,4 mg C/dm^3) y como respuestas eficiencia de mineralización de MON (ε_{MON}) y

eficiencia de reacción del H_2O_2 ($\varepsilon_{H_2O_2}$) las cuales fueron calculadas como un promedio de las últimas tres mediciones donde ya se observó la estabilidad del reactor, mediante las ecuaciones 2.10 y 2.11 respectivamente. En la Tabla 2-5 se muestra la matriz del diseño experimental con las condiciones específicas de cada corrida.

$$\varepsilon_{MON} = \frac{[COT]_0 - [COT]}{[COT]_0} * 100 \tag{2.10}$$

$$\varepsilon_{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} * 100 \tag{2.11}$$

2.2.2 Resultados y discusión

- Caracterización fisicoquímica del catalizador

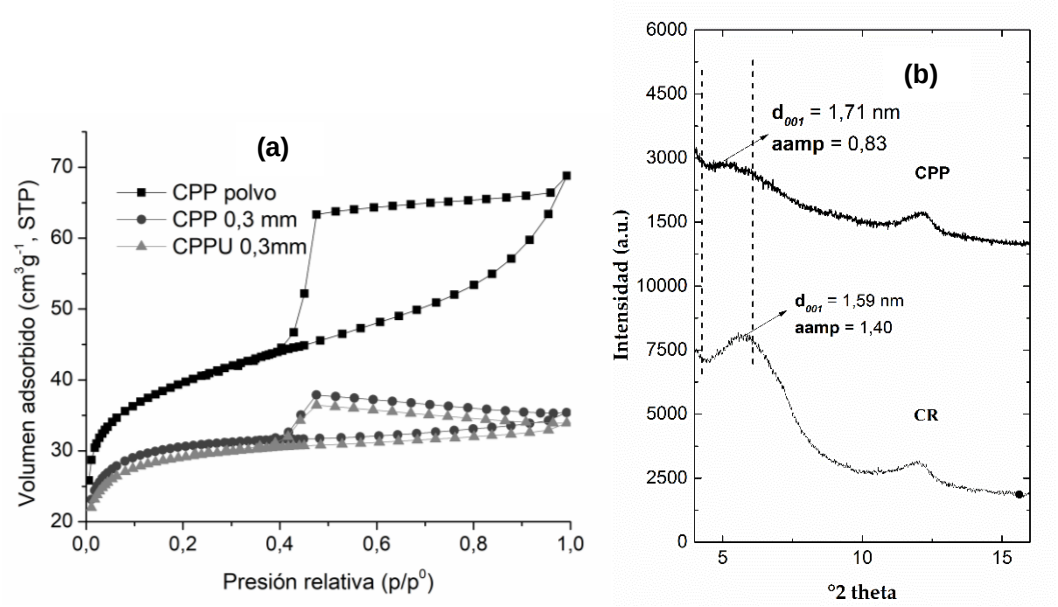

Figura 2-12:a) Isotermas de adsorción y b) Patrones de difracción de rayos X del catalizador Al/Fe-PILC producido a escala piloto (CPP)

Por otra parte, mediante análisis de DRX, se evidencia que el espaciamiento basal d_{001} del material CPP fue muy cercano a 1,71 nm (Figura 2-12b), mostrando un aumento de 0,12 nm con respecto al material de partida CR (1,59 nm), dicho espaciado es típico de arcillas

pilarizadas y coincide con el tamaño del polioxication de Keggin [93]. Por consiguiente, el aumento del área como su espaciado basal en los materiales antes mencionados, demuestra que el proceso de intercalación-pilarización a escala de 10,0 kg fue eficiente y que puede ser utilizado para un proceso de Fenton-Heterogéneo.

Tabla 2-6: Contenido de Al y Fe, espaciado basal y propiedades texturales de la arcilla refinada (CR) y del catalizador Al/Fe-PILC –CPP en polvo y de tamaño de 0,30 mm.

Material.	SiO_2 (% w/w)	Al_2O_3 (% w/w)	Fe_2O_3 (% w/w)	Fe Incorporado	d_{001} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\mu p}$ (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	Ancho medio de poro (Å)
CRP	43,07	25,97	13,54	--	1,59	91	36	55	0,091	41,6
CPP	31,17	34,42	29,58	3,72	1,71	147	96	51	0,105	28,7
CPP-0,3 mm	31,17	34,42	29,58	3,72	1,71	118	107	11	0,052	17,7
CPPU-0,3 mm	---	---	---	--	--	112	96	16	0,050	17,9

- Estabilidad y reusabilidad del catalizador

La pérdida de actividad catalítica puede darse en términos de bloqueo de microporos por parte de la MON sobre los sitios activos o por la lixiviación de hierro. Tal como se muestran las isotermas de adsorción (Figura 2-12a) del catalizador nuevo (CPP) y el usado (CPPU) después de 10 ensayos catalíticos son similares, pero el área microporosa del catalizador disminuyo en un 10 %, evidenciando que la MON o subproductos de oxidación pudieron taponar estas zonas (Ver Tabla 2-6). Así mismo, la otra variable en la vida útil del catalizador Al/Fe-PILC es hierro lixiviado y como se evidencia en la Tabla 2-5 estuvo en todos los casos por debajo de 0,2 mg/dm^3, demostrando que el catalizador CPP Al/Fe-PILC es estable incluso después de 40 horas de operación. Cabe resaltar que las concentraciones de hierro lixiviado son similares a los reportados por otros autores [17,116] y dicha concentración está por debajo de los valores permisibles consignados en la resolución colombiana 2115 del 2007 [9] que se refiere a las exigencias de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua apta para consumo humano.

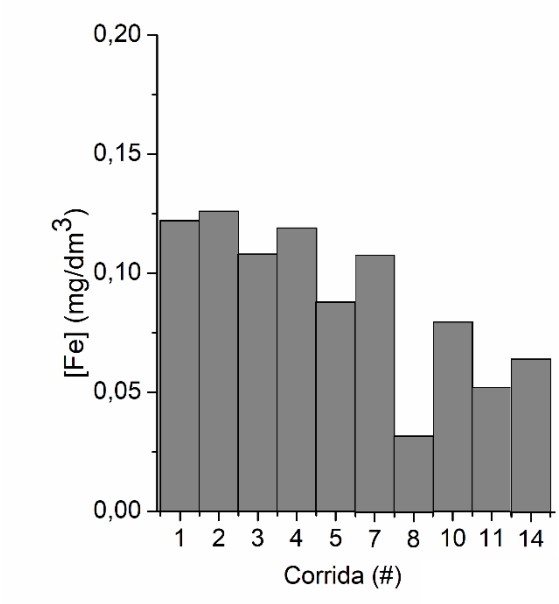

Figura 2-13: Concentración de hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC utilizado en experimentos consecutivos: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11 y 14 en la mineralización de MON del reactor slurry correspondientes a puntos centrales en el factor concentración de catalizador del diseño experimental (Tabla 2-5).

La Figura 2-13 muestra las corridas catalíticas que se hicieron con el mismo catalizador, se puede ver que la corrida 1 mostró la mayor lixiviación, después de lo cual las siguientes ejecuciones disminuyeron constantemente y sobre las últimas corridas se observa que los valores estuvieron por debajo de 0,10 mg Fe/dm^3. La lixiviación podría atribuirse a hierro no estructural que comúnmente se describe como hierro decorando pilares [74,117] y que el hierro incorporado sobre material no se lixivia significativamente, y esto se evidencia porque la eficiencia catalítica entre el experimento 2 y 14 es muy similar, dichos experimentos son comparables porque fueron ejecutados bajo los mismos valores en los factores experimentales.

Así mismo, las concentraciones de hierro lixiviado por debajo de 0,15 mg/dm^3 indican que la reacción catalítica fue exclusivamente heterogénea y que el aporte homogéneo puede ser despreciable, ya que la eficiencia en la degradación de compuestos de gran tamaño molecular como la MON solo se evidencia en concentraciones mayores a 5 ppm [131], también se debe tener en cuenta que el pH de todos los ensayos fue mayor a 6,0 y en estas condiciones se ha reportado que la mineralización de ácidos húmicos es menor al 3

% [69], dicha ineficiencia es porque según el diagrama de especies, el hierro a pH cercanos al neutro forma complejos hidróxido ferroso/ férrico los cuales no pueden activar el H_2O_2.

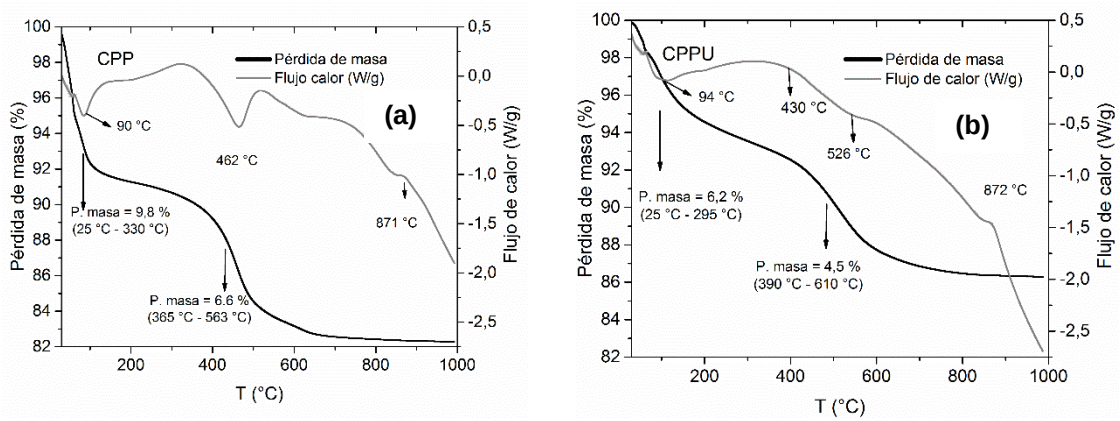

Figura 2-14: Diagrama térmico simultáneo (DTS/TGA) para (a) Catalizador Al/Fe-PILC-CPP y (b) catalizador Al/Fe-PILC usado (CPPU)

El análisis térmico simultáneo ATD/ATG de los materiales intercalados CPP y CPPU (Figura 2-14a y 2-14b) mostró un comportamiento térmico similar para ambos materiales. El material CPPU corresponde al catalizador usado Al/Fe-PILC (CPPU) después de su uso durante 40 h en pruebas catalíticas continuas. Los diagramas térmicos mostraron los siguientes eventos térmicos, típicos en este tipo de catalizadores Al/Fe-PILC: (i) pérdida de masa inicial a valores 90 y 94 ° C para el material CPP y CPPU respectivamente (curvas ATD/ATG), que corresponde a la desorción de moléculas de agua fisisorbidas y coordinadas [132]; (ii) una segunda pérdida de masa entre (365 °C-563 °C) y (390-610 °C) junto con una señal endotérmica a 462 y 526 °C para el CPP y CPPU respectivamente, correspondiente a la deshidroxilación estructural del mineral de arcilla; y (iii) el último evento térmico fue un pico exotérmico en 871 y 872 para ambos materiales, atribuido a la descomposición térmica de la estructura propia del material, es de decir a la destrucción de las láminas que ocurre sin un cambio de masas [119]. Se puede observar que no existe una diferencia significativa y por tanto, la adsorción de la MON sobre los intersticios del catalizador es un procesos reversible de manera que después de un lavado y secado puede retirarse la MON, lo cual demuestra que el catalizador no tiene desactivación irreversible por bloqueo de microporos.

Los espectros de TFIRD (2000 - 400 cm^{-1}) indicados en la Figura 2-15 para los materiales CPP y CPPU fueron muy similares al material pilarizado CP y corresponde a un patrón típico de materiales tipo Al/Fe-PILC [120]. Se debe resaltar que los espectros de los dos materiales CPP y CPPU tienen una estructura cristalina similar y por tanto esta no se vio afectada después de estar continuamente en uso, donde el catalizador se vio expuesto a un alto régimen de agitación (Re=29117) con un ambiente altamente oxidante.

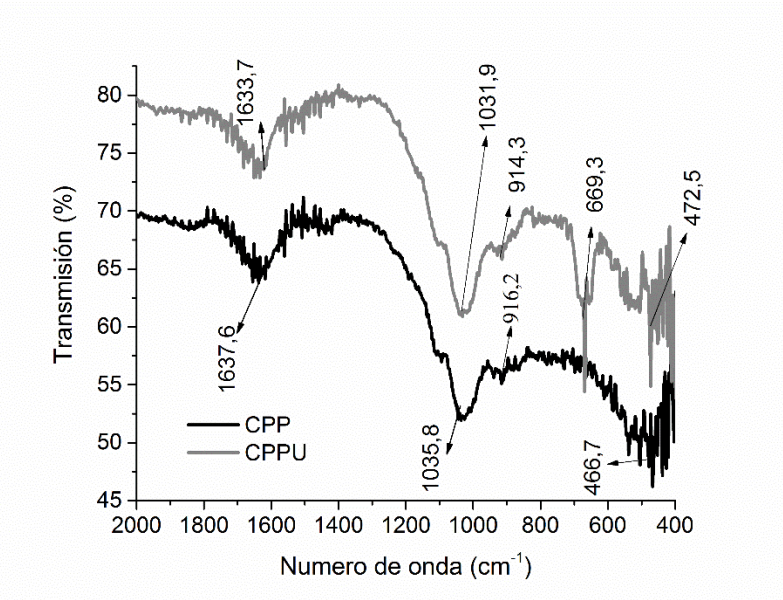

Figura 2-15: Espectros TFIRD para (a) Catalizador Al/Fe-PILC- CPP y (b) catalizador Al/Fe-PILC usado (CPPU)

- Optimización de la remoción de MON en el reactor slurry en régimen continuo mediante PCFH

El comportamiento del experimento uno del diseño experimental para la mineralización de material orgánica (Tabla 2-5) se indica gráficamente como una función del tiempo de operación en la Figura 2-16, se observa que al inicio la mineralización de MON se da por adsorción sobre el catalizador, pero no es tan significativo como es en el caso de fenol, lo cual se debe a la diferencia del tamaño molecular de los dos compuestos. Con respecto al H_2O_2 el tiempo de inducción característico de este tipo de reacciones Fenton heterogéneo [127] se puede dar dentro de los primeros 40 minutos y por ello la eficiencia tanto de mineralización de COT y de reacción del H_2O_2 no es tan alta como lo es después del minuto 80, después de este tiempo la velocidad de reacción del H_2O_2 se dispara notado como un

gran cambio de pendiente entre el tiempo 80 y 120 y finalmente se estabiliza alrededor del 79 %.

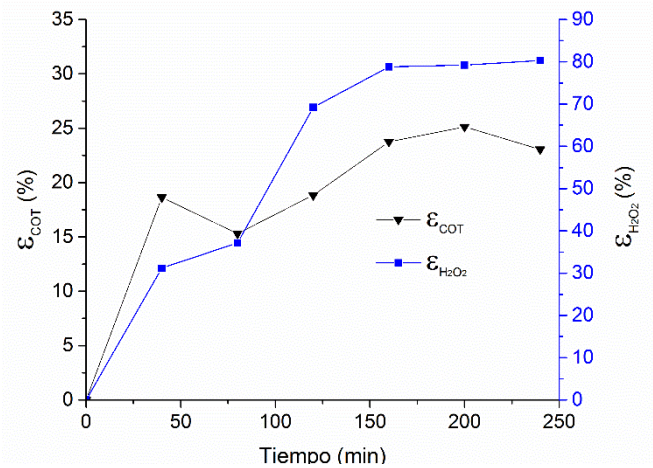

Figura 2-16: Respuestas ε_{COT}, $\varepsilon_{H_2O_2}$ como función del tiempo de operación del experimento 1 en la mineralización de MON sobre el reactor slurry. Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 16,4 +/- 1.0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,55; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 13,2 mg /dm^3; Q_{H2O2} = 0,5 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ = 249 mg/dm^3; [Al/Fe-PILC-CPP] = 6,12 g/dm^3 y tiempo de residencia=145 min.

Para explicar el efecto y el grado de incidencia de cada una de las tres covariables T, pH y COT en los parámetros de respuesta, se ajustaron a modelos de regresión lineal múltiple considerando las covariables como variables independientes y las respuestas del diseño experimental ε_{COT}, $\varepsilon_{H_2O_2}$ como variables dependientes. La prueba del p-valor, menciona que una variable tiene incidencia en la respuesta si su valor es menor a 0,05 [114]. En la Tabla 2-7 se encuentra el p-valor de cada covariable sobre cada una de las respuestas, según los resultados del p-valor de las covariables pH, COT y temperatura, indica que solo esta última tiene efecto sobre la respuesta ε_{COT} y para el caso de la respuesta eficiencia de reacción de peróxido de hidrógeno ninguna covariable tiene efecto significativo sobre dicha respuesta en el rango estudiado.

Efecto del pH

La reacción de Fenton homogénea o heterogénea se ve favorecida a pH entre 2 y 4, siendo óptimo a un valor de 3,7 [133]; sin embargo, en este estudio correspondiente a mineralización de MON el valor de pH estuvo entre un rango típico de aguas superficiales

(6,3 a 8,4) encontrando que sobre este rango no hubo efecto alguno sobre las respuestas ε_{COT} y ε_{H2O2}, corroborar que el pH no tiene un efecto significativo en la mineralización de MON es importante porque para la implementación del proceso PCFH a una mayor escala esta no sería una variable que se deba mantener en estricto control, siempre que la variabilidad del pH se encuentre entre 6 y 8. Además, las altas eficiencias alcanzadas en la mineralización a pH neutros demuestra la gran ventaja de tener el catalizador inmovilizado en una matriz solida con respecto a un Fenton homogéneo donde las eficiencias logradas a pH por encima de 6 son demasiadamente bajas [70].

Tabla 2-7: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la mineralización de MON sobre el reactor slurry

	Respuestas	
	ε_{MON}	$\varepsilon_{H_2O_2}$
Covariables	**p-valor**	
T	0,479	0,324
pH	0,493	0,697
$[COT]_0$	0,386	0,422
Factores	**Condiciones Óptimas**	
$[Al/Fe\text{-}PILC]_{óptimo}$ (g cat/dm^3)	6,44	7,27
$[H_2O_2/COT]_{óptimo}$ (mg/mg)	2,44	1,2
Valor óptimo esperado	35,7	73,3
Prueba de falta de ajuste (p-valor)	0,86	0,78
Coeficiente de determinación R^2 (%)	52,7	50,3

Efecto de la temperatura

Las velocidades de reacción del peróxido de hidrógeno para formar OH· y de mineralización de MON son sensibles a la temperatura en el rango estudiado (6,7 y 24,6 °C), el p-valor de la covariable temperatura sobre la respuesta ε_{COT} tuvo un valor de 0,017 indicando que es estadísticamente significativo y que un cambio de esta variable afecta directamente las eficiencias de mineralización de MON. La Tabla 2-7 muestra que la ε_{COT} y ε_{H2O2} para el experimento desarrollado a una temperatura de 6,7 °C fue solo del 16,2 y

32,8 % respectivamente los cuales corresponden a los resultados más bajos de las corridas experimentales, en cambio a una temperatura de 24,6 se obtuvo 48,0 y 72,2 % respectivamente. Los resultados reportados por Wu, et al [70] en un proceso de Fenton para mineralización de MON demuestran que la eficiencia de la mineralización de UV_{254} es directamente lineal con la temperatura, por ello en un piloto en aguas reales esta variable sería una de las que más afecte negativamente la eficiencia de mineralización de MON si la fuente de agua a tratar tiene una temperatura por debajo de los 10 °C.

Influencia de la dosis de H_2O_2 y concentración de catalizador

Dado que la MON es una mezcla de varios compuestos en los que generalmente predomina una fracción hidrofóbica, no es posible establecer una estequeometría exacta de reacción que prediga la demanda de H_2O_2 para oxidar una cantidad específica de MON disuelta en el agua. Por ello en este estudió se estableció como factor del diseño experimental la relación de mg de H_2O_2/mg de COT (R_p) correspondiente a la relación másica entre las corrientes que ingresan al reactor slurry . La relación másica permite definir las condiciones donde el peróxido de hidrógeno es aprovechado para producir los radicales $HO^{\cdot}$ que reaccionan con la matriz de la MON. Según, la Figura 2-17a se observó que con R_p de 1,2 se tiene eficiencias de mineralización de MON del 18,8 % , mientras con 2,2 se puede alcanzar hasta un 46 %, aunque si se incrementa dicha relación la eficiencia empieza a decaer por efecto de las reacciones competitivas donde el H_2O_2 consume los radicales $HO^{\cdot}$. Un comportamiento similar sucede con la concentración de catalizador Al/Fe-PILC en el medio de reacción, por debajo de 4,5 g/dm^3 la concentración no es la suficiente para activar las moléculas de H_2O_2 y por encima de 7,0 g/dm^3 se induce a disminuir la mineralización del contaminante por el consumo de los radicales $HO^{\cdot}$ que son los agentes clave para obtener altas eficiencias de mineralización de MON, lo cual esta explicado por efecto de barrido del sistema Fenton [134]. En la Figura 2.17b se puede apreciar que el H_2O_2 a altas concentraciones de catalizador y baja dosis de H_2O_2, se consume totalmente, pero la cantidad de radicales producidos HO no es la suficiente para atacar la MON y por ello la respuesta $\varepsilon_{\mathrm{MON}}$ es baja.

Tal como se describió anteriormente cuando se agrega una mayor cantidad de H_2O_2 al reactor slurry o se pone una mayor carga de catalizador se inducen a reacciones que

consumen el radical HO· responsable de oxidar la matriz de la MON y por ello la eficiencia disminuye, también es necesario tener en cuenta que altas dosis del agente oxidante representa un desperdició del reactivo afectando directamente los costos de operación. Un problema adicional en tener altas concentraciones del H_2O_2 en el efluente del reactor es que esta agua representa una alta toxicidad lo cual no es posible operar si se piensa en agua para consumo humano y por ello dichas trazas de H_2O_2 deben ser eliminadas mediante la incorporación de una unidad de desactivación del agente oxidante.

De acuerdo a lo anterior, es necesario encontrar el punto óptimo de velocidad de alimentación de H_2O_2 (relación R_p) y carga de catalizador que favorezca una alta eficiencia de mineralización MON junto al mejor aprovechamiento del H_2O_2.

- Condiciones óptimas de operación para la remoción de MON en el reactor slurry de régimen continuo

Para obtener la optimización se utilizó la misma metodología descrita en la sección 2.1.2 En las ecuaciones 2.12 y 2.13 se muestran los modelos estadísticos resultantes para las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ respectivamente. Los coeficientes de correlación (R^2) de cada modelo se muestran en la Tabla 2-7 y varían de 53 a 50%. En el caso de la respuesta $\varepsilon_{H_2O_2}$ el modelo logra explicar en al menos en 50 % de la respuesta específica. Aunque, estos coeficientes fueron significativamente más bajos que los reportados en otros trabajos Reza *et al.* (2017) [129] y Ramirez *et al.* (2008) [130] se debe tener en cuenta que en estos modelos (Ecuación 2-12 y 2.13) se consideraron además de 2 factores 3 covariables las cuales no podrían controlarse en condiciones reales de operación de una PTAP y por tanto, los resultados de la optimización con estos modelos resultarían de un mayor provecho para la mineralización de MON en agua superficiales.

$$\varepsilon_{MON} = -113,54 + 24,91[Cat] + 56,33[H_2O_2] \\ -1,9326[cat]^2 - 11,50[H_2O_2]^2 \tag{2.12}$$

$$\varepsilon_{H_2O_2} = -24,112 + 18,4983[\text{cat}] - 14,8028[H_2O_2] \\ -1,272[\text{cat}]^2 - 0,4179[H_2O_2]^2 \tag{2.13}$$

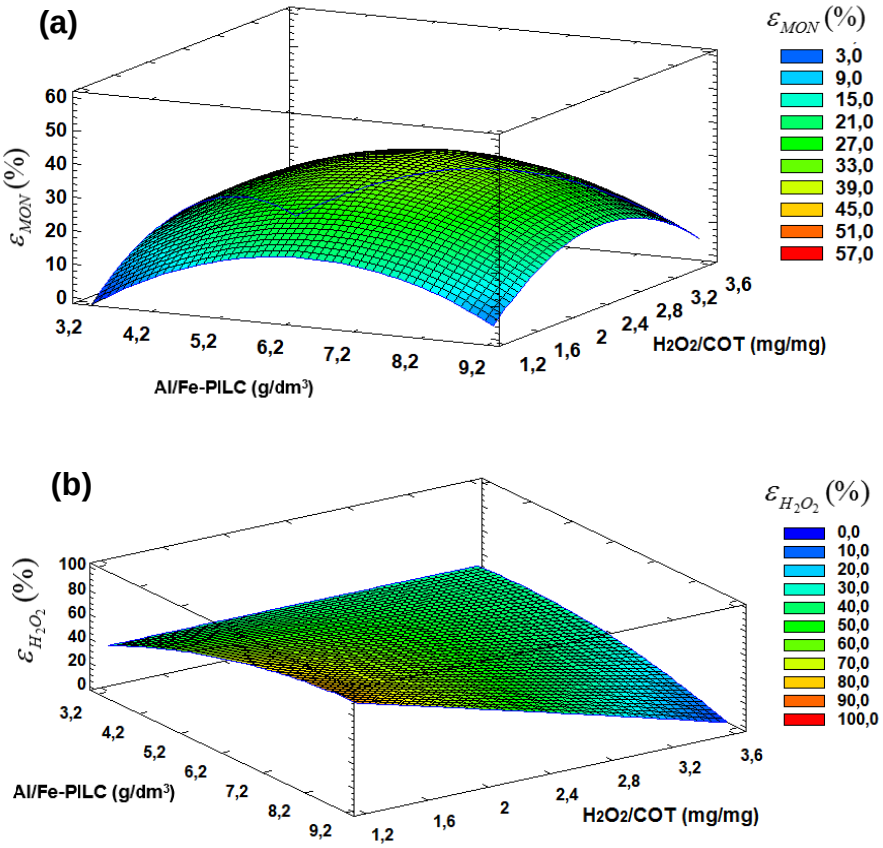

Figura 2-17: Superficie de respuestas optimizadas por separado en la degradación de MON en el reactor slurry a) ε_{COT} y (b) $\varepsilon_{H_2O_2}$ como función de los factores experimentales: Concentración de catalizador [Al/Fe -PILC] y relación mg de H_2O_2/mg COT.

Sobre la base de cada modelo, cada respuesta ε_{COT} y (b) $\varepsilon_{H_2O_2}$ se optimizó por separado. Así, si solo se considerara la respuesta ε_{COT}, las mejores condiciones de operación del reactor deberían ser: 6,44 g de catalizador/dm^3 junto con una relación de mg de H_2O_2/mg COT de 2,44 pero en dichas condiciones no se aprovecha eficientemente el H_2O_2 lo cual implica que puede afectar los costos de operación negativamente. Una restricción adicional es que dado que el efluente de este reactor corresponde a agua para consumo humano no se deben usar altas concentraciones de H_2O_2 ya que puede influir directamente en su toxicidad [135].

Para determinar las condiciones óptimas que no solo favorecen la eliminación de MON sino que también minimizan los costos de operación que implica altas eficiencias de reacción de H_2O_2 se deben optimizar las dos respuestas al mismo tiempo, para ello se utilizó la metodología de la Función deseabilidad que fue descrita en la sección 2.1.2

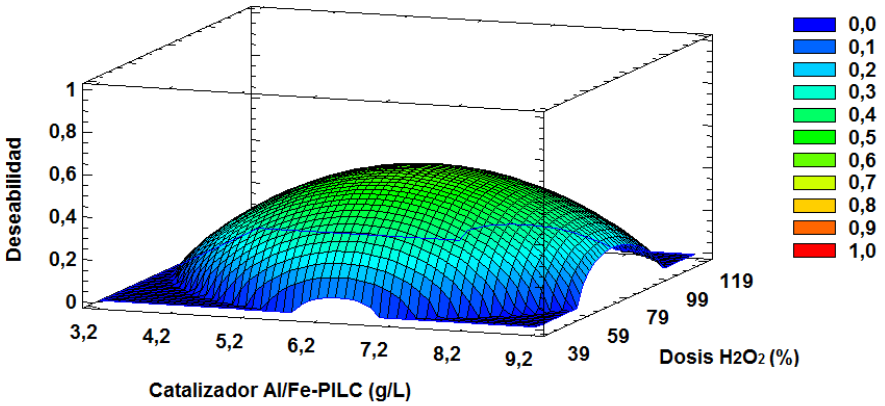

Figura 2-18: Superficie de optimización de multirespuesta en la degradación de MON sobre el reactor slurry (Función deseabilidad: maximizar ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$) del proceso PCFH en la degradación del MON en un reactor slurry en régimen continuo.

La Figura 2-18 muestra que el óptimo global alcanza 0,65, lo que significa que logra al menos el 65 % de las respuestas óptimas combinadas ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ bajo los siguientes niveles de los factores experimentales: [Al/Fe-PILC] = 6,61 g/dm^3 y relación mg H_2O_2/mg COT de 2,16. Dichas condiciones de operación del reactor slurry son la combinación más eficiente de los factores experimentales que conducen a la respuesta combinada única, de máximo rendimiento que permite al mismo tiempo: máxima eficiencia de eliminación de MON y de reacción de H_2O_2 dentro del rango experimental evaluado cuyos valores esperados según el modelo estadístico son ε_{COT} = 35,2 % y $\varepsilon_{H_2O_2}$= 56,2 %. Con las condiciones anteriores que representan el óptimo global se llevó a cabo un nuevo experimento con las siguientes condiciones: 18 ° C, pH = 7,0 y $[COT]_0$ = 19,0 mg/ dm^3 y es indicado en la Figura 2-19. La eficiencia de eliminación de MON, es decir materia orgánica natural mineralizada fue del 37%, junto con una eficiencia de reacción del H_2O_2 del 60 % (mediciones promedio a 160, 200 y 240 minutos de operación del reactor slurry). Actualmente no existen estudios de reactores en régimen continuo para la eliminación de MON con PCFH y lo que se ha reportado es en régimen batch o semi-batch (si el H_2O_2 es

añadido continuamente), por ejemplo, la mineralización alcanzada por Fan *et al.* [95] un proceso que combina adsorción-PCFH para eliminación de ácidos húmicos-fúlvicos fue del 67 % cabe resaltar que si bien está a un pH de 6,0 y temperatura ambiente el tiempo de residencia fue cercano a 7 días, por otra parte Kitis *et al.* [96] obtuvo una eficiencia de mineralización 73 % con un tiempo de residencia de 24 horas y una relación mg H_2O_2/mg COT de 167 la cual económicamente es inviable, el estudio reportado por Jung *et al.* [73] para proceso Fenton homogéneo reporta una eficiencia de mineralización de una solución sintética de ácidos húmicos del 72 % con un tiempo de residencia de 300 minutos a un pH de 3,0. Por tanto, los resultados de este estudio demuestran que la eliminación de MON mediante el proceso PCFH catalizado por Al/Fe-PILC en un reactor slurry en régimen continuo es alta trabajando a pH neutro, temperatura de ambiente y con un bajo consumo de H_2O_2 dando viabilidad técnica y económica al proceso.

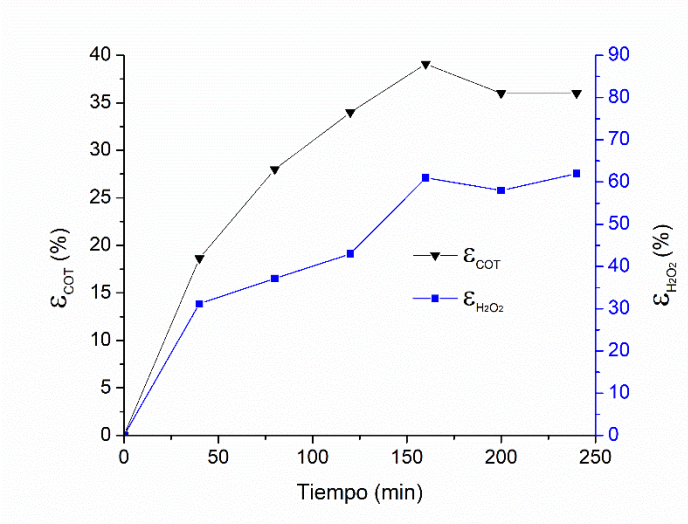

Figura 2-19: Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor slurry en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ como función del tiempo de operación: Volumen de reacción 1,3 dm^3; T = 18,0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica= 76 kPa; pH = 7,5; velocidad de agitación 600 rpm; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 13,2 mg /dm^3); Q_{H2O2} = 0,5 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ = 645 mg/dm^3; [Al/Fe-PILC-CPP] = 6,6 g/dm^3 y tiempo de residencia=145 min.

2.3 Conclusiones

La peroxidación catalítica en fase húmeda del fenol activado por un catalizador de arcilla Al/Fe-PILC se optimizo mediante herramientas estadísticas de diseño experimental y metodología de superficie de respuesta múltiple en reactor slurry en régimen continuo en

condiciones bastante suaves de pH y temperatura de reacción. Las eliminaciones máximas de COT y fenol de 31% y 65%, respectivamente, se lograron bajo presión atmosférica, temperatura ambiente (18 ° C) y pH neutro. Con respecto a la mineralización de MON la eficiencia de eliminación de MON y reacción de H_2O_2 fue del 37 y 60 % respectivamente. Este sistema catalítico aplicado a la eliminación de MON sobre agua resulta una alternativa viable ya que las dosis de H_2O_2 (2,2 mg de H_2O_2/mg COT) son bajas comparadas con otros estudios lo cual es atractivo económicamente.

El comportamiento catalítico de la tecnología PCFH es muy sensible de la concentración de catalizador y de H_2O_2 en el medio de reacción. En este estudió se demostró que existe un óptimo que maximiza la concentración de radicales $HO^{\cdot}$ donde se disminuye el efecto de reacciones competitivas que consumen dicho radical y dicho óptimo depende de la naturaleza del contaminante.

Según el análisis de covariables en los dos sistemas contaminantes (fenol y MON) se encontró que la temperatura puede afectar los procesos de mineralización de MON y de fenol y que el pH en el rango estudiado no afecta al sistema catalítico, lo cual es un hallazgo importante si se extrapolan estos resultados a una escala mayor donde esta última variable es insostenible mantenerla controlada por las restricciones de los costos de operación.

Las eficiencias logradas con catalizador usado (30 horas de operación) indicaron que el catalizador Al/Fe-PILC es estable y que el hierrro lixiviado que fue menor a 0,25 mg/dm^3 pueden atribuirse a hierro no estructural. De esta manera este tipo de materiales modificados de bajo costo si resultan promisorios en el campo del tratamiento de aguas en régimen continuo.

3. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor de lecho fijo de régimen continuo

Uno de los objetivos del diseño de un reactor catalítico es aumentar la posibilidad de que la interacción entre los reactivos y la superficie del catalizador sea más eficiente. El reactor de lecho fijo se empaca con partículas de catalizador que pueden tener forma granular, gránulos compactados, cilíndricas o esféricas [111] y muchos otras que ayuden a incrementar el área de contacto. Los reactores de lecho fijo se pueden clasificar por ser de dos fases o multifásicos (gas-líquido-sólido) [136].

En un reactor de lecho fijo cuando se tiene un sistema líquido-gas-sólido, este se puede operar con corriente de líquido descendente con la ventaja de que la caída de presión es mucho menor. Sin embargo, a escala de laboratorio o piloto generalmente las velocidades de flujo son pequeñas (< 1 mm/s), provocando que el contacto del líquido con la partícula de catalizador a lo largo del reactor sea desigual o se tenga un contacto parcial. El efecto principal es la formación de riachuelos o caminos preferenciales donde el catalizador está cubierto por una pequeña lámina de agua o en el caso extremo es casi nulo presentándose zonas muertas en el reactor. Como consecuencia de lo anterior la velocidad global de reacción puede ser afectada y la eficiencia química del reactor es baja. Por ello, para reactores a escala de laboratorio el régimen al que se debe operar es con líquido ascendente [137].

Existen distintos tipos de régimen hidráulico en sistema líquido gas. Cuando se tiene un alto flujo de gas con pequeño líquido se denomina spray, un aumento de la tasa de flujo de líquido, a una tasa de flujo de gas constante lidera el flujo pulsante y con un mayor incremento de líquido y bajo gas se tiene el flujo burbujeante donde la fase liquida es continua sobre el reactor [136].

Las ventajas del reactor de lecho fijo sobre otro tipo como el slurry o lecho fluidizado es que el catalizador no se ve sometido a criticas condiciones de mezcla donde se genera una disgregación del catalizador por rozamiento entre partículas y fractura por la agitación en el caso de los reactores slurry. El desgaste del catalizador en un reactor ocasiona la necesidad de cambiarlo de manera muy frecuente y dichas acciones pueden generar operaciones muy costosas si estas se hacen a intervalos muy seguidos haciendo del proceso inviable económicamente [138]. Por ello el catalizador empacado con tamaños de partículas usualmente de 3-6 mm para pellets porosos y de extrusados de 1-2x3-6 mm tienen muchas ventajas en la operación de un proceso como en su mantenimiento [136]. Para la puesta en marcha de un reactor de lecho fijo se debe asegurar de tener un catalizador tipo partícula que cumpla con las condiciones de estabilidad mecánica de manera que se tenga un mayor periodo de vida útil; esto garantizará que el material sea cambiado o regenerado solo cuando el catalizador sufra un envenenamiento o una desactivación seria de sus centros activos.

Por lo anterior, en el presente capitulo se investigó las mejores condiciones operación del reactor de lecho fijo en régimen continuo para la mineralización de MON con un catalizador Al/Fe-PILC extruido optimizando la eficiencia de mineralización de la MON y de reacción del H_2O_2 en función de la altura de la cama de lecho empacado y la dosis de alimentación del agente oxidante.

3.1 Materiales y métodos

3.1.1 Preparación de catalizador Al/Fe-PILC extruido

El catalizador Al/Fe-PILC fue preparado como se explicó en la sección 2.2.1 y terminó con la etapa de secado. Las condiciones para la preparación de extruidos fueron definidas empleando la metodología determinada por los estudiantes de pregrado en Química [139] e Ingeniería Civil [140] de la Universidad de Nariño, dicho estudio fue realizado mediante la aplicación de un diseño experimental central compuesto teniendo como factores relación catalizador/aglomerante (RCA) y relación líquido/sólido (RLS).

Las variables respuesta fueron:1) Resistencia a la compresión, 2) Resistencia a la atrición, 3) Tenacidad, 4) plasticidad de la mezcla precursora, 5) Área superficial, 6) Microporosidad y luego con optimización multirespuesta en la que se incorpora la función de deseabilidad se encontró que la mejor composición para la producción de extruidos fue: relación g catalizador/g aglomerante: 50/50, relación g líquido/g sólido: 60/50.

- Evaluación de la relación diámetro/altura del extruido

Una vez estandarizado el proceso de producción de extruidos en forma cilíndrica, se pasó a producir 50,0 g de catalizador conformado para cada relación altura/diámetro (H/D): 1,0, 2,0 y 3,0, teniendo un diámetro de 3,0 mm y con dichas relaciones evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la eficiencia de eliminación de MON en un reactor de lecho fijo de régimen continuo. De esta forma, se realizaron tests bajo las siguientes condiciones: Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 17,0 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =566 mg/dm^3; Altura de columna de catalizador (HCC) = 8,5 cm, masa de catalizador =27,0 g; la columna se empacó con esferas inertes en fondo y tope, en cada test se cambió el tamaño de partícula y se tomó 20 cm^3 de muestra cada 20 minutos durante dos horas. Todas las condiciones se mantuvieron constantes excepto el tamaño del conformado.

3.1.2 Experimentos catalíticos para la optimización de la remoción de MON en el reactor de lecho fijo de régimen continuo

- Métodos de análisis de los test catalíticos

En todos los ensayos se utilizó soluciones de MON sintética la cual fue preparada tal como se describió en la sección 2.2.1 y durante los ensayos se hizo seguimiento sobre la corriente de salida del reactor de parámetros como carbono orgánico total, peróxido de hidrógeno e hierro lixiviado. Los métodos de medición de dichos parámetros se describieron en la sección 2.2.1.

- Evaluación del régimen hidrodinámico del reactor

Con el fin de determinar el régimen hidrodinámico del reactor de lecho fijo y observar efectos de canalización o de pared, se realizaron test de distribución de tiempo de

residencia utilizando una técnica de inyección-pulso. Como trazador se utilizó una solución sintética de MON a una concentración de 100 ppm, una vez se alcanzó el estado estable se inyectó 20 cm^3 de trazador y se midió la concentración de salida mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 456 nm cada 2 minutos durante 30 minutos. Este procedimiento se hizo a tres caudales diferentes de alimentación de MON (6,0, 9,0 y 12,0 cm^3/min), utilizando una altura del lecho de catalizador en el reactor de 22,0 cm y con un caudal de aire de 32,5 y 218 cm^3/min. La concentración de trazador seguida en función del tiempo fue normalizada para obtener la función de densidad de tiempo de residencia, E (t), conocida como RTD. La normalización de las curvas fue determinada mediante las ecuaciones 2.1 y 2.2 [111].

- **Experimentos catalíticos en reactor de lecho de fijo en régimen continuo**

La Figura 3-1 muestra el montaje experimental para la optimización del reactor de lecho fijo inundado que contiene un tanque de alimentación de H_2O_2 de 250 cm^3 tipo ámbar para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno, conectado a una bomba peristáltica que entregaba un caudal de 1,0 cm^3/min; un tanque de alimentación de la solución sintética de MON conectado a una bomba peristáltica que ofrecía un caudal de 8,0 cm^3/min y un aireador a un caudal de 32,5 cm^3/min. El reactor de lecho fijo consta de una columna acrílica de 2,1 cm de diámetro interno y una longitud de 32 cm, empacada con perlas inertes de vidrio en el fondo y en el tope, un lecho de catalizador cuya altura varió según el diseño experimental mostrado en la Tabla 3-1; este tiene tres entradas en la parte inferior para la alimentación de las soluciones de H_2O_2, MON y la corriente de aire y una salida en la parte superior donde se obtiene el agua tratada que se recolectó en un tanque de 3,0 dm^3.

Cada corrida del diseño experimental se realizó bajo el siguiente procedimiento: Inicialmente se prepararon las soluciones de MON y H_2O_2 a la concentración requerida y se empacó la columna según la altura definida en el diseño experimental indicado en la Tabla 3-1. El pH inicial de la solución de MON se ajustó a un valor especifico y se midió la temperatura inicial de la solución de MON, luego se inició la alimentación del reactor ajustando los flujos a los valores anteriormente mencionados y se tomaron muestras de 20

cm^3 a la salida del reactor cada 30 minutos durante 180 minutos para medir la concentración de COT y H_2O_2 remanente.

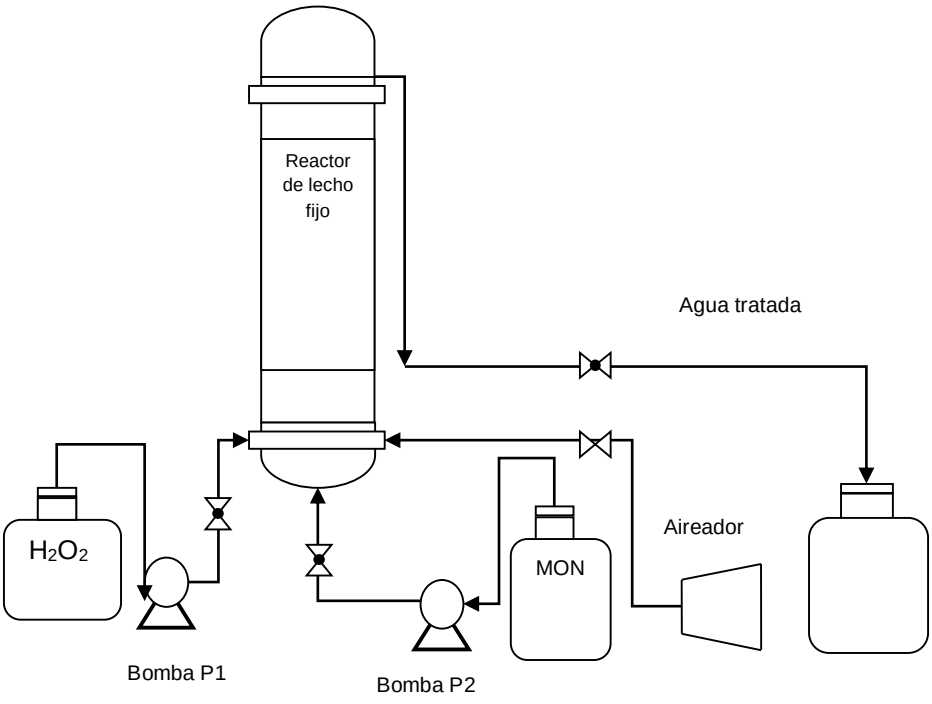

Figura 3-1: Montaje experimental reactor de lecho fijo

- **Diseño estadístico experimental para la optimización del reactor de lecho fijo en régimen continuo.**

Se ejecutaron 2 diseños experimentales secuenciales, resaltando que en este trabajo solo se indica el último que corresponde a la Tabla 3-1. El objetivo de correr dichos diseños es obtener las condiciones de operación que permitieran lograr mayores eficiencias de mineralización de MON con el mayor aprovechamiento posible de H_2O_2. Dado que se desconocía la región óptima de operación se inició con un diseño experimental de máxima pendiente o ascenso rápido y con estos resultados se logró establecer la región donde podrían encontrarse las mejores condiciones de operación del reactor de lecho fijo.

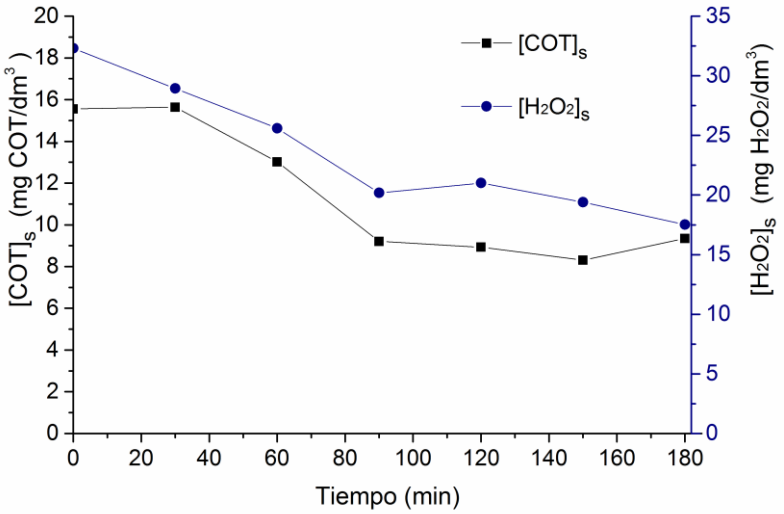

Figura 3-2: Concentración de MON y de H_2O_2 a la salida del reactor de lecho fijo del ensayo 1 (Tabla 3-1) en función del tiempo de operación.T_0 = 20,0 +/- 1.0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH_0 = 7,2; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 9,56 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min

Establecidos los límites de los factores se definió un diseño central compuesto ortogonal-rotable que permite una estimación de los efectos cuadráticos y las interacciones de segundo orden, así como determinar la naturaleza no lineal de las variables de respuesta y el efecto de los factores y las covariables sobre las respuestas. Los factores estudiados fueron: relación mg de H_2O_2/mg COT (nivel alto =6,5, nivel bajo = 3,0) y Altura de Cama de Catalizador (HCC) (nivel alto=22,0 cm, nivel bajo = 14,0 cm); las covariables (variables no controlables) fueron: (T_0 = 20,0 – 24,0 °C; pH_0 = 5,9 – 7,8; $[COT]_0$ = 6,63 – 13,7 mg C/dm^3) y como respuestas eficiencia de mineralización de MON (ε_{MON}) y eficiencia de reacción del H_2O_2 ($\varepsilon_{H_2O_2}$). El objetivo de la optimización fue maximizar las dos variables de respuesta ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$. En la Tabla 3-1 se muestra la matriz experimental con las condiciones específicas de cada corrida, en total se realizaron 16 experimentos junto a la concentración de hierro lixiviado de la cual depende la estabilidad del catalizador.

Tabla 3-1: Resultados del diseño experimental central compuesto (DOE 2) para el reactor de lecho fijo en régimen continuo para mineralización de Materia orgánica Natural mediante la tecnología PCFH

No	FACTORES		COVARIABLES			RESPUESTAS		
	Altura de la cama de catalizador (HCC) (cm)	mg H_2O_2/ mg COT	T_0 (°C)	pH_0	$[COT]_0$ (mg C/dm^3)	ε_{MON} (%)	$\varepsilon_{H_2O_2}$ (%)	Fe Lix. mg/dm^3
1	18	2,2	24	6,5	10,2	11,9	53,0	0,143
2	18	4,8	24	65	6,60	24,5	43,1	0,153
3	18	4,8	22	6.3	9,20	16,4	50.8	0,115
4	18	4,8	24	6.5	11,9	20,0	47,3	0,134
5	18	4,8	20	6.2	10,2	18,6	26,8	0,120
6	14	3	20	6.3	13,7	13,1	16,0	0,123
7	18	4,8	21	5.9	11,3	18,1	45,5	0,082
8	18	4,8	22	6.2	9,50	21,4	46,1	0,072
9	12	4,8	21	7.8	8,0	16,7	18,1	0,115
10	18	4,8	20	6.3	10,4	17,7	15,6	0,098
11	18	7,3	20	6.3	8,70	15,3	35,2	0,067
12	22	3	21	7.8	7,80	17,6	20,0	0,168
13	14	6,5	21	6.4	12,8	21,1	13,1	0,103
14	18	4,8	20	6.3	8,50	21,0	32,9	0,145
15	24	4,8	21	7.8	12,2	23,5	31,2	0,045
16	22	6,5	21	7.8	9,90	20.,6	54,9	0,147

En la Figura 3-2 se muestra el perfil dinámico del ensayo 1 y se puede evidenciar que la estabilidad del reactor se alcanzó a partir del minuto 90, por ello, las eficiencias reportadas en las Tabla 3-1 se calcularon como el promedio de las cuatro últimas mediciones. Además, se observa que el comportamiento dinámico de la concentración de salida del peróxido de hidrógeno tiene un comportamiento similar a la MON.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Características mecánicas del catalizador Al/Fe-PILC extruido

A las condiciones mencionadas en la sección 3.1.1 se prepararon extruidos variando la relación altura/diámetro (H/D), para ello se conservó el diámetro en 3,0 mm y se varió la altura en 3,0, 6,0 y 9,0 mm. En la Figura 3-3 se puede observar que la diferencia en la eficiencia catalítica no fue significativa. La Tabla 3-2 muestra que las áreas BET de los tres conformados son muy similares y su diferencia solo se debe al área externa. En cuanto a las propiedades mecánicas se observa que la relación H/D igual a 2 tiene unas propiedades de resistencia a la atrición y tenacidad mucho más favorables comparadas con los otros tamaños y que la resistencia a la compresión con respecto a la relación H/D 1 es muy similar, por lo cual la relación H/D 2 ofrece ventajas sobre las demás relaciones, entre otras, porque la caída de presión en el lecho es menor que para un extruido de menor tamaño. Por ello para realizar la optimización del reactor de lecho fijo se produjeron conformados con las dimensiones diámetro de 3,0 mm y altura de 6,0 mm.

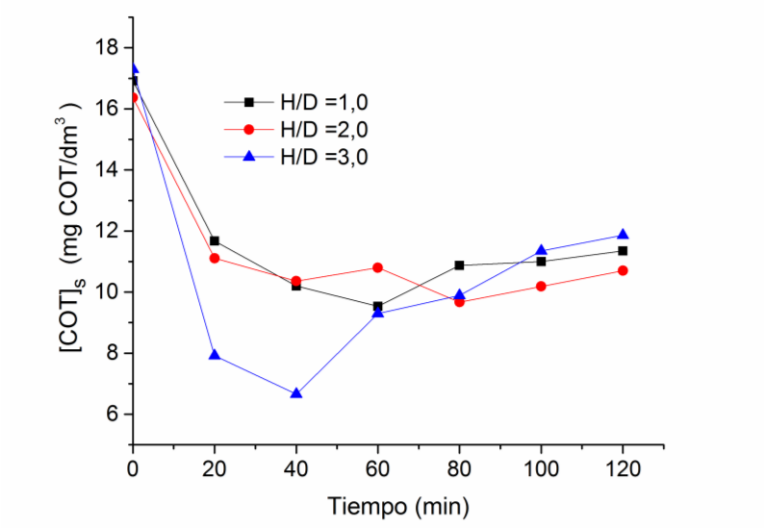

Figura 3-3: Efecto del tamaño del extruido sobre la eficiencia de mineralización de MON en el reactor de lecho fijo.

Tabla 3-2: Propiedades mecánicas y superficiales de los extruidos a distintas relaciones H/D de los extruidos

H/D	Res. Compresión (N)	Tenacidad (J)	Atrición (%)	Área BET (m^2/g)
1,0	127	0,0009154	1,64	77
2,0	121	0,0011325	1,45	76
3,0	95	0,0005572	2,14	75

Las áreas superficiales obtenidas en el conformado utilizado para la optimización del reactor de lecho fijo fueron de 76 m^2/g, estos valores están por debajo de los reportados por Sanabria *et al.* [141], quienes obtuvieron 137 m^2/g, y una resistencia a la compresión de 38 N, por otro lado Mohino *et al.* [142] obtuvieron monolitos con área de 193 m^2/g y una resistencia a la compresión de 10,8.N. De esta manera, si bien en el presente estudio se obtuvieron bajas áreas superficiales, los valores de las propiedades mecánicas están muy por encima de lo reportado en los trabajos antes mencionados tal como se puede corroborar en la Tabla 3-2, lo cual aseguraría alta estabilidad mecánica del lecho, característica importante para largos periodos de operación del reactor de lecho fijo.

3.2.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador Al/Fe-PILC extruido

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 3-4a) indican que espaciado basal d_{001} aumentó desde 1,59 nm hasta 1,67 nm, lo que significa que el material fue modificado. El análisis térmico simultáneo ATD/ATG de los materiales CE y CEU (Figura 3-4a y 3-4b) mostró un comportamiento térmico típico en este tipo de catalizadores Al/Fe-PILC [75], pérdida de masa inicial a temperaturas entre 90 y 94 °C y una segunda pérdida de masa entre (360 °C - 527 °C) y (410 °C - 590 °C) junto con una señal endotérmica a 457 °C y 545 °C para el CE y CEU respectivamente, correspondiente a la deshidroxilación estructural del mineral de arcilla.

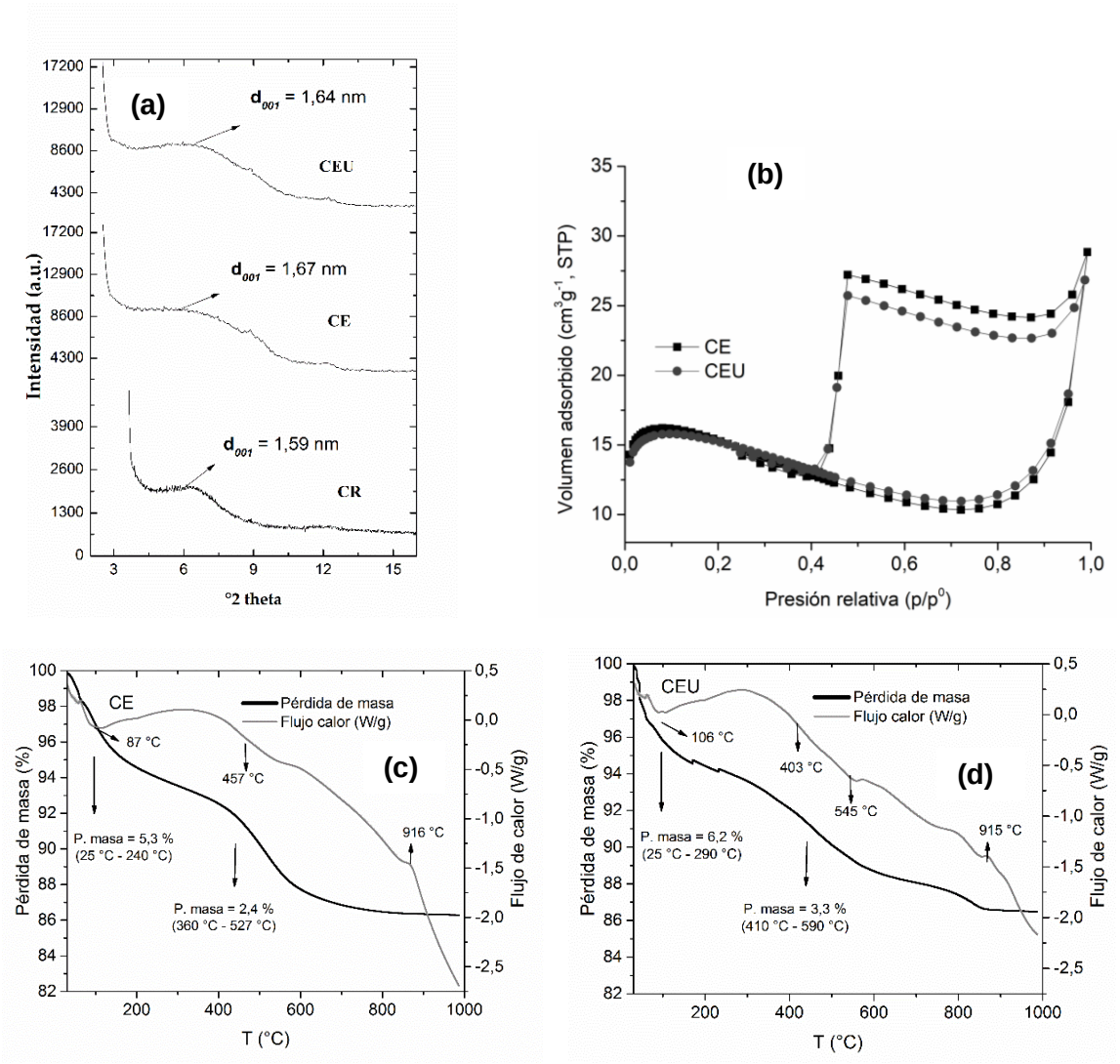

Figura 3-4: (a)Patrones de difracción de rayos X (b) Isotermas de adsorción (c) y (d) Diagrama térmico simultáneo (ATD/ATG) del catalizador Al/Fe-PILC conformado (CE) y del catalizador Al/Fe-PILC conformado utilizado (CEU)

Las isotermas de adsorción-desorción del material catalizador extrudido (CE) y catalizador extrudido usado (CEU) se muestran en la Figura 3-4b. Tal como se puede observar, las isotermas tienen baja microporosidad en el rango de baja presión relativa y que corresponde a una isoterma tipo IV en el rango de alta presión relativa lo que indica la presencia de mesoporos [75]. Sin embargo, si se observa la elevada histéresis entre las ramas de adsorción y desorción del nitrógeno indica que los pilares del material no están ordenados y se encuentran en distintas direcciones; lo anterior ocurre porque al combinar

el catalizador intercalado con el aglomerante BV la estructura pilarizada se pierde en cierta medida. Además, teniendo en cuenta que la superficie específica y porosidad dependen básicamente del espaciado interlaminar y la distancia entre pilares, la baja área superficial de los extruidos podría ocurrir por la fuerza perpendicular que se hace sobre la mezcla durante el proceso de extrusión donde muchos poros se ven taponados.

3.2.3 Evaluación del tipo de régimen de operación del reactor

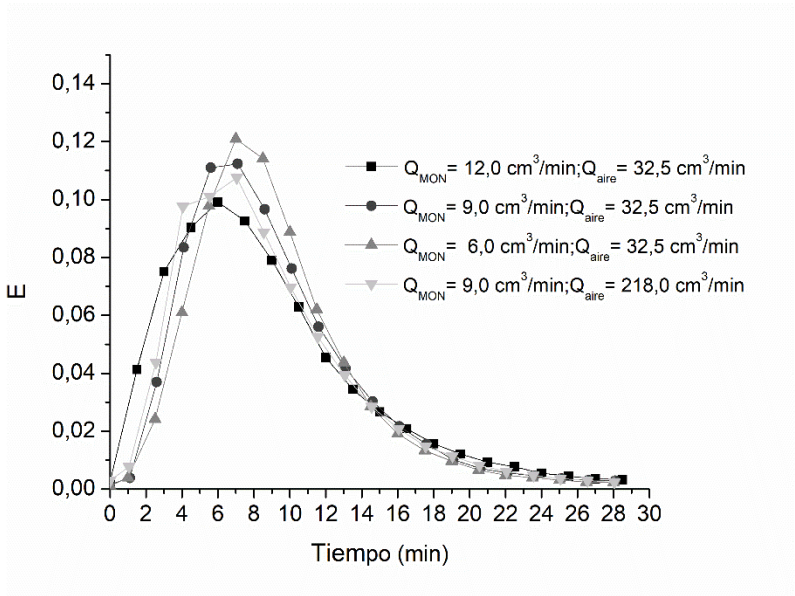

Figura 3-5: Mediciones de la distribución de tiempo de residencia del reactor de lecho fijo

De acuerdo a los distintos tipos de régimen se pudo observar que el reactor se encontraba con un régimen de flujo burbujeante donde la fase liquida se encontraba en forma continua [136]. En la Figura 3-5 se observa que a medida que se disminuye el caudal de agua se incrementa el pico de concentración, es decir que el sistema tiende hacia el régimen flujo pistón y un incremento del flujo de agua o de aire hace que el pico de concentración disminuya, esto resultados son similares a los encontrados por Wancho *et al.* [143]. Así, con la metodología de distribución de tiempos de residencia se verifico que durante la operación del reactor de lecho fijo no se tenía un modelo de flujo pistón si no que siempre se presentó una mezcla axial, El grado de dispersión puede medirse en términos del número de Peclet , el cual para un caudal de agua de 6,0, 9,0 y 12,0 cm^3/min con flujo de aire constante fue de 1,51, 1,27 y 0,93 respectivamente, es decir que a medida que se

incrementa el caudal el número de Peclet disminuye lo cual significa una mayor dispersión axial sobre el reactor. Así mismo, los tiempos de residencia encontrados para los caudales antes MONbrados fueron de 9,8, 9,04, 8,7 min respectivamente.

3.2.4 Estabilidad y reúso del catalizador

La estabilidad de éste tipo de catalizadores depende principalmente de las propiedades texturales y la lixiviación del metal activo, en éste caso del Fe. En términos de hierro lixiviado, no se observó una pérdida significativa de la actividad catalítica del catalizador conformado con el reúso. En la Figura 3-6 se puede ver que la mayor cantidad de hierro lixiviado ocurre en las primeras corridas con una pérdida que en máximo corresponde al 0,026 % ; teniendo en cuenta que autores como [105,106] reportan porcentajes de hierro lixiviado de hasta 0,52 % para catalizadores conformados empleados en reactores de lecho fijo, se puede inferir que la cantidad lixiviada del catalizador conformado utilizado en este trabajo no es significativa.

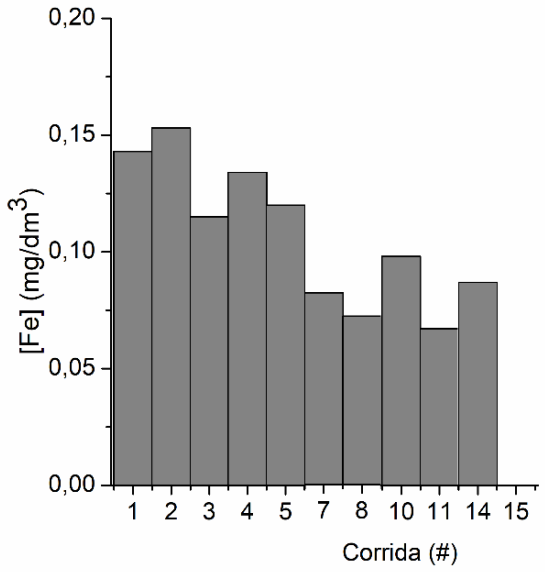

Figura 3-6: Hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC conformado en las corridas consecutivas para mineralización de MON en el reactor de lecho fijo, correspondientes a puntos centrales en el factor carga de catalizador del diseño experimental (Tabla 3-1)

En las primeras corridas se observa mayor cantidad de hierro lixiviado, pero va disminuyendo a medida que avanza el tiempo de uso. A pesar a que el catalizador conformado está sometido a un desgaste continuo por atrición y debilitamiento por la inmersión prolongada en agua, la concentración de hierro en el efluente del reactor de lecho fijo se mantiene claramente por debajo del máximo permitido en la normatividad Colombiana [9]; igualmente, bajo tales concentraciones se puede afirmar con seguridad que no existe un aporte catalítico tipo Fenton homogéneo que aporte significativamente a la degradación de MON y, por tanto, el proceso fue preponderantemente activado heterogéneamente [131].

3.2.5 Optimización de las condiciones de operación en el reactor de lecho fijo de régimen continuo para la mineralización de MON

- Efecto del pH

Los ensayos fueron llevados a cabo en valores de pH entre 5,9 y 7,8 simulando las condiciones cercanas a agua superficial; encontrando que bajo las condiciones estudiadas la variable pH no afecto a las respuestas eficiencia de mineralización de MON ε_{MON} y de reacción del H_2O_2 $\varepsilon_{H_2O_2}$ ya que el p-valor fue de 0,62 y 0,55 respectivamente, estos resultados son similares a los reportados por Molnar *et al*. [68], ellos encontraron que la eficiencia de la eliminación de COD en el rango de pH de 6 a 8 es casi constante y que el valor óptimo está en un pH de 5,0, este valor es diferente en las condiciones óptimas para la eliminación de otros contaminantes como los compuestos fenólicos, donde generalmente el rango esta entre 3,5 a 3,7 [66,67].

- Efecto de la temperatura

La temperatura no fue una variable controlada, solamente se registró y correspondía a un valor cercano a la temperatura ambiente de cada experimento. Así el rango estudiado fue muy estrecho y correspondió a valores entre 20 y 24 °C. Según, los resultados de análisis ANOVA el p-valor para la temperatura para las dos respuestas ε_{MON}, y $\varepsilon_{H_2O_2}$ fue de 0,69 y 0,125 respectivamente, indicando que la variable temperatura no tuvo efecto en la velocidad de reacción de mineralización de la MON y de reacción del H_2O_2.

Tabla 3-3:Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta en la optimización del reactor de lecho fijo.

	Respuestas	
	ε_{MON}	$\varepsilon_{H_2O_2}$
Covariables	**p-valor**	
T	0,698	0,125
pH	0,621	0,558
$[COT]_0$	0,386	0,588
Factores	**Condiciones Óptimas**	
$[HCC]_{óptimo}$ (cm)	23,6	22,7
$[H_2O_2/COT]_{óptimo}$ (mg/mg)	4,82	7,28
Valor óptimo esperado	22,7	52,9
Prueba de falta de ajuste (p-valor)	0,73	0,43
Coeficiente de determinación R^2 (%)	66,8	47,8

- Efecto de la concentración de MON en la corriente de entrada del reactor de lecho fijo

La concentración de materia orgánica natural fue evaluada entre un rango de $[COT]_0$ = 6,63 – 13,7 mg C/dm^3). Según la Tabla 3-3 el p-valor para las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ fue de 0,72 y 0,58 indicando la covariable $[COT]_0$ no las afecta. La disminución en la tasa de mineralización del contaminante depende de si se difunde y se adsorbe irreversiblemente en los sitios activos del catalizador. La velocidad de difusión será gobernada por el tamaño de los poros, el tamaño molecular, la concentración del soluto y la temperatura [144]. El aumento de la relación entre el tamaño molecular y el tamaño hace que la velocidad de difusión disminuya exponencialmente y debido a que el tamaño del MON es bastante alto, se espera que la difusión sobre los poros internos del catalizador sea bastante baja y que el H_2O_2 tenga una mayor probabilidad de acceder los sitios activos del catalizador aun cuando se tenga un incremento en la concentración de la MON sobre el medio de reacción.

- **Influencia de la dosis de H_2O_2 a la entrada del reactor y de la carga de catalizador en la eficiencia de mineralización de la MON**

Para realizar el estudio del efecto de la dosis de alimentación del H_2O_2 sobre las dos respuestas estudiadas en reactor de lecho fijo, se definió la relación mg de H_2O_2/mg de COT entre las dos corrientes de entrada de H_2O_2 y MON. En la Figura 3-7a y 3-7b se indican las eficiencias de mineralización de MON (ε_{MON}) y de reacción del H_2O_2 ($\varepsilon_{H_2O_2}$) las cuales se encuentran normalizadas de 0,0 a 100 %; se observa que a bajas dosis de H_2O_2 la eficiencia es baja en cuanto a mineralización de MON y reacción de H_2O_2, lo anterior ocurre ya que a menores concentraciones de H_2O_2 no existe un gradiente de concentración del agente oxidante suficientemente alto que permita la transferencia de masa desde el seno del fluido hasta los sitios activos ubicados en el interior del catalizador.

De igual forma, de acuerdo a las propiedades texturales, los conformados tienen una baja microporosidad lo cual repercute en altas resistencias de masa intrapartícula [145,146] y por ello para que ocurra la reacción catalítica hacia la formación de los radicales HO• deben existir altas concentraciones en el medio para incrementar el potencial de difusión del H_2O_2 hacia los poros internos de los conformados catalíticos, esto se observa en la Figura 3-7b donde a bajas concentraciones de H_2O_2 y una altura de 24 cm se obtienen eficiencias de reacción del H_2O_2 menores al 15 %, es decir que no reacciono por a la alta resistencia a la difusión interna.

Por otra parte, la Figura 3-7b muestra que en altas concentraciones del agente oxidante, este se consume no solo en producir radicales OH•, sino también en reaccionar con los mismos, en este punto de operación a pesar que la eficiencia de reacción de H_2O_2 es alta, la eficiencia de mineralización de MON solo logra 20 %. El fenómeno del efecto “scavenger” en este tipo de sistema reaccionante también ocurre en el reactor de lecho fijo, aunque las concentraciones del H_2O_2 son más elevadas comparadas con un reactor CSTR [134], en este último no existen problemas de transferencia de masa externa por los altos régimenes de agitación y por el pequeño tamaño de partícula del catalizador.

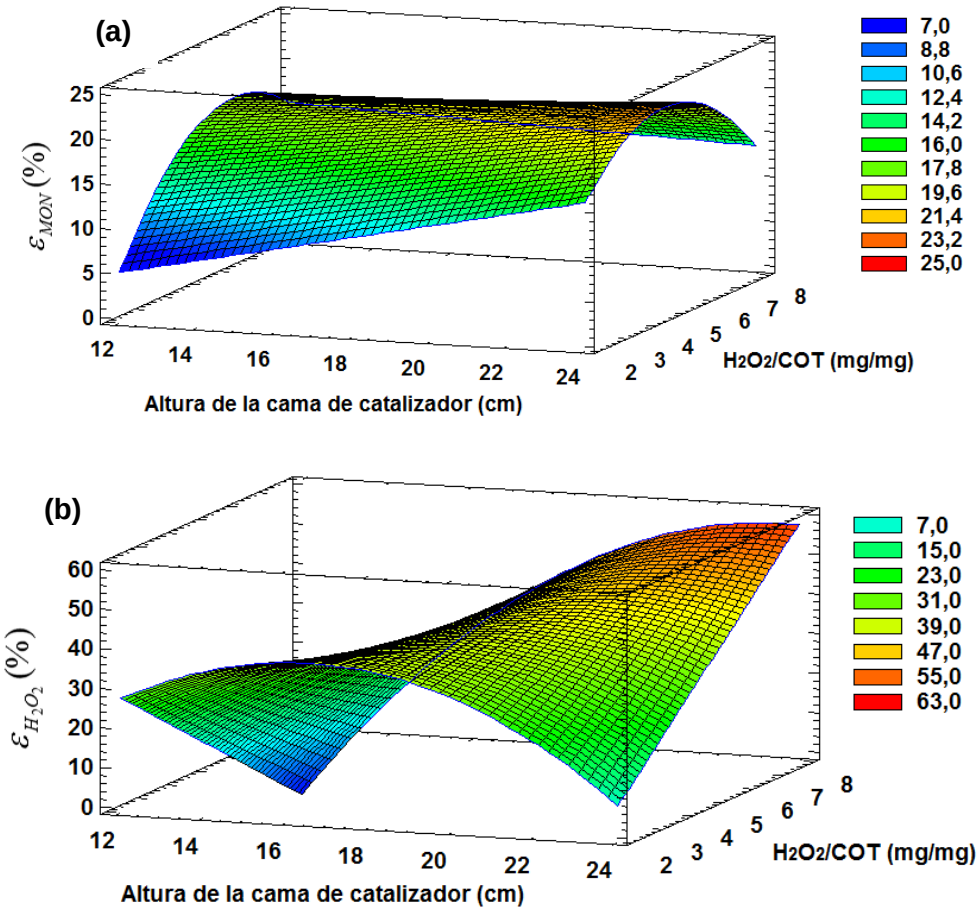

Figura 3-7: Superficies de respuesta optimizadas para la respuesta (a) ε_{MON} (b) $\varepsilon_{H_2O_2}$ como función de los factores experimentales: altura de la cama de catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno

Las Figuras 3-7a y b muestran que la altura de la cama del catalizador tiene siempre un efecto positivo respecto a la eficiencia de las dos respuestas siempre que las condiciones del agente oxidante sean las indicadas. Así, si la concentración del H_2O_2 a la entrada cumple con ser lo suficientemente alta para que exista transferencia de masa desde el seno del líquido hasta los centros activos del catalizador logrando activar el H_2O_2 pero que no consumiendo los radicales HO• formados; entonces esta condición es la óptima donde velocidad de mineralización de MON es alta y el reactor de lecho fijo opera eficientemente. En dicha condición de dosis de H_2O_2 en la corriente de entrada, el reactor de lecho fijo

puede alcanzar eficiencias de mineralización de MON cercanas al 25 % con un tiempo de residencia de 9,2 minutos.

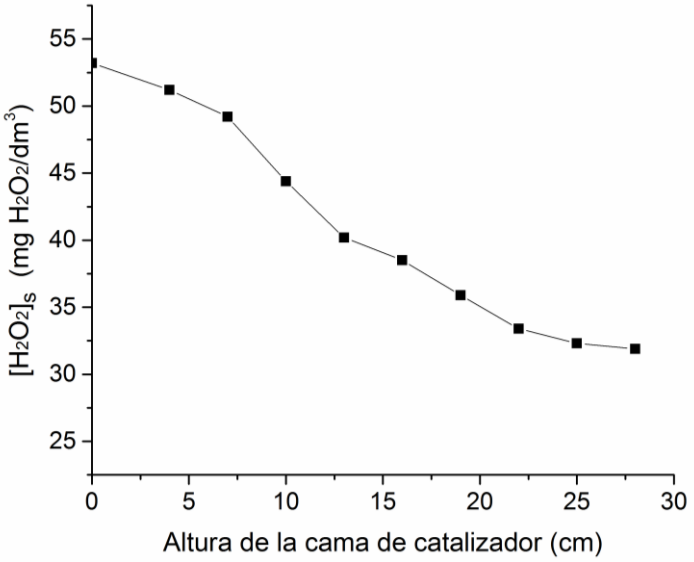

Figura 3-8: Perfil de concentración axial del peróxido de hidrógeno en el reactor de lecho fijo en régimen continuo. T_0 = 20,0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 6,2; Q_{MON} = 8,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 9,45 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$ =635 mg/dm^3; HCC = 28,0 cm

Debe tenerse en cuenta que aunque se tenga una condición adecuada en la concentración de entrada de H_2O_2, a medida que el H_2O_2 va reaccionando su concentración en la dirección axial va disminuyendo y en la parte final del reactor su concentración ya no es la propicia para seguir produciendo radicales OH•, dejando un porcentaje de la cama del catalizador como zona muerta, así tomando un plano de la Figura 7a en el factor mg de H_2O_2/mg de COT = 4,8 se observa que la pendiente de la superficie de respuesta ε_{MON} es más creciente entre 14 y 20 cm que entre 20 y 24 cm, indicando que después de 20 cm la cama de catalizador ya no es aprovechada adecuadamente.

Con el fin de observar el efecto del cambio de la concentración del H_2O_2 en la dirección axial del reactor, se midió su concentración a diferentes alturas después de los 150 minutos de operación. En la Figura 3-8 se puede ver que entre la sección longitudinal de 7,0 y 17,0 cm la pendiente de la curva concentración en función de la altura del reactor es más pronunciada indicando un alto consumo y que después de los 17 cm la pendiente tiende a

ser constante lo que demuestra que sobre esta sección del reactor no existe un consumo del H_2O_2 porque la concentración no es lo suficientemente alta para lograr superar la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula.

- Condiciones óptimas de operación para la remoción de MON en el reactor de lecho fijo de régimen continuo

Para realizar la optimización multirespuesta se construyeron modelos lineales de segundo orden para cada respuesta. En la Ecuación 3.1 y 3.2 se indican los modelos estadísticos.

$$\varepsilon_{MON} = -27,0026 + 1.234[HCC] + 0.367783[H_2O_2] \\ -0,005073[HCC]^2 - 0,00076[H_2O_2]^2 \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{H_2O_2} = -66,8462 + 16,0265[HCC] - 0,7081[H_2O_2] \\ -0,5641[HCC]^2 + 0.03934[HCC][H_2O_2] \quad (3.2)$$

Los coeficientes (R^2) para cada modelo de ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ son de 67 y 47 % respectivamente, lo cual indica en el caso del modelo de $\varepsilon_{H_2O_2}$ que este logra explicar los datos experimentales en al menos un 47%; de igual manera teniendo en cuenta que el p-valor de la prueba de falta de ajuste fue 0,414 para el modelo $\varepsilon_{H_2O_2}$ y 0,726 para el modelo ε_{MON} se comprueba que los modelos seleccionados fueron adecuados para los datos observados. Con los modelos desarrollados se realizó la optimización de múltiple respuesta mediante la función deseabilidad, la cual incorpora las dos respuestas antes mencionadas para obtener las mejores condiciones con las que se cumpla: a) que el peróxido de hidrógeno sea consumido para eliminar la materia orgánica natural y no para reacciones competitivas b) que ofrezca condiciones de altura efectiva de la cama de catalizador con las que éste logre reaccionar eficientemente con el H_2O_2 evitando una sección adicional del catalizador conformado donde se convierta en una zona muerta del reactor de lecho.

En la Tabla 3-3 se encuentran las condiciones en los factores experimentales si solo se considerara la optimización de la respuesta ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ por separado. De esta manera, para la optimización de mútiples respuestas se trabajó con los modelos de optimización

mostrados en las ecuaciones 3.1 y 3.2 y se incorporaron en la función deseabilidad dando igual ponderación ambos modelos. La Figura 3-9 muestra que el valor óptimo general llegó a 0,73, lo cual significa que al combinarlas se alcanzó un 73 % de conformidad con la meta deseada bajo los siguientes valores de los factores experimentales: altura de la cama de catalizador de 21,8 cm y dosis de H_2O_2 de 5,9 mg de H_2O_2/mg COT. Este conjunto de condiciones corresponde a la combinación más eficiente en los niveles de los factores que conducen a una respuesta única combinada de máximo rendimiento de mineralización de la materia orgánica natural junto al mayor aprovechamiento del H_2O_2 hacia la mineralización; en estas condiciones se puede establecer una altura útil de la cama de catalizador sin que exista una zona adicional de catalizador conformado en desperdicio. De acuerdo a los resultados para lograr mayores eficiencias de mineralización se debe incrementar la altura de la cama de catalizador, pero la alimentación del H_2O_2 debe realizarse aproximadamente cada 20 cm de manera que la concentración del H_2O_2 no decaiga y la reacción de producción de radicales HO. siga ocurriendo para lograr eliminar más moléculas de MON.

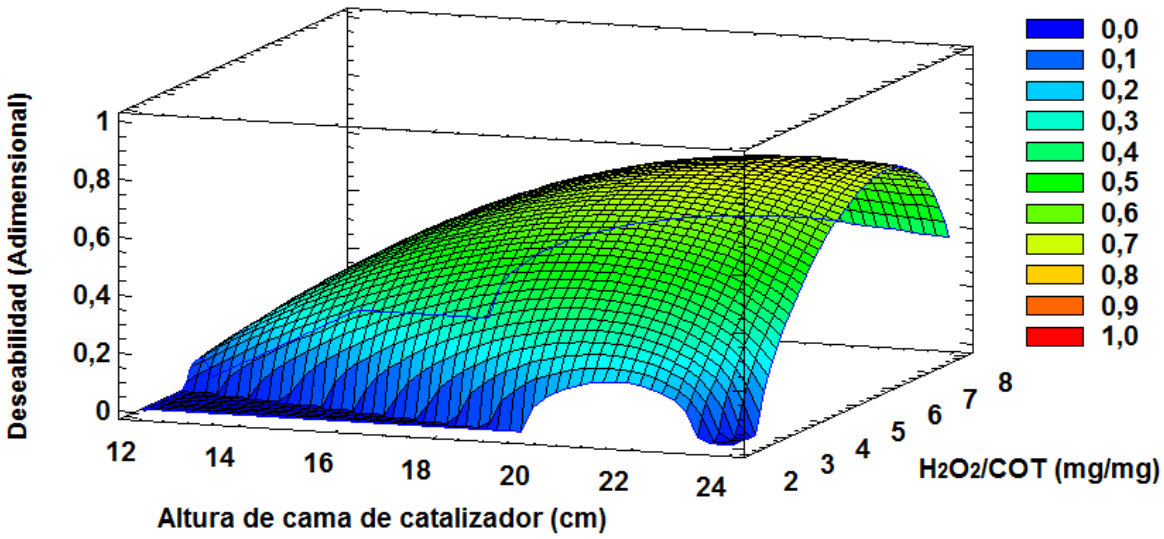

Figura 3-9: Superficie optimizada de múltiples respuestas en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fijo (función deseabilidad maximizada en ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$) para la mineralización de MON en el reactor de lecho fijo mediante PCFH con catalizador Al/Fe-PILC extruido.

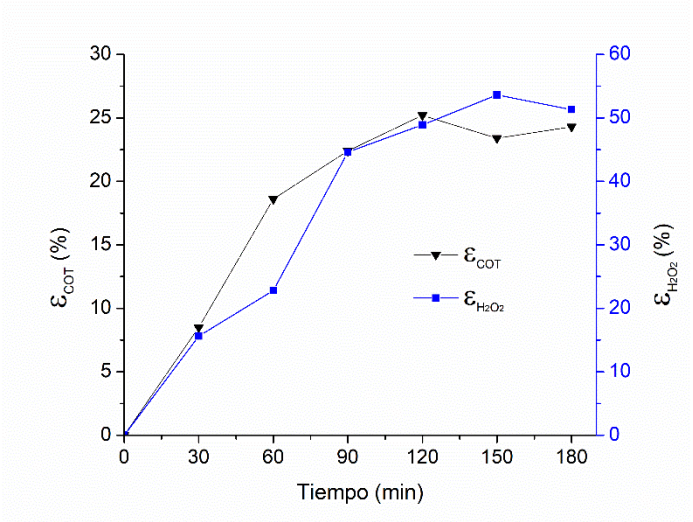

Figura 3-10:Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor de lecho fijo en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ T_0 = 20,0 +/- 1,0 °C; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,2; Q_{MON} = 8,0 cm_3/min; $[COT]_0$ = 10,0 mg COT/dm^3; Q_{H2O2} = 1,0 cm^3/min; $[H_2O_2]_0$=472 mg de H_2O_2/dm^3

Con las condiciones sugeridas por la optimización estadística se llevó a cabo un experimento adicional con las siguientes condiciones: T = 18 ° C, pH = 7,0 y $[COT]_0$ = 10,0 mg/ dm^3. Como se muestra en la Figura 3-10, la eliminación de COT fue del 24,3%, junto con un 51,2 % de eficiencia de reacción del H_2O_2 (mediciones promedio a 120, 150 y 180 minutos de operación de cada respuesta). Los resultados demuestran que la eliminación de materia orgánica natural mediante el proceso PCFH sobre un reactor de lecho fijo con catalizador Al/Fe-PILC extrudido en tamaño de diámetro 3 mm y altura de 6 mm es altamente significativa a condiciones de pH neutro y temperatura ambiente ya que se logran conseguir remociones cercanas al 25 % con un tiempo de residencia de 9,2 minutos lo cual lo hace un proceso con potencial escalamiento. Además, resulta ser más económico en operación si se compara con los resultados de Moncayo *et al.* [72] quienes reportaron un 15 % de mineralización un proceso Foto-Fenton régimen semi-batch con condiciones de operación dosis de H_2O_2 (mg de H_2O_2/mg de COT) de 8,4, una radiación de 600 W/m^2 y con un tiempo de residencia de 180 minutos, por otra parte el estudio realizado por Gerrity *et al.* [83] aplicando fotocatálisis sobre aguas superficiales en un reactor flujo pistón con recirculación continua (semi batch) con una concentración de $[TiO_2]$:1,0 g/dm^3, radiación de 70 W/m^2 y tiempo de residencia de 10 minutos logra obtener eficiencias de mineralización del 50 %. Cabe anotar que los estudios hasta ahora reportados son en

régimen semibatch o batch, por tanto, lograr obtener eficiencias cercanas al 25 % en mineralización en régimen continuo y sin la aplicación de radiación (costo de operación) se convierte en un resultado bastante importante en la aplicación de mineralización de MON en régimen continuo con un catalizador Al/Fe-PILC altamente estable química y mecánicamente.

3.3 Conclusiones

La aplicación de la peroxidación catalítica en fase húmeda sobre un reactor de lecho fijo en régimen continuo con una cama de lecho de catalizador extruido tipo Al/Fe-PILC para la mineralización de un patrón sintético de materia orgánica natural fue optimizado mediante herramientas estadísticas de diseño experimental y metodología de superficie multirespuesta con condiciones bastante similares a agua superficial en términos de pH, temperatura y concentración de MON de entrada. Las remociones máximas de COT y de H_2O_2 reaccionado fueron de 24 % y 51,2 %, respectivamente, bajo presión atmosférica, temperatura ambiente (~20,0 °C +/- 2,0 °C) y pH neutro. Este sistema catalítico constituye una aplicación bastante promisoria en perspectivas de un mayor escalamiento porque el tiempo de residencia fue de solo 9,2 minutos. Así mismo, el catalizador a pesar de tener una baja área superficial presentó altas propiedades mecánicas junto a una baja lixiviación de hierro que aseguran un buen desempeño catalítico en largos tiempos de operación del reactor de lecho fijo.

4. Optimización de la tecnología PCFH en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo

La fluidización ocurre cuando pequeñas partículas sólidas son suspendidas por una corriente de un fluido que se dirige de abajo hacia arriba venciendo el peso de las mismas, el fluido puede ser líquido, gas o los dos al mismo tiempo.

El reactor de lecho fluidizado (RLF) con corriente gaseosa se puso en marcha por primera vez en la industria en 1922 por de Fritz Winkler utilizado para la gasificación del carbón, pero la fluidización con líquidos solo se hizo de manera rigurosa por Handley en 1966 [147] .El RLF ha demostrado ser un reactor eficaz en las aplicaciones de procesos de oxidación avanzada [148] y en procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales [149,150]. Su gran aplicación en varios campos se debe a que logra poner en contacto íntimo una fase sólida que puede ser un catalizador o biomasa con los contaminantes objetivos. La gran turbulencia generada durante la fluidización permite altas transferencias de masa junto a una mezcla uniforme [151], igualmente, en procesos en continuo permite una fácil recuperación catalizador, por ello el proceso de Peroxidación catalítica en fase húmeda que corresponde a un Fenton heterogéneo podría verse mejorado utilizando un RLF.

Aunque, el RLF también posee algunas desventajas serias, por ejemplo, los sólidos al ser mezclados rigurosamente a través del desgaste pueden producir sólidos más finos. La atrición y el arrastre de polvos pueden convertirse en un grave problema operacional. Así mismo, sí se tiene una alta mezcla el reactor puede RLF puede operar como un CSTR con tiempos de residencia variables, las deficiencias pueden o no resolverse mediante el diseño [151], existen revisiones que han tratado de establecer parámetros de diseño [149,152] pero muchas incógnitas de la operación deben resolverse a través de la experimentación, ya que el modo de mezcla y los fenómenos de transporte asociados en

RLF trifásicos dependen del flujo predominante, la distribución de las fases, la configuración geométrica (relación diámetro externo/diámetro del deflector), propiedades de los fluidos y concentración de los sólidos en suspensión [153]

Por lo anterior, a pesar de las amplias aplicaciones de RLF en el tratamiento de aguas residuales a través de procesos de oxidación avanzada su operación todavía plantea desafíos significativos [2], más aun el conocimiento en el uso de un RLF en la mineralización de MON mediante Fenton Heterogéneo no presenta reportes [5]. Por tanto, en el presente capitulo se pretende poner en marcha un reactor de lecho fluidizado y optimizar las condiciones de operación en cuanto a la dosis de alimentación del peróxido de hidrógeno al reactor y la concentración de catalizador en el medio de reacción para maximizar el porcentaje de mineralización de MON y de reacción del H_2O_2.

4.1 Materiales y métodos

Figura 4-1: Catalizador Al/Fe-PILC en forma de microesferas después de 3 horas de operación en el RLF

Para la operación del RLF se planteó utilizar catalizador Al/Fe-PILC en forma de microesferas con las relaciones: g Catalizador/g Aglomerante: 50/50; g líquido/g Sólido: 60/50. En la Figura 4-1 se observa el catalizador en forma de microesferas después de 3 horas de operación. El elevado régimen de turbulencia en el reactor de lecho fluidizado provoca un gran desgaste de las partículas, de manera que el porcentaje de atrición alcanzo un 9 %; por ello se decidió que el reactor RLF debía operar con catalizador de

tamaño de partícula 0,30 mm el cual es el mismo que fue utilizado en la optimización del reactor slurry en régimen continuo para la mineralización de MON.

4.1.1 Experimentos catalíticos para la optimización de la remoción de MON en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo

- Métodos de análisis de los test catalíticos.

En todos los ensayos utilizados para la optimización del reactor de lecho fluidizado se utilizó soluciones de MON sintética preparadas según lo descrito en la sección 2.2.1 y durante los ensayos se hizo seguimiento sobre la corriente de salida del reactor de parámetros como carbono orgánico total, peróxido de hidrógeno y hierro lixiviado. Los métodos de medición de dichos parámetros se indican en la sección 2.2.1.

- Estudio del régimen hidrodinámico

Para observar la expansión y la fracción volumétrica de aire se evaluó el cambio de la altura que presenta el sistema trifásico en función de cantidad de aire inyectada, con caudales entre 4,0 a 40 dm^3/min y una concentración en el reactor de 12,0 g de catalizador Al/Fe-PILC/dm^3 de tamaño de partícula de 0,3 mm. La expansión del lecho está dada por la diferencia de volúmenes entre el lecho aireado y sin aireación, pudiendo ser determinada la variación de la altura promedio por cada caudal de aire. El volumen de líquido contenido en la columna sin aireación es la altura de la columna de agua (hi) por el área la sección transversal del reactor y el volumen expandido es la altura de la columna del sistema trifásico expandida por el área transversal del reactor, por tanto, la fracción volumétrica de aire está dada por la Ecuación 4.1

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{H_i}{H_f} \qquad (4.1)$$

Uno de los parámetros más importantes en el RLF es la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) el cual está relacionado con el requerimiento energético y es posible optimizarla mediante la relación diámetro del deflector/diámetro del reactor [153]. Existen expresiones para el cálculo de U_{mf} mediante líquido como las mostradas en la Ecuación 4.2 y 4.3 [149].

Aunque para sistemas trifásicos no existen expresiones muy exactas, se tienen algunas expresiones como la Ecuación de Zhang *et al.* [154]

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho * d_{eq}} * ((33{,}7^2 + 0{,}0408 * G_a)^{0{,}5} - 33{,}7) \quad (4.2)$$

$$U_{mf} = 16{,}50 \frac{d^2[\rho_S - \rho_L]g}{\mu} \quad (4.3)$$

$$G_a = d_{eq}^3 * \frac{{\rho_L}^2 * (S-1) * g}{\mu^2}$$

Donde:

G_a: Número de Galileo, adimensional

d_{eq}: Diámetro equivalente del material de lecho

ρ_L: Densidad del agua

S: Peso específico del material de lecho

μ: Viscosidad cinemática agua

g: Aceleración de la gravedad

Por ello, la velocidad mínima de fluidización fue medida observando el punto donde se logró expandir las partículas. Las mediciones del caudal se realizaron con un rotámetro Instrumatic que posee un rango de 0 a 50 SCFH.

- Experimentos catalíticos en el reactor de lecho de fluidizado de régimen continuo

El esquema del montaje del reactor de lecho fluidizado donde se realizaron las corridas experimentales se indica en la Figura 4-2, este tiene un tanque de alimentación de H_2O_2 de 500 cm^3 tipo ámbar para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno, conectado a una bomba peristáltica que entrega una caudal de 2,0 cm^3/min; un tanque de alimentación de la solución sintética de MON conectado a una bomba peristáltica que ofrece un caudal de 96,2 cm^3/min y un aireador a un caudal de 15 dm^3 /min. El reactor de lecho fluidizado consta de una columna acrílica de 14,0 cm de diámetro interno y una

longitud de 70 cm; con un deflector en su parte interior de 5,5 cm de diámetro y en su parte inferior termina en forma cónica tal como se observa en la parte derecha de la Figura 4-2, con tres entradas en la parte inferior para la alimentación de las soluciones de H_2O_2, MON y la corriente de aire y una salida en la parte superior donde se obtiene el agua tratada que se recolecto en un tanque de 30 L. Dentro del reactor se depositaba el catalizador según la concentración definida en la Tabla 4-1, por ejemplo para el experimento uno menciona una concentración de 9,5 g/dm^3. Cada corrida del diseño experimental se realizó bajo el siguiente procedimiento: Inicialmente se prepararon las soluciones de MON y H_2O_2 a la concentración requerida y se adicionó el catalizador Al/Fe-PILC según la concentración definida en el diseño experimental indicado en la Tabla 4-1. El pH inicial de la solución de MON se ajustó a un valor especifico y se midió la temperatura inicial de la solución de MON, luego se inició la alimentación del reactor ajustando los flujos a los valores anteriormente mencionados y se tomaron muestras de 20 cm^3 a la salida del reactor cada 30 minutos durante 180 minutos para medir la concentración de COT y H_2O_2 remanente.

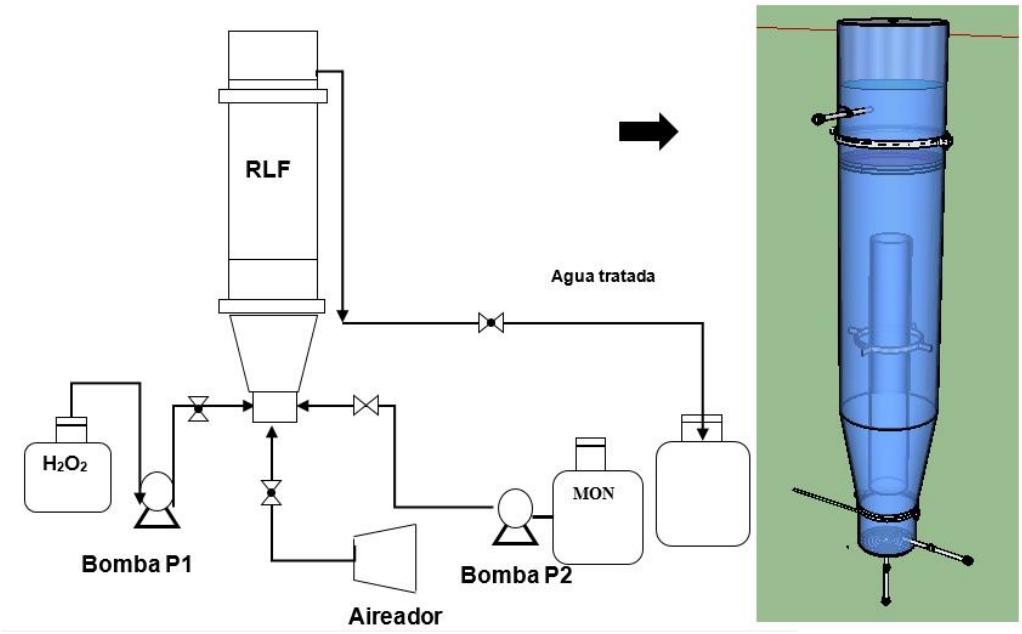

Figura 4-2: Montaje experimental del reactor de lecho fluidizado

- Diseño estadístico experimental para la optimización en reactor de lecho fluidizado de régimen continuo

Con las condiciones de operación optimizadas del reactor slurry y del lecho fijo se establecieron los niveles de los factores experimentales para la optimización del reactor de lecho fluidizado. Así, se corrió un diseño experimental central compuesto ortogonal-rotable con el fin de obtener las condiciones de operación que permitieran lograr mayores eficiencias de mineralización de MON con el mayor aprovechamiento posible de H_2O_2. Los factores estudiados fueron: relación mg H_2O_2/mg COT (nivel alto =4,0, nivel bajo = 1,8) y concentración de catalizador Al/Fe-PILC (nivel alto=12,5 g/dm^3, nivel bajo =6,5 g/dm^3); las covariables (variables no controlables) fueron: (T_0 = 16,0 – 24,0 °C; pH_0 = 6,3– 8,4; $[COT]_0$ = 8,6 – 17,4 mg C/dm^3) y como respuestas: eficiencia de mineralización de MON (ε_{COT}) y eficiencia de reacción de H_2O_2 ($\varepsilon_{H_2O_2}$). El objetivo de la optimización fue maximizar las dos variables de respuesta y en cada experimento se midió la concentración de hierro lixiviado para determinar la estabilidad del catalizador.

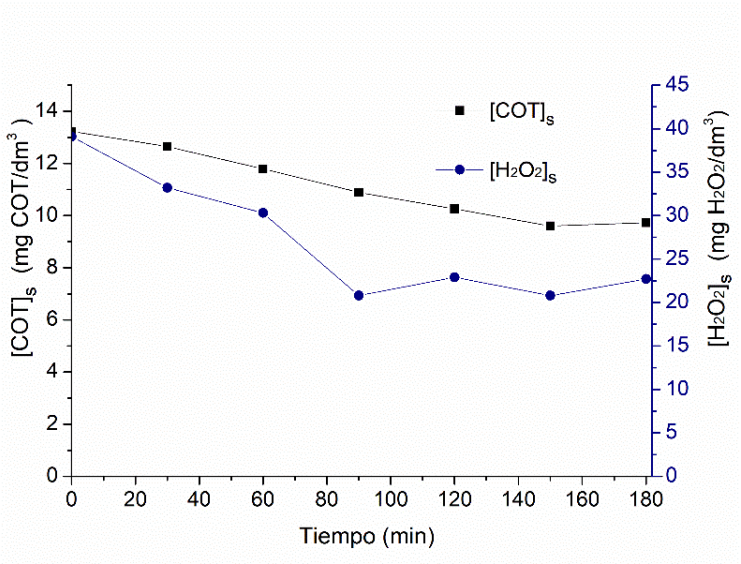

Figura 4-3: Concentración de MON y de H_2O_2 a la salida del reactor de lecho fluidizado del ensayo 1 en función del tiempo de operación: T_0 = 20.0; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,5; Q_{MON} = 96,2 cm^3/min; $[COT]_0$ = 13,2 COT/dm^3; Q_{H2O2} = 2,0 cm^3/min

Según la Figura 4-3 se logró evidenciar que la estabilidad del reactor se alcanzó a partir del minuto 100, por tanto, las eficiencias reportadas en las Tabla 4-1 se calcularon como el promedio de las últimas tres mediciones utilizando las ecuaciones 2.10 y 2.11.

Tabla 4-1: Resultados del diseño experimental central compuesto para el reactor de lecho fluidizado en régimen continuo para mineralización de Materia orgánica Natural mediante la tecnología PCFH

Corrida	FACTOR		COVARIABLE			RESPUESTA		
	[Al/Fe-PILC) (g cat/dm^3)	mg H_2O_2/ mg COT	T (°C)	pH	$[COT]_o$ (mg C/dm^3)	ε_{MON} (%)	$\varepsilon_{H_2O_2}$ (%)	$[Fe]_{lixiviado}$ mg /dm^3
1	9,5	2,9	17,4	7,5	13,2	24,5	47,2	0,298
2	9,5	2,9	16,5	7,2	11,6	27	51,2	0,215
3	6,5	4,0	18,3	6,8	15,2	15	32,3	0,179
4	12,5	4,0	18,2	7,9	17,4	18,1	44,1	0,185
5	13,7	2,9	17,4	7,1	9,5	15,4	55,2	0,137
6	9,5	1,34	18,9	7,2	12,1	20,7	51,2	0,128
7	9,5	2,9	24	6,4	9,9	42,9	58,9	0,114
8	9,5	2,9	24	7	16,3	46,6	69,4	0,103
9	9,5	2,9	23,9	6,5	10,2	53,6	63,5	0,143
10	9,5	4,45	17,2	6,3	11,6	16,5	37,2	0,111
11	12,5	1,8	21	6,9	9,9	18,2	45,2	0,142
12	9,5	2,9	23	7,6	12,8	39,9	57,8	0,124
13	6,5	1,8	16	7,3	11,7	18,3	39,2	0,106
14	9,5	2,9	22,5	7,7	12,6	39,7	65,7	0,094
15	9,5	2,9	23	6,6	8,6	58,2	69,4	0,106
16	5,23	2,9	24	8,4	11,6	41,6	46,3	0,102

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Evaluación del tipo de régimen de operación del reactor.

Para sistemas de fluidización trifásicos, existen dos fenómenos pertenecientes a la hidrodinámica macroscópica el primero es la contracción de la cama cuando solo existe líquido y el siguiente es la cama en movimiento. El catalizador Al/Fe-PILC se caracteriza por tener un gran contenido de hierro que le confiere unas leves propiedades magnéticas de atracción entre las partículas, por ello el flujo de aire debe vencer además del peso de las mismas la atracción entre ellas. En Figura 4-4 se indica el mapa de régimen de flujo a medida que se incrementó el caudal de aire, el movimiento de lecho es causado por fenómenos superficiales que involucran burbujas finas unidas a las partículas y la formación subsiguiente de una capa de burbujas finas debajo de los sólidos que les permiten ascender [154].

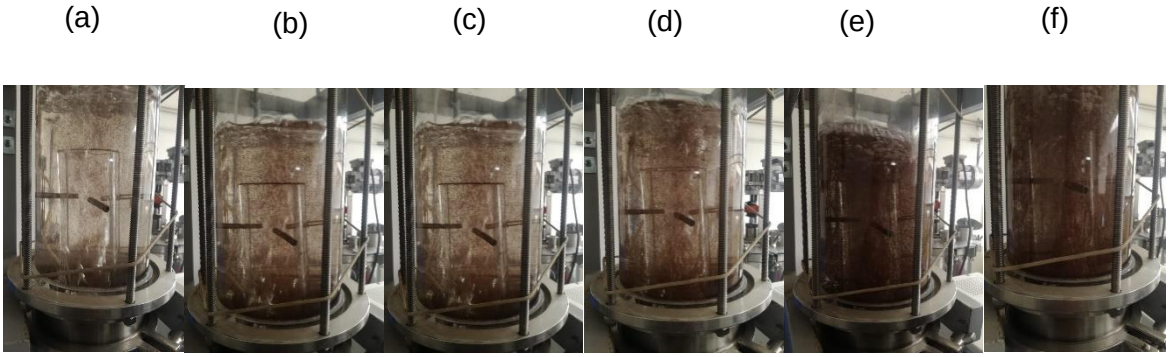

Figura 4-4: Mapa de régimen de flujo para el lecho fluidizado trifásico

Como se aprecia en la Figura 4-2, el reactor de lecho fluidizado utiliza un deflector circular en su parte interior, que permite una fluidización con un menor consumo de aire, de hecho esta configuración logra la recirculación de las partículas del sólido desde la parte interna hacia la parte externa, lo cual es debido a la diferencia de presión hidrostática y de velocidad entre las dos secciones. Así mismo, se observó que un gran caudal de aire hace que la velocidad de subida de las partículas sea mucho mayor que la de descenso y en esta condición el sistema alcanza una mayor dispersión de las partículas catalíticas en todo el volumen del reactor (Ver Figura 1-3 f).

Si bien la velocidad de fluidización puede ser medida mediante la curva de caída de presión en función de la velocidad del fluido, en este trabajo se midió indirectamente mediante el caudal de aire inyectado que lograba la suspensión de las partículas. El valor encontrado experimentalmente fue de 0,043 m/s, en cambio si se utiliza la Ecuación 4.2 y sabiendo que la densidad del catalizador Al/Fe-PILC es de 1,315 g/cm^3 el resultado es de 0,01475 m/s muy inferior al encontrado experimentalmente. Existen muchas ecuaciones propuestas para calcular la velocidad mínima de fluidización en sistemas trifásicos [155–157], pero estas requieren de la caracterización de varios parámetros del sistema y pese a ello la respuestas siempre tienen un error asociado mayor al 15 %.

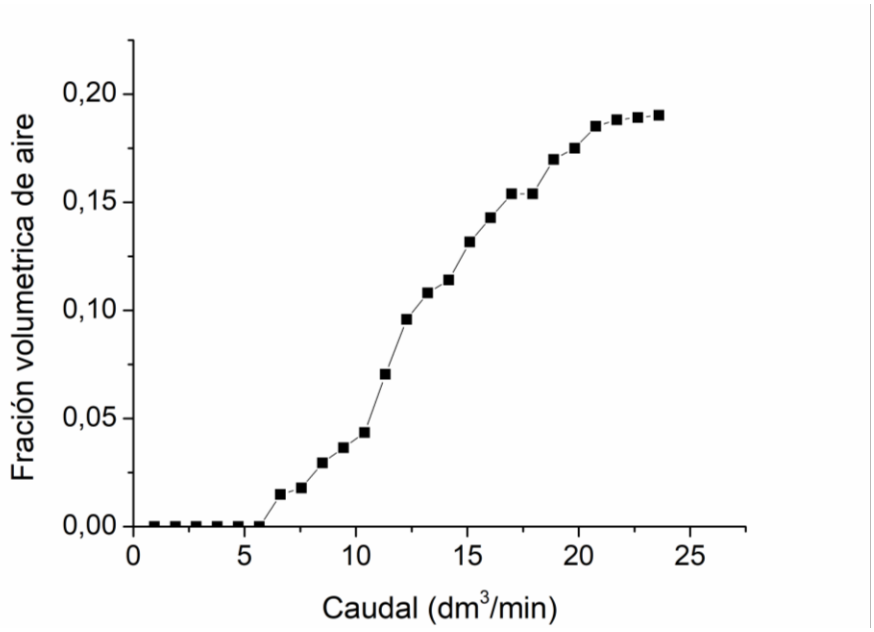

Figura 4-5: Fracción volumétrica de aire en el sistema trifásico agua, aire y catalizador Al/Fe-PILC

Para lograr una excelente recirculación de las partículas catalíticas se debe incrementar el flujo de gas, pero una excesiva alimentación de aire puede provocar un incremento en la fracción volumétrica de aire y el fenómeno de coalescencia que corresponde a la unión y formación de burbujas de mayor tamaño es más frecuente. Tener burbujas de gran tamaño no beneficia a los procesos de transferencia de masa del CO_2 producto de la mineralización de la MON desde la fase liquida a la fase gaseosa y en dirección inversa del O_2, este último

ayuda al proceso de oxidación de los subproductos del contaminante [134]. En la Figura 4-5 se indica la fracción volumétrica de aire, al principio el caudal es demasiado bajo y por ello la expansión es cercana a cero luego se alcanza la velocidad de fluidización y el lecho empieza a expandirse sin alcanzar una homogenización completa, después de los 20 dm^3/min (Figura 1-3 e), el sistema alcanza un sistema dinámico donde existe una recirculación del catalizador desde el deflector interior donde ascienden las partículas a una alta velocidad hacia el exterior donde descienden a una menor velocidad.

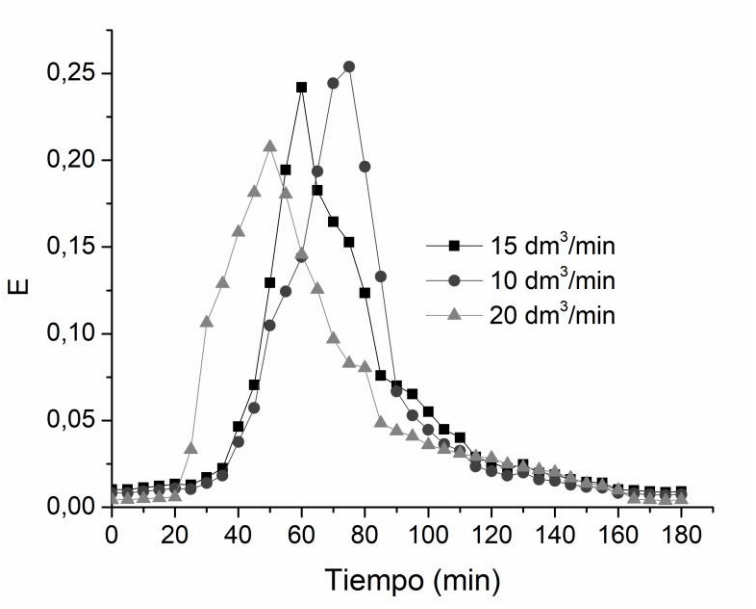

Figura 4-6: Distribución de tiempo de residencia de la fase liquida en el reactor de lecho fluidizado a diferentes caudales de aire

El RLF en la parte superior contenía una malla de 0,18 mm de apertura que prevenía la salida del catalizador, por ello mediante trazadores solo se hizo el estudio de distribución de tiempo de residencia de la fase liquida. Para la interpretación dinámica de mezclado en lechos fluidizados trifásicos han propuesto diversos autores la aplicación del modelo de dispersión axial [158] que tiene asociado al número de Peclet [143]. En la Figura 4-6 se indica la distribución del tiempo de residencia (DTR) de la fase liquida a distintos caudales de aire. A menor caudal de aire la curva DTR tiende hacia el modelo de flujo pistón, pero por la recirculación del sólido en el sistema tiene una alta dispersión axial, así para los caudales de 10, 15 y 20 dm^3/min, el número de Peclet tuvo un valor de 0,23, 0,19 y 0,14,

en estas condiciones a pesar de existir un alto régimen de mezcla las concentraciones de los componentes deben variar axialmente con un perfil leve [138,159]. En cuanto al tiempo de residencia, este disminuye a medida que incrementa el caudal de aire porque al existir una mayor fracción volumétrica de aire el volumen útil del reactor disminuye. El tiempo de residencia para los caudales antes mencionados fue de 92,3, 89,4 y 74,8 minutos respectivamente. Según lo anteriormente mencionado se eligió como caudal de operación del reactor de lecho fluidizado un caudal de 15,0 dm^3/min, con este flujo de aire se realizó la optimización de los parámetros de operación en cuanto a la dosis de H_2O_2 y concentración de catalizador.

4.1.2 Estabilidad y reúso del catalizador

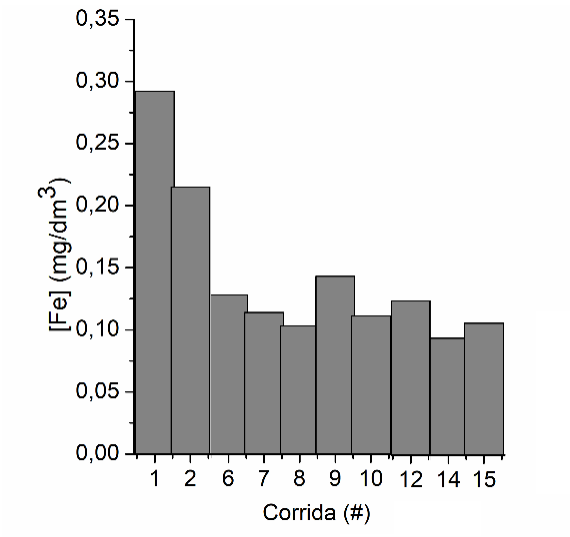

Figura 4-7: Hierro lixiviado del catalizador Al/Fe-PILC en las corridas consecutivas para la mineralización de MON en el reactor de lecho fluidizado, correspondientes a puntos centrales en el factor concentración de catalizador del diseño experimental (Tabla 4-1)

En términos de hierro lixiviado, no se observa una pérdida significativa de la actividad catalítica del catalizador Al/Fe-PILC. En la Figura 4-7 se puede ver que la mayor cantidad de hierro lixiviado ocurre en las primeras corridas con una pérdida alrededor de 0,28 mg/dm^3 y luego se estabiliza por debajo de 0,15 mg/dm^3. Si se compara los datos de hierro lixiviado del reactor de lecho fluidizado con los resultados del reactor de slurry se puede

constatar que el porcentaje de hierro lixiviado es mayor en un 0,38 %, causado por un mayor régimen de recirculación del catalizador. Así mismo, comparando con la cantidad de hierro lixiviado de otros estudios el porcentaje es menor a los resultados de Queiros et al [17] quien reporta un 0,13 %, Esteves *et al.* [103] un 0,36 % y Zazo *et al.* [46] menor al 1%. Se debe tener en cuenta que el hierro lixiviado se debe a hierro no estructural ya que si se observa en la Tabla 4-1 los resultados de eliminación de COT de la corrida 14 y 15 estos no se ven afectados por el hierro perdido durante las anteriores corridas y que a estas concentraciones de hierro en el medio no puede existir el aporte por Fenton Homogéneo [131].

4.1.3 Optimización de las condiciones de operación en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo para la mineralización de MON

- Efecto del pH

Los ensayos fueron llevados a cabo entre valores de pH de 6,3- 8,4 simulando las condiciones cercanas a agua superficial y se encontró que bajo las condiciones estudiadas la variable pH no afecto a las respuestas eficiencia de mineralización de MON ε_{MON} y de reacción del H_2O_2 $\varepsilon_{H_2O_2}$ porque el p-valor fue de 0,34 y 0,46 respectivamente. Similares resultados encontró Molnar et al [68] al realizar estudios de mineralización de ácido húmicos mediante Fenton Homogéneo, la eficiencia en de mineralización de COD en el rango de pH de 6 a 8 es casi constante y que el valor óptimo se encuentra en un pH de 5, este valor es distinto en las condiciones óptimas para la mineralización de otros contaminantes como compuestos fenólicos donde generalmente el rango debe ser entre 3,5 a 3,7 [66,67].

- Efecto de la temperatura.

El reactor no contaba con control de temperatura, por ello no fue una variable controlada, solamente se registró y su variabilidad fue de acuerdo a la hora y el día en que se desarrolló cada experimento siendo un valor muy cercano a la temperatura ambiente. Así el rango estudiado fue muy estrecho y correspondió a valores entre 16 y 24 °C, que corresponde a un valor próximo de las aguas superficiales. Según los resultados de eficiencia de

mineralización de MON y de reacción de peróxido de hidrógeno los mayores valores son alcanzados a mayores temperaturas, por ejemplo el experimento 15 corresponde a un punto central del diseño experimental (Tabla 4-1) logra una ε_{MON} del 58 %; igual sucede con puntos centrales donde la temperatura está por encima de los 22 °C. Según los resultados de análisis ANOVA el p-valor para la temperatura fue de 0,0456 y 0,7627 en la respuesta ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ respectivamente, indicando estadísticamente que para la primera respuesta si se ve afectada por la temperatura y en un menor grado la segunda, lo cual está de acuerdo con la Ecuación de Arrhenius que menciona que la cinética de degradación de contaminantes mediante Fenton heterogéneo se ve mejorada con el aumento de la temperatura [160].

Tabla 4-2: Efecto de las covariables sobre las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ en términos de los p-valor y las condiciones óptimas para cada respuesta

	Respuestas	
	ε_{MON}	$\varepsilon_{H_2O_2}$
Covariables	**p-valor**	
T	0,0456	0,0727
pH	0,34	0,45
$[COT]_0$	0,426	0,671
Factores	**Condiciones Óptimas**	
$[Al/Fe\text{-}PILC]_{óptimo}$ (g cat/dm^3)	8,68	10,31
$[H_2O_2/COT]_{óptimo}$ (mg/mg)	2,85	2,73
Valor óptimo esperado	41,8	52,9
Prueba de falta de ajuste (p-valor)	0,739	0,6201
Coeficiente de determinación R^2 (%)	61,4	69,6

- Efecto de la concentración de MON en la corriente de entrada del reactor de lecho fluidizado

La concentración de materia orgánica natural fue evaluada entre un rango de $[COT]_0$ = 8,6 – 17,4 mg C/dm^3. El p-valor para las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ fue de 0,426 y 0,671 indicando que la variable $[COT]_0$ no las afecta. A altas concentraciones de MON se espera que la porosidad del catalizador Al/Fe-PILC se vea afectada disminuyendo la producción de los radicales $HO^{\cdot}$, pero en las concentraciones típicas de aguas superficiales a las que se desarrollaron los experimentos la MON no se adsorbe de forma irreversible lo cual es demostrado por los diagramas ATD/ATG en la Figura 2-15 y de los espectros TFIRD en la Figura 2-16 donde no se observa que los compuestos de la MON queden atrapados sobre la estructura del catalizador. De esta manera en el ciclo catalítico Al/Fe-PILC/H_2O_2, la MON que se encuentra sobre el área superficial externa del catalizador va siendo oxidada por los radicales $HO^{\cdot}$ producidos sobre su vecindad lo cual es muy importante para no afectar la disponibilidad de sitios activos durante la operación del reactor de lecho fluidizado.

- Influencia de la dosis de H_2O_2 a la entrada del reactor y de la carga de catalizador en la eficiencia de mineralización de la MON

Para realizar el estudio del efecto de la dosis de alimentación del H_2O_2 sobre el reactor de lecho fluidizado en las dos respuestas estudiadas, se definió la relación mg de H_2O_2/mg de COT entre las dos corrientes de entrada de H_2O_2 y MON. En la Figura 4-8a y 4-8b se indica las eficiencias de mineralización de MON (ε_{MON}) y de reacción del H_2O_2 ($\varepsilon_{H_2O_2}$) las cuales se encuentran normalizadas de 0,0 a 100,0 %; la concentración del H_2O_2 representa el potencial de formación de los radicales $HO^{\cdot}$, así a bajas concentraciones este puede reaccionar con el catalizador para formar radicales $HO^{\cdot}$ pero no en la cantidad suficiente para degradar el contaminante, por ello en condiciones de baja dosis de H_2O_2 las eficiencias de mineralización están por debajo del 15 % (Ver Figura 4-8a); aumentando la dosis se incrementa la ε_{MON} hasta que se alcanza la concentración óptima, más allá de este punto de operación del reactor de lecho fluidizado el desempeño usualmente disminuye porque los radicales $HO^{\cdot}$ son consumidos por el mismo agente oxidante [16], conocido como efecto de barrido y ocurre cuando el exceso de H_2O_2 actúa como eliminador

de radicales cambiado la especie radicalaria HO· por el radical hidroperoxilo, HO_2·, que tiene menor potencial oxidante [161].

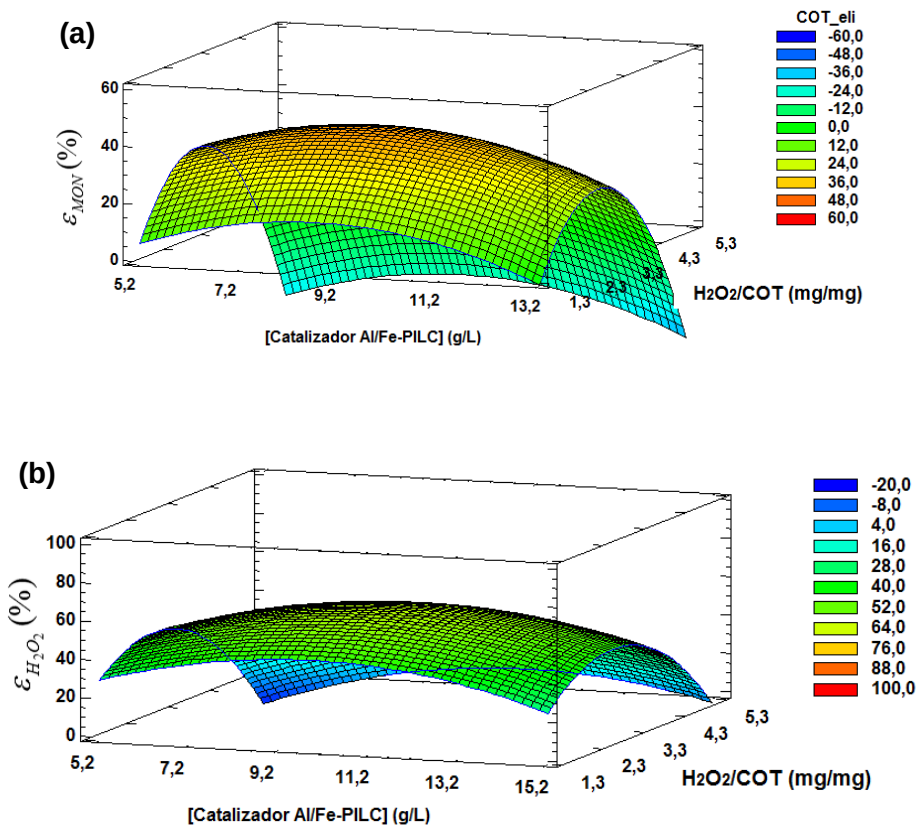

Figura 4-8: Superficies de respuesta optimizadas en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fluidizado para la respuesta (a) ε_{MON} (b) $\varepsilon_{H_2O_2}$ como función de los factores experimentales: concentración de catalizador Al/Fe-PILC (g/dm^3) y dosis de peróxido de hidrógeno (mg H_2O_2/mg COT)

Un incremento en la concentración de catalizador Al/Fe-PILC en el medio de reacción acelera la generación de los radicales HO· con un efecto casi siempre muy positivo en la ε_{MON} hasta llegar a una concentración óptima, después de este punto de operación un exceso de catalizador promueve la reacción de consumo del HO· para formar ion hidroxilo (OH^-) o en el ciclo catalítico también puede consumir los radicales HO_2·, produciendo O_2H^+

[161], estas dos últimas especies no tienen un buen potencial de oxidación para lograr eliminar la MON, por ello la eficiencia del proceso decae.

Las Figuras 4-8a y b muestran que existen un punto de operación del RLF donde el H_2O_2 y la concentración de catalizador maximizan la presencia de los radicales HO· para que estos ataquen la estructura de la MON logrando mineralizarla y no en la dirección del cíclico catalítico que consume el H_2O_2, este punto sería el más conveniente para la operación del reactor de lecho fluidizado. Para encontrar este punto se aplicó la optimización multirespuesta mediante la función deseabilidad.

- **Condiciones óptimas de operación para la remoción de MON en el reactor de lecho fluidizado de régimen continuo**

Para realizar la optimización multirespuesta se construyeron modelos lineales de segundo orden para cada respuesta. En la Ecuación 4.4 y 4.5 se indican los modelos estadísticos.

$$\varepsilon_{MON} = -110,8 + 15,157[Al/Fe-PILC] + 60,95[H_2O_2] \\ -0,8725[Al/Fe-PILC]^2 - 10,7029[H_2O_2]^2 \quad (4.4)$$

$$\varepsilon_{H_2O_2} = -65,9832 + 14,04[Al/Fe-PILC] - 0,7081[H_2O_2] \\ -0,7494[Al/Fe-PILC]^2 + 0.4409[H_2O_2][Al/Fe-PILC] - 0,8,18[H_2O_2]^2 \quad (4.5)$$

Los coeficientes (R^2) para cada modelo de ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ son de 61,2 y 69,6 % respectivamente, lo cual indica que en el caso del modelo de ε_{MON}, este logra explicar los datos experimentales en al menos un 61 %; de igual manera teniendo en cuenta que el p-valor de la prueba de falta de ajuste fue 0,62 para el modelo $\varepsilon_{H_2O_2}$ y 0,74 para el modelo ε_{MON} se comprueba que los modelos seleccionados fueron adecuados para los datos observados. Con los modelos desarrollados se realizó la optimización de múltiple respuesta mediante la función deseabilidad, la cual incorpora las dos respuestas antes mencionadas para obtener las mejores condiciones con las que se cumpla: a) el peróxido de hidrógeno sea consumido para eliminar la MON y no en reacciones competitivas que lo

desperdician b) condiciones de concentración de catalizador Al/Fe-PILC en reactor de lecho fluidizado que maximicen la mineralización de MON.

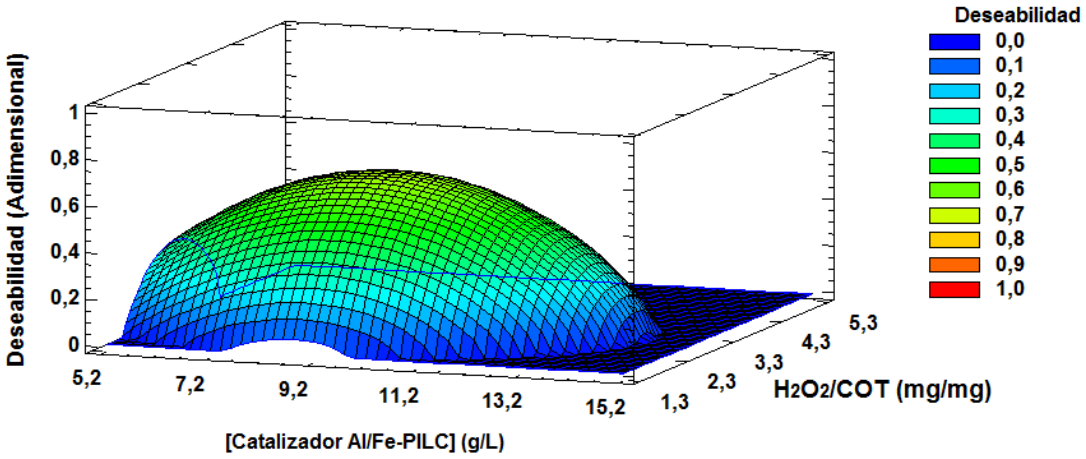

Figura 4-9: Superficie optimizada de múltiple respuesta en la mineralización de MON sobre el reactor de lecho fluidizado (función deseabilidad maximizada en ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$) para la mineralización de MON en reactor de lecho fluidizado mediante PCFH con catalizador Al/Fe-PILC.

En la Tabla 4-2 se encuentran las condiciones en los factores experimentales, dosis de peróxido de hidrógeno y concentración de catalizador Al/Fe-PILC, que maximizan las respuestas ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ por separado; pero en virtud de cumplir con las dos restricciones antes mencionadas es necesario una optimización mútiple respuesta, por ello los modelos de las ecuaciones 4.4 y 4.5 se incorporaron en la función deseabilidad dando igual ponderación a cada respuesta. La Figura 4-9 muestra que el valor óptimo general llegó a 0,66, lo cual significa que al combinarlas se alcanzó un 66 % de conformidad con la meta deseada bajo los siguientes valores de los factores experimentales: concentración de catalizador de 9,22 g/dm^3 y dosis de peróxido de 2,8 mg de H_2O_2/mg de COT, estas condiciones de operación corresponden a la combinación más eficiente en los niveles de los factores que conducen a una respuesta única combinada de máximo rendimiento de mineralización o mineralización de MON junto al mayor aprovechamiento del H_2O_2 hacia la mineralización, en estas condiciones el modelo predice que la ε_{MON} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ alcanzadas deben ser del 41,5 y 60, 2 % respectivamente.

En este punto de operación el reactor de lecho fluidizado puede minimizar el efecto de barrido que consumen el H_2O_2 y los radicales $HO^{\cdot}$ formados en el ciclo catalítico.

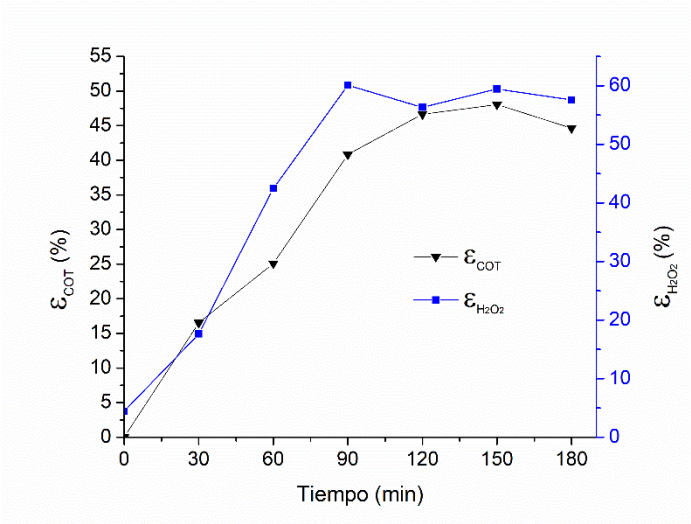

Figura 4-10: Eliminación de MON en condiciones óptimas del reactor de lecho fluidizado en régimen continuo para las respuestas ε_{COT} y $\varepsilon_{H_2O_2}$ T_0 = 21 ; presión atmosférica = 76 kPa; pH = 7,0; Q_{MON} = 96,0 cm^3/min; $[COT]_0$ = 10,5 mg COT/dm^3; $[H_2O_2]_0$ = 1411 mg/dm^3; Q_{H2O2} = 2,0 cm^3/min

Con las condiciones sugeridas por la optimización estadística se llevó a cabo un experimento adicional con las siguientes condiciones: T = 21 °C, pH = 7,0 y $[COT]_0$ = 10,5 mg/ dm^3. Como se muestra en la Figura 4-10, la eliminación de COT fue del 46,2%, junto con un 57,6 % de eficiencia de reacción del H_2O_2 (mediciones promedio a 120, 150 y 180 minutos de operación de cada respuesta). Los resultados demuestran que la eliminación de MON mediante el proceso PCFH sobre un RFL con catalizador Al/Fe-PILC es altamente significativa si se tiene en cuenta las condiciones de pH neutro y temperatura ambiente son muy suaves y cercanas a aguas superficiales susceptibles de ser tratadas mediante este proceso y su respectiva formación de subproductos [68]. Si se compara este resultado con los mostrados en la Tabla 1-4 las eficiencias logradas en este trabajo son muy superiores a las conseguidas por otros estudios en cuanto a la mineralización de MON mediante PCFH y comparados con las eficiencias logradas con fotocatálisis se puede afirmar que se tienen resultados bastante cercanos, por ejemplo, Uyguner-Demirel *et al.* 2013 [84] logró conseguir un 80 % de mineralización con agua sintética de ácidos húmicos

con un tiempo de reacción de 60 minutos en régimen batch; así mismo, Liu *et al.* [85] reporto un 83 % de mineralización con un tiempo de reacción de 120 minutos aplicado a una agua superficial del Reservorio Myponga (Australia). Se debe tener en cuenta que en los procesos fotocatalíticos el costo de operación es mucho mayor porque existe un mayor consumo de energía y los consumibles tienen un alto precio, de hecho según el estudio de Krishnan *et al.* 2017 [162] donde se compara varios procesos de oxidación avanzada para la mineralización de compuestos recalcitrantes menciona que este proceso puede ser el más costoso a una gran escala.

4.2 Conclusiones

La aplicación de la peroxidación catalítica en fase húmeda en reactor de lecho fluidizado de flujo continuo utilizando un catalizador Al/Fe-PILC para la mineralización de un patrón sintético de MON fue optimizado mediante herramientas estadísticas de diseño experimental y metodología de superficie multirespuesta con condiciones bastante similares a agua superficial en términos de pH, temperatura y concentración de MON. La máxima eliminación de COT lograda fue del 46,2 %, junto con un 57,6 % de eficiencia de reacción del H_2O_2 con un tiempo de residencia de 89,4 minutos a presión atmosférica, temperatura ambiente (21 ° C) y pH neutro y un consumo de aire de 15 dm^3/min que logra mantener el catalizador disperso y mezclado en la dirección axial del reactor; además, en este caudal no se tiene una alta fracción volumétrica y se previene el fenómeno de coalescencia que afecta negativamente el proceso. Las eficiencias logradas son comparables con las de procesos fotocatalíticos en batch, con la gran ventaja de tener menores costos de operación.

5. Determinación del reactor más eficiente para la implementación de tecnología PCFH

La selección de una ruta del proceso o la definición de un equipo es una decisión estratégica y clave en las primeras etapas de diseño o escalamiento de un proceso, en ella se debe considerar la seguridad del proceso, las facilidades de operación, los factores económicos y con ello se procede a concluir de la viabilidad para su ejecución y puesta en marcha.

5.1 Criterios de calificación para la selección del mejor reactor en la aplicación de la tecnología PCFH en la producción de agua potable.

Cuando se selecciona una ruta química para la producción de un producto se tienen en cuenta además de los factores económicos, los índices sanitarios, ambientales y de seguridad [163]. Pero en el caso de este estudio dado que el proceso es el mismo para los tres reactores, solo se debe considerar los factores económicos y técnicos. En los factores económicos se encuentra el costo de operación que corresponde al consumo de reactivos en este caso del peróxido de hidrógeno y el consumo energético (kWh) de cada reactor que fue calculado a escala de laboratorio según los requerimientos eléctricos de los accesorios para su funcionamiento como bombas peristálticas y compresor. Con el consumo de potencia y el precio del kWh se obtiene el valor por consumo energético de cada reactor. El otro factor es el costo de instalación que tiene en cuenta el costo de cada reactor, catalizador y los accesorios como bombas, sopladores o motores de agitación. Por tanto, con los resultados de la optimización de las condiciones de operación de los reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y slurry en el que se logró encontrar los mejores puntos de operación para tener una alta eficiencia de mineralización de MON junto a una alta eficiencia de reacción de H_2O_2, resumidas en las Tablas 5-1, 5-2 y 5-3, se pretende

determinar el tipo de reactor más eficiente para la implementación de la tecnología PCFH en procesos de tratamiento de agua específicamente en la producción de agua potable, teniendo en cuenta menores costos de operación, facilidad de operación y altas eficiencias de eliminación de MON. De esta manera, para para la determinación del mejor reactor se definieron los siguientes criterios de decisión y comparación:

- Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados.
- Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados ($)
- Efectividad del consumo del H_2O_2
- Tiempo de residencia (min)
- H_2O_2 no reaccionado (mg)
- Eficiencia de consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido)
- Costos energéticos de operación ($)
- Costos de instalación ($)
- % de hierro lixiviado (%)
- Resistencia a la atrición (%)

Tabla 5-1: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor Slurry en régimen continuo y consumo energético para purificación de 1,0 dm^3

Concentración de catalizador Al/Fe-PILC (g/dm^3)	6,6
Relación mg H_2O_2/mg COT	2,12
Caudal de MON (cm^3/min)	8,0
Caudal de H_2O_2 (cm^3/min)	0,5
Caudal total (H_2O_2+ MON) (cm^3/min)	8,5
Volumen de reactor (dm^3)	1,3
Tiempo de residencia con trazadores (min)	145,3
Máxima eficiencia mineralización MON (%)	37,2

Tabla 5-1: (Continuación)

Máxima eficiencia de consumo H_2O_2 (%)	60,3
Caudal de aire (dm^3/min)	0,978
Cantidad de catalizador Al/Fe-PILC utilizada (g)	8,58
Consumo energéticos de operación ($)	208,1

Tabla 5-2: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor de lecho fijo en régimen continuo

Altura de cama de catalizador Al/Fe-PILC conformado (cm)	21,8
Relación mg H_2O_2/mg COT	5,9
Caudal de MON (cm^3/min)	8,0
Caudal de H_2O_2 (cm^3/min)	1,0
Caudal total (cm^3/min)	9,0
Volumen de reactor (cm^3)	76,2
Diámetro del reactor (cm)	2,1
Altura de la cama del reactor (cm)	22
Velocidad transversal (cm/min)	2,60
Volumen del reactor (cm^3)	0,0762
Tiempo de residencia ideal (min)	8,47
Tiempo de residencia con trazadores (min)	9,05
Eficiencia alcanzada de eliminación de MON %	23,7
Eficiencia de reacción de H_2O_2 %	43,7
Caudal de aire (dm^3/min)	0,218
Cantidad de catalizador utilizada (g)	74,54
Consumo energéticos de operación ($)	107

▪

Tabla 5-3: Mejores condiciones de operación para la mineralización de MON del reactor de lecho fluidizado en régimen continuo

Concentración de catalizador Al/Fe-PILC (g/dm^3)	9,22
Relación mg H_2O_2/mg COT	2,4
Caudal de MON (cm^3/min)	96

Tabla 5-3: (Continuación)

Caudal de H_2O_2 (cm^3/min)	2
Caudal total (cm^3/min)	98
Volumen de reactor (dm^3)	10,1
Volumen del reactor (Cm^3)	10100
Tiempo de residencia ideal (min)	103,1
Tiempo de residencia con trazadores (min)	89,7
Eficiencia alcanzada de eliminación de MON %	46,2
Eficiencia de reacción de H_2O_2 %	57,6
Cantidad de catalizador utilizada (g)	93,12
Caudal de aire (dm^3/min)	15,2
Consumo energéticos de operación ($)	127

Cada de los anteriores criterios fueron calculados mediante las siguientes expresiones:
El Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados fue calculado mediante la Ecuación 5.1

$$Costo_{H_2O_2} = \frac{R * \frac{Precio\ del\ H_2O_2\ (\$)}{1{,}0\ mg\ H_2O_2}}{\varepsilon_{MON}} \qquad (5.1)$$

Donde:

R: Relación de mg de $H_2O_2/mg\ MON$ de cada reactor

ε_{MON}: Eficiencia de eliminación de MON de cada reactor normalizada

El Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados mediante la Ecuación 5.2. El precio del catalizador con reactivos grado analítico se encuentra en la Tabla 2-4.

$$Costo_{cat} = \frac{[Cat.] * \frac{precio\ del\ catalizador\ (\$)}{1\ g\ de\ cat.}}{C_{MON} * \varepsilon_{MON}} \qquad (5.2)$$

Donde:

$[Cat.]$: Concentración de catalizador en el reactor (g/dm^3)

ε_{MON}: Eficiencia de eliminación de MON de cada reactor normalizada
C_{MON}: Concentración de MON en la entrada de cada reactor

La Eficacia del consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido) por medio de la Ecuación 5.3, este criterio define indirectamente cantidad del agente oxidante que se consume en mineralizar la materia y no en reacciones competitivas.

$$E_{consumo\ H_2O_2} = \frac{\varepsilon_{MON}}{R * \varepsilon_{H_2O_2}} \quad (5.3)$$

Donde:
$[Cat.]$: Concentración de catalizador en el reactor (g/dm^3)
ε_{MON}: Eficiencia de eliminación de MON de cada reactor normalizada
C_{MON}: Concentración de MON en la entrada de cada reactor

Tabla 5-4: Precios unitarios de los consumibles para el proceso PCFH en COP

Precio de catalizador Al/Fe-PILC pilarizado (kg)	$ 1.371.509
Precio de catalizador Al/Fe-PILC pilarizado (g)	$ 1.372
Precio de catalizador Al/Fe-PILC conformado (kg)	$ 964.873,00
Precio de catalizador Al/Fe-PILC conformado (g)	$ 964,87
Precio de H_2O_2 (kg) (pureza 50%)	$ 2858
Precio de mg H_2O_2	$ 5,72
precio KW/h	$ 626

Cada reactor tiene equipos necesarios para su funcionamiento como son las bombas hidráulicas para alimentar la corriente de MON y H_2O_2, aireadores y un agitador mecánico en el caso del reactor slurry. Cada uno de ellos tiene una potencia asociada que generalmente está dada en kW o Hp y la sumatoria corresponde a la potencia total consumida por cada reactor, el consumo energético será proporcional al tiempo de residencia de cada reactor, así este criterio se puede calcular con la Ecuación 5.4

$$C_{Energetico} = \sum P_t * t_r * Precio\ (kWh) \quad (5.4)$$

Donde:
$Precio$: Precio del kWh, tarifa Comercial-industrial el valor es de 625,65 COP.

t_r: Tiempo de residencia de cada reactor (min)

$\sum P_t$: potencia consumida por cada equipo asociado a cada reactor.

Para determinar el porcentaje de hierro lixiviado se debe conocer la carga de catalizador en el reactor, el porcentaje de hierro incorporado y la concentración de hierro lixiviado en la corriente de salida, la cual corresponde al promedio del hierro que se lixivio en las 16 corridas experimentales de cada reactor.

$$\%\ de\ Fe_{lixiviado} = \frac{\frac{[Fe]_{lixiviado}}{[Cat]*(\%\ Fe)_{incorporado}}*100}{16} \qquad (5.5)$$

Donde:

$[Cat]$: Concentración de catalizador en el reactor (g/dm^3)

$(\%\ Fe)_{incorporado}$: Porcentaje de hierro activo incorporado en el reactor.

$[Fe]_{lixiviado}$: Concentración promedio de hierro lixiviado en las 16 corridas experimentales de cada reactor

El índice de resistencia a la atrición del catalizador se evaluó para cada reactor, para esto se pesó la cantidad inicial de catalizador que tenía un tamaño de partícula definido, en el caso del reactor slurry y lecho fluidizado 0,30 mm y para el lecho fijo los extruidos de diámetro 3 mm y altura 6 mmm. Los tres ensayos se corrieron a las condiciones óptimas de cada reactor. El catalizador fue separado, secado y tamizado, el catalizador que fue retenido en malla 50 se pesó nuevamente y se reportó como masa final del catalizador. El cálculo de este índice obtiene mediante la Ecuación (5.6)

$$I_{ra} = \frac{(Mi - Mf)}{Mi} \qquad (5.6)$$

Donde:

Mi=masa inicial de catalizador con tamaño inicial de partícula.

Mi= masa final de catalizador que se retuvo en malla 50 después de un ensayo en cada tipo de reactor.

Para determinar los costos de instalación se debe conocer el volumen de cada reactor. El volumen está asociado directamente con el caudal de operación y el tiempo de residencia. Por tanto, para realizar una aproximación de ingeniería básica se tomó el tiempo de residencia de cada reactor que fue medido mediante trazadores y un caudal de 0,5 L/s, y luego se utilizó la Ecuación 5.7, utilizada para costear reactores [164,165], la cual hace una estimación gruesa que se basa en costos de equipos similares sin requerir una información de ingeniería de detalle.

$$C = K[V]^n \tag{5.7}$$

Donde:

K: Constante de costos (175,4)

n: Exponencial de costos (0,83)

V: Volumen de reactor (galones)

C: Costo en USD

El criterio de mg de H_2O_2 en la corriente de salida es importante, porque esta concentración debe ser lo menor posible si el agua se suministra para consumo humano. Para lograr descomponer el H_2O_2 existen dos métodos mediante luz UV [166] u oxido de manganeso [167], altas concentraciones del agente oxidante a la salida del reactor representan mayores costos por la construcción de una unidad más robusta que logre disminuir la concentración por debajo del límite de toxicidad. .

Con las ecuaciones 5.1 a 5.7 y la información de las Tablas 5-1 a 5-3 se hallaron los valores de los 10 criterios de comparación y decisión, que se resumen en la Tabla 5-5.

Para realizar una comparación mucho más efectiva, la metodología de Srinivasan *et al.* [163] sugiere que los valores sean convertidos en parámetros que logren incorporarse en un índice de manera que la diferencia entre los valores de cada criterio sea más evidente. Para la normalización se utilizó la Ecuación 5.8. Este procedimiento se realizó con cada uno de los criterios de decisión. La matriz de normalización se muestra en la Tabla 5-6

$$N_{CiRj} = \frac{VR_{ci}}{MVR_i} \tag{5.8}$$

Donde:

N_{CiRj}=Normalización del criterio i del reactor j

VR_{ci}: Valor del criterio i.

MVR: Menor valor del criterio i.

Tabla 5-5: Resumen de los valores de los criterios para la selección del mejor reactor.

No	**Criterios**	**Reactor slurry**	**Reactor de lecho fijo**	**Reactor de lecho fluidizado**
1	Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados ($)	$32,58	$ 142,3	$29,7
2	Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados ($)	$2.433	$30.348,63	$2.737
3	Eficiencia de eliminación de COT (%)	37,2	23,7	46,2
4	Tiempo de residencia (min)	145,3	9,1	89,7
5	H_2O_2 no reaccionado (mg)	8,692	49,7356	11,916
6	Eficiencia de consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido)	0,297	0,255	0,3823
7	Costos energéticos de operación ($)	$208	$40	$98
8	Costos de instalación ($)	$136.535.065	$17.605.088	$75.505.099
9	% de hierro lixiviado (%)	0,192	0,0502	0,0234
10	Resistencia a la atrición (%)	2,73	2,07	2,15

Tabla 5-6: Normalización de cada uno de los criterios

No	Criterios	Reactor slurry	Reactor de lecho fijo	Reactor de lecho fluidizado
1	Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados	1,10	4,79	1,00
2	Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados (COP)	1,00	12,47	1,12
3	Eficiencia de eliminación de COT (%)	1,57	1,00	1,95
4	Tiempo de residencia (min)	16,05	1,00	9,91
5	mg de H_2O_2 no reaccionado	1,00	5,72	1,37
6	Eficiencia de consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido)	1,16	1,00	1,49
7	Costos energéticos de operación ($)	5,13	1,00	2,42
8	Costos de instalación ($)	7,76	1,00	4,29
9	% de hierro lixiviado (%)	8,21	2,14	1,00
10	Resistencia a la atrición (%)	1,32	1,00	1,04

Luego de tener normalizados cada uno de los criterios se aplicó el siguiente método de calificación, para dar puntaje a cada uno de los criterios evaluados los tres reactores. Cuando un valor alto del criterio perjudica al proceso, entonces la calificación se hace mediante la Ecuación 5.9.

$$P_{CiRj} = \frac{100}{N_{CiRj}} \quad (5.9)$$

Donde:

P_{CiRj}: Representa los puntos a favor del criterio i del reactor j

N_{CiRj}: Normalización del criterio i del reactor j

Cuando un valor alto del criterio beneficia al proceso, entonces la calificación se hace mediante la Ecuación 5.10

$$P_{CiRj} = \frac{N_{CiRj}}{MN_{CiRj}} * 100 \quad (5.10)$$

Donde:

P_{CiRj}: representa los puntos a favor del criterio i del reactor j

MN_{CiRj}: Mayor valor del criterio i normalizado del reactor j

N_{CiRj}: Normalización del criterio i del reactor j

Con la aplicación de las ecuaciones 5.9 y 5.10 se obtuvo la matriz de calificación que se indica en la Tabla 5-7.

Tabla 5-7: Matriz de calificación de cada criterio

No	CRITERIOS	REACTOR SLURRY	REACTOR DE LECHO FIJO	REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO
1	Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados	91,2	20,9	100,0
2	Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados (COP)	100,0	8,0	88,9
3	Eficiencia de eliminación de COT (%)	80,5	51,3	100,0
4	Tiempo de residencia (min)	6,2	100,0	10,1
5	mg de H_2O_2 no reaccionado	100,0	17,5	72,9
6	Eficiencia de consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido)	77,8	66,9	100,0
7	Costos energéticos de operación ($)	19,5	100,0	41,3
8	Costos de instalación ($)	12,9	100,0	23,3
9	% de hierro lixiviado (%)	12,2	46,7	100,0
10	Resistencia a la atrición (%)	75,8	100,0	96,3

Para determinar el mejor reactor que favorece la aplicación de la tecnología PCFH en el tratamiento de aguas, se debe determinar cual criterio tiene mayor importancia sobre los otros, para asignarle un mayor puntaje. Para esto se utilizó la Ecuación 5.10

$$PT_{Rj} = \sum_{i=1}^{10} P_{CiRj} * \frac{f_i}{100} \quad (5.10)$$

Donde:

f_i: Factor de ponderación del criterio i

PT_{Rj}: Puntación total del reactor j

Tal como indica la Ecuación 5.10 la puntuación total depende del factor de ponderación que se de a cada criterio, algunos de ellos son más relevantes a la hora de escalar este proceso, por ello el costo de consumo de peróxido de hidrógeno y de catalizador fueron los de mayor factor de ponderación. Así, se definió lo siguiente: primer criterio 25 %, segundo 20 %, tercero 15 %, cuarto 5 %, quinto 5 %, sexto 10 % y del séptimo al décimo cada uno del 5 %.

Tabla 5-8: Matriz de decisión para la definición del mejor reactor para la aplicación de la tecnología PCFH en la mineralización de MON

No	Criterios	Reactor slurry	Reactor de lecho fijo	Reactor de lecho fluidizado
1	Costo de peróxido de hidrógeno equivalente por unidad de volumen de agua y mg de COT mineralizados	22,79	5,22	25,00
2	Costo de catalizador equivalente por unidad de volumen de agua tratada y mg de COT mineralizados (COP)	20,00	1,60	17,78
3	Eficiencia de eliminación de COT (%)	12,08	7,69	15,00
4	Tiempo de residencia (min)	0,31	5,00	0,50
5	mg de H_2O_2 no reaccionado	5,00	0,87	3,65

Tabla 5-8: (Continuación)

No	Criterios	Reactor slurry	Reactor de lecho fijo	Reactor de lecho fluidizado
6	Eficiencia de consumo de H_2O_2 (mg COT mineralizado/mg H_2O_2 consumido)	7,78	6,69	10,00
7	Costos energéticos de operación ($)	0,97	5,00	2,07
8	Costos de instalación ($)	0,64	5,00	1,17
9	% de hierro lixiviado (%)	0,61	2,33	5,00
10	Resistencia a la atrición (%)	3,79	5,00	4,81
	Calificación total/100	73,9	44,4	84,9

Se puede afirmar con certeza que la metodología aplicada ha logrado poner en valores numéricos cada uno de los criterios y que en ella se encuentra inmersa las ventajas y desventajas de cada reactor. Por ejemplo, el reactor de lecho fijo a pesar de lograr buenas remociones en bajos tiempos de residencia, los costos de operación entre los que se encuentra la cantidad de catalizador y peróxido de hidrógeno indican que este reactor puede hacer que un volumen de agua tratada sea bastante costoso comparado con los otros dos reactores. El reactor slurry tiene costos energéticos de operación mucho mayores, provocado por el consumo del motor de agitación; sin embargo, sus diferencias no son tan drásticas en comparación con el reactor de lecho fluidizado donde es necesario instalar un motor de alta potencia para suministrar el aire que permite la fluidización. A demás, teniendo en cuenta que las respuestas fueron optimizadas en cada reactor se observa que las eficiencias de mineralización de MON y de reacción del H_2O_2 son más favorables en el reactor de lecho fluidizado.

La matriz de decisión (Tabla 5-8) contiene cada uno de los criterios ponderados. Según los resultados el reactor de lecho fluidizado obtuvo una puntuación de 84,9 % frente al reactor slurry de 73,9 % y el reactor de lecho fijo 44,4 %. Por tanto, el mejor reactor para la aplicación de la tecnología PCFH en la mineralización de MON es el reactor de lecho fluidizado el cual puede ser operado con catalizador de tamaño de partícula de 0,3 mm y bajo consumo de peróxido de hidrógeno (2,8 mg H_2O_2/mg COT).

5.2 Conclusiones

La optimización de cada reactor ayudó a determinar las eficiencias de mineralización de MON y del aprovechamiento del H_2O_2 que corresponde al único consumible del proceso PCFH con los respectivos tiempos de residencia. Sin embargo, la decisión de cuál es el reactor más apropiado para llevarlo a una etapa de escalamiento no solo enmarca las eficiencias antes mencionadas sino también los costos de instalación y de operación. Con la metodología propuesta en este capítulo se tuvieron en cuenta dichas variables dispuestas en 10 criterios; para cada criterio se encontró el valor técnico o económico en cada reactor y mediante una matriz de decisión se obtuvo que el mejor reactor para la aplicación de la tecnología PCFH en la producción de agua potable es el reactor de lecho fluidizado, que obtuvo una puntuación de 84,9 sobre 100 frente al reactor slurry (73,9) y el reactor de lecho fijo (44,4).

6. Conclusiones y recomendaciones Generales

6.1 Conclusiones

La optimización estadística multi-respuesta en la cual se definieron dos metas: máxima eficiencia de mineralización de MON (como COT) y máximo aprovechamiento del peróxido de hidrógeno (valorado con su fracción reaccionada), permitió establecer las mejores condiciones de operación de las variables controlables del proceso que son: dosis de alimentación de peróxido de hidrógeno y concentración o carga de catalizador en cada tipo de reactor. Así, en el reactor slurry se logró una ε_{COT} = 37 % y $\varepsilon_{H_2O_2}$= 60 % utilizando una concentración de catalizador [Al/Fe-PILC] = 6,61 g/dm^3 y dosis de 2,16 mg H_2O_2/mg COT; entretanto, en el reactor de lecho fijo se obtuvo una ε_{COT} = 24,3 % y $\varepsilon_{H_2O_2}$de 51,2 % con una altura de cama de catalizador de 21,8 cm y dosis de 5,9 mg de H_2O_2/mg COT. Finalmente, el reactor de lecho fluidizado consiguió una ε_{COT} = 46,2 % y $\varepsilon_{H_2O_2}$ de 57,6 % bajo una concentración catalizador de 9,22 g/dm^3 y dosis de peróxido de 2,8 mg de H_2O_2/mg de COT, todos ellos a presión atmosférica (75 kPa), temperatura ambiente y pH circumneutro, típico de las fuentes de abastecimiento empleadas en la producción de agua potable. Los anteriores resultados demostraron que las eficiencias logradas en este trabajo son muy superiores a las conseguidas por otros estudios en cuanto a la mineralización de MON en reactores de flujo continuo. Por tanto, la aplicación del sistema catalítico tipo Fenton-heterogéneo PCFH en la producción de agua potable constituye una opción muy promisoria en el propósito de mineralizar la MON, con la subsecuente disminución en el potencial de formación de subproductos de desinfección.

Por su parte, el catalizador Al/Fe-PILC demostró alta estabilidad química frente a la lixiviación del hierro activo, con concentraciones en el efluente de reacción siempre por debajo de 0,3 mg/dm^3, independiente del tipo de reactor de flujo continuo evaluado, y que

se atribuyó a hierro extra-estructural, no incorporado en pilares mixtos Al/Fe toda vez que las eficiencias con el catalizador reusado no disminuyeron.

Con base en las condiciones óptimas de operación de los reactores slurry, lecho fijo y fluidizado bajo flujo continuo se realizó un análisis técnico-económico para determinar el reactor más apropiado en la aplicación de la tecnología PCFH para remoción de MON durante el tratamiento de aguas para producir agua de consumo. Mediante la metodología propuesta, que incluyó la definición de diez criterios de decisión, se obtuvo que el reactor de lecho fluidizado es el más apropiado en términos de eficiencia de mineralización de MON, aprovechamiento de H_2O_2 y costos de operación e instalación, ya que obtuvo una puntuación de 84,9 frente a los reactores slurry (73,9) y de lecho fijo (44,4) en todos los casos sobre 100, lo cual lo hace el más promisorio para una posterior etapa de escalamiento.

6.2 Recomendaciones

Entre uno de los problemas más drásticos en la operación de los reactores en régimen continuo en medio trifásico con catalizadores sólidos se encuentra el desgaste mecánico y la pérdida del mismo en la corriente de salida. Por ello, la producción de catalizadores en la tecnología PCFH debe tener en cuenta un tamaño de partícula que minimice las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula, pero con un diámetro mínimo adecuado para lograrlo sedimentar y separar en un proceso en continuo.

En el reactor de lecho fluidizado la fluidización el catalizador lo proporciona el caudal de aire, por ello en perspectiva de un escalamiento de la tecnología PCFH el consumo de aire debe ser una variable optimizada. La optimización puede realizarse comparando el grado de mezcla del catalizador en todo el volumen del reactor variando la relación diámetro deflector interior/diámetro del reactor.

Para lograr implementar un reactor de lecho fluidizado a mayor escala en la remoción de MON y que este operé bajo características variables del agua de entrada, es necesario la implementación de un sistema de control que dosifique el H_2O_2 según la concentración del

contaminante en el afluente. Para adaptación del sistema de control se debe adaptar un modelo matemático simplificado que describa muy bien la fenomenología del proceso.

Bibliografía

[1] J. Chen, B. Gu, E.J. LeBoeuf, H. Pan, S. Dai, Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, Chemosphere. 48 (2002) 59–68.

[2] N. Hudson, A. Baker, D. Reynolds, Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review, River Res. Appl. 23 (2007) 631–649.

[3] D. Ghernaout, The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review, J. King Saud Univ. - Sci. 26 (2014) 169–180.

[4] C.W.K. Chow, R. Fabris, M. Drikas, A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes, J. Water Supply Res. Technol. - Aqua. 53 (2004) 85–92.

[5] J.H. Ramírez, L.A. Galeano, Natural Organic Matter Removal by Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO), in: Springer (Ed.), Appl. Adv. Oxid. Process. Drink. Water Treat., Springer, Berlin, Heidelberg, 2017: pp. 69–98.

[6] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, Adv. Colloid Interface Sci. 159 (2010) 189–197.

[7] R. Sadiq, M.J. Rodriguez, Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review, Sci. Total Environ. 321 (2004) 21–46.

[8] A. Matilainen, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, Chemosphere. 80 (2010) 351–365.

[9] V.Y.D.T. Ministerio De La Protección Social Ministerio De Ambiente, Resolución No 2115 del 2007, 2007.

[10] M. Sillanpää, M.C. Ncibi, A. Matilainen, Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive

review, J. Environ. Manage. 208 (2018) 56–76.

[11] H. Allemane, B. Delouane, H. Paillard, B. Legube, Comparative Efficiency Of Three Systems (O_3 , O_3 /H_2O_2 , and O_3 /TiO_2) For The Oxidation Of Natural Organic Matter In Water, Ozone Sci. Eng. 15 (1993) 419–432.

[12] H.-C. Lin, G.-S. Wang, Effects of UV/H2O2 on MON fractionation and corresponding DBPs formation, Desalination. 270 (2011) 221–226.

[13] G. Zhao, X. Lu, Y. Zhou, Q. Gu, Simultaneous humic acid removal and bromate control by O3 and UV/O3 processes, Chem. Eng. J. 232 (2013) 74–80.

[14] C.A. Murray, S.A. Parsons, Removal of MON from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, Chemosphere. 54 (2004) 1017–1023.

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

[16] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, Appl. Catal. B Environ. 99 (2010) 1–26.

[17] S. Queirós, V. Morais, C.S.D. Rodrigues, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor, Sep. Purif. Technol. 141 (2015) 235–245.

[18] J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma, Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review, RSC Adv. 8 (2018) 5197–5211.

[19] L.A. Galeano, M.Á. Vicente, A. Gil, Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn), Catal. Rev. 56 (2014) 239–287.

[20] A.-M. García, R.A. Torres-Palma, L.A. Galeano, M.Á. Vicente, A. Gil, Separation and Characterization of MON Intermediates Along AOP Oxidation, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 2017: pp. 1–34.

[21] 815-R-99-015 EPA, Microbial and Disinfection Byproduct Rules Simultaneous Compliance Guide Manual, 1999.

[22] EPA-Ireland, Water Treatment Manual : Disinfection, Wexford, Ireland, 2013.

[23] H. Liu, R. Liu, C. Tian, H. Jiang, X. Liu, R. Zhang, J. Qu, Removal of natural organic matter for controlling disinfection by-products formation by enhanced

coagulation: A case study, Sep. Purif. Technol. 84 (2012) 41–45.

[24] J.G. Jacangelo, J. DeMarco, D.M. Owen, S.J. Randtke, Selected processes for removing MON: An overview, J. / Am. Water Work. Assoc. 87 (1995) 64–77.

[25] A. Elfström Broo, B. Berghult, T. Hedberg, Drinking water distribution — The effect of natural organic matter (MON) on the corrosion of iron and copper, Water Sci. Technol. 40 (1999) 17–24.

[26] R.M. Clark, B.. Boutin, Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water, in: Disinfect. By-Product Control Through Biol. Filtr., USEPA, 2002.

[27] G. Budd, A.F. Hess, H. Shorney-Darby, J.J. Neemann, C.M. Spencer, J.D. Bellamy, P.H. Hargette, Coagulation Applications for New Treatment Goals, J. Am. Water Works Assoc. 96 (2004) 102–113.

[28] K. Bell-Ajy, M. Abbaszadegan, E. Ibrahim, D. Verges, M. LeChevallier, Bell-Ajy, M. Abbaszadegan, E. Ibrahim, D. Verges, M. LeChevallier, Conventional and Optimized Coagulation for MON Removal (PDF), J. Am. Water Works Assoc. 92 (2000) 44–58.

[29] J.K. Edzwald, J.E. Tobiason, Enhanced coagulation: US requirements and a broader view, Water Sci. Technol. 40 (1999) 63–70.

[30] P. Jarvis, B. Jefferson, S.A. Parsons, Characterising natural organic matter flocs, Water Sci. Technol. Water Supply. 4 (2004).

[31] J.L. Weishaar, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper, Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, Environ. Sci. Technol. Sci. Technol. 2003, 37 (2003) 4702–4708.

[32] J.. Arboleda Valencia, Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua, CEPIS (Centro Panamericano de Ingenieria Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Lima, Perú, 1972.

[33] B. Eikebrokk, Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters, Water Sci. Technol. 40 (1999) 55–62.

[34] V. Uyak, S. Yavuz, I. Toroz, S. Ozaydin, E.A. Genceli, Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption, Desalination. 216 (2007) 334–344.

[35] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter (MON) and its

constituents from water by adsorption – A review, Chemosphere. 166 (2017) 497–510.

[36] H. Wang, A.A. Keller, F. Li, Natural Organic Matter Removal by Adsorption onto Carbonaceous Nanoparticles and Coagulation, J. Environ. Eng. 136 (2010) 1075–1081..

[37] J. Kim, B. Van der Bruggen, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, Environ. Pollut. 158 (2010) 2335–2349.

[38] N. Ma, X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, H. Zhao, Integration of separation and photocatalysis using an inorganic membrane modified with Si-doped TiO2 for water purification, J. Memb. Sci. 335 (2009) 58–67.

[39] I. Levchuk, J.J. Rueda Márquez, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter (MON) from water by ion exchange – A review, Chemosphere. 192 (2018) 90–104.

[40] B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, Ion exchange for the removal of natural organic matter, React. Funct. Polym. 60 (2004) 171–182.

[41] B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge, Removal of natural organic matter by ion exchange, Water Res. 36 (2002) 5057–5065.

[42] T.H. Boyer, P.C. Singer, A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions, Water Res. 40 (2006) 2865–2876.

[43] J. Reungoat, B.I. Escher, M. Macova, F.X. Argaud, W. Gernjak, J. Keller, Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents, Water Res. 46 (2012) 863–872.

[44] J. Fu, W.-N. Lee, C. Coleman, M. Meyer, J. Carter, K. Nowack, C.-H. Huang, Pilot investigation of two-stage biofiltration for removal of natural organic matter in drinking water treatment, Chemosphere. 166 (2017) 311–322.

[45] O. Gibert, B. Lefèvre, M. Fernández, X. Bernat, M. Paraira, M. Calderer, X. Martínez-Lladó, Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production, Water Res. 47 (2013) 1101–1110.

[46] J.A. Zazo, J. Bedia, C.M. Fierro, G. Pliego, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl3 activation of lignin from black liquors, Catal. Today. 187 (2012) 115–121.

[47] C. Lauderdale, P. Chadik, M.J. Kirisits, J. Brown, Engineered biofiltration:

Enhanced biofilter performance through nutrient and peroxide addition, J. Am. Water Works Assoc. 104 (2012) E298–E309.

[48] N.M. Leys, L. Bastiaens, W. Verstraete, D. Springael, Influence of the carbon/nitrogen/phosphorus ratio on polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by Mycobacterium and Sphingomonas in soil, Appl. Microbiol. Biotechnol. 66 (2005) 726–736.

[49] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335–352.

[50] J. Hoigné, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, Water Sci. Technol. 35 (1997) 1–8.

[51] S.R. Sarathy, M. Mohseni, The Impact of UV/H_2O_2 Advanced Oxidation on Molecular Size Distribution of Chromophoric Natural Organic Matter, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 8315–8320.

[52] C. Liu, X. Tang, J. Kim, G. V. Korshin, Formation of aldehydes and carboxylic acids in ozonated surface water and wastewater: A clear relationship with fluorescence changes, Chemosphere. 125 (2015) 182–190.

[53] J.. Carbajo, A. Rodríguez, R. Rosal, P. Letón, García Calvo E., Uso de Ozono: Ozono, Ozono/H_2O_2, in: Consolider tragua (Ed.), Tecnol. Trat. Aguas Para Su Reutil., Madrid, 2010: pp. 41–59.

[54] J. Agbaba, J.M. Jazić, A. Tubić, M. Watson, S. Maletić, M.K. Isakovski, B. Dalmacija, Oxidation of natural organic matter with processes involving O_3, H_2O_2 and UV light: formation of oxidation and disinfection by-products, RSC Adv. 6 (2016) 86212–86219.

[55] N.M. Peleato, B.S. Sidhu, R.L. Legge, R.C. Andrews, Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy, Chemosphere. 172 (2017) 225–233.

[56] W.T.M. Audenaert, D. Vandierendonck, S.W.H. Van Hulle, I. Nopens, Comparison of ozone and HO induced conversion of effluent organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H2O2 treatment, Water Res. 47 (2013) 2387–2398.

[57] A. Chin, P.R. Bérubé, Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process, Water Res. 39 (2005) 2136–2144.

[58] M.G. Antoniou, H.R. Andersen, Evaluation of pretreatments for inhibiting bromate

formation during ozonation, Environ. Technol. 33 (2012) 1747–1753.

[59] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, Chem. Rev. 109 (2009) 6570–6631.

[60] P. Wardman, L.P. Candeias, Fenton Chemistry: An Introduction, Radiat. Res. 145 (1996) 523.

[61] S. Park, T. Yoon, The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids, Desalination. 208 (2007) 181–191.

[62] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, Water Res. 35 (2001) 2129–2136.

[63] R. Molina, F. Martínez, Y. Segura, J.A. Pariente, Melero M.I., Tratamiento de contaminantes farmaceuticos emergentes mediante procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos, in: Uso Ozono Ozono, Ozono/H_2O_2, Consolider Tragua, 2010: pp. 21–40.

[64] M. Fukushima, K. Tatsumi, S. Nagao‡, Degradation Characteristics of Humic Acid during Photo-Fenton Processes, 35 (2001) 3683–3690.

[65] E. Ortega-Gómez, M.M. Ballesteros Martín, B. Esteban García, J.A. Sánchez Pérez, P. Fernández Ibáñez, Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species, Appl. Catal. B Environ. 148–149 (2014) 484–489.

[66] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.. Gangas, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, Appl. Catal. B Environ. 27 (2000) L225–L230.

[67] K.-H. Kim, S.-K. Ihm, Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 16–34.

[68] J.J. Molnar, J.R. Agbaba, B.D. Dalmacija, S.D. Rončević, S.P. Maletić, M.M. Kragulj, A Study on the Removal of Natural Organic Matter and Disinfection Byproducts Formation Potential from Groundwater Using Fenton's Process, J. Adv. Oxid. Technol. 14 (2011) 54–62.

[69] J. Molnar, J. Agbaba, M. Watson, A. Tubić, M. Kragulj, S. Maletić, B. Dalmacija,

Groundwater treatment using the fenton process: Changes in natural organic matter characteristics and arsenic removal, Int. J. Environ. Res. 9 (2015) 467–474.

[70] Y. Wu, S. Zhou, X. Ye, R. Zhao, D. Chen, Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 379 (2011) 151–156.

[71] C. Trellu, Y. Péchaud, N. Oturan, E. Mousset, D. Huguenot, E.D. van Hullebusch, G. Esposito, M.A. Oturan, Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling, Appl. Catal. B Environ. 194 (2016) 32–41.

[72] A. Moncayo-Lasso, A.-G. Rincon, C. Pulgarin, N. Benitez, Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 229 (2012) 46–52.

[73] H.-J. Jung, J.-S. Hong, J.-K. Suh, A comparison of fenton oxidation and photocatalyst reaction efficiency for humic acid degradation, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 1325–1330..

[74] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 271–281.

[75] H.J. Muñoz, C. Blanco, A. Gil, M.A. Vicente, L.A. Galeano, preparation pillared clays with Al / Fe: Effect of the nature of the starting material, Materials (Basel). 10 (2017) 1364–1382.

[76] L. Xiang, S. Royer, H. Zhang, J.-M. Tatibouët, J. Barrault, S. Valange, Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1175–1184.

[77] X. Zhong, J. Barbier, D. Duprez, H. Zhang, S. Royer, Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction, Appl. Catal. B Environ. 121–122 (2012) 123–134.

[78] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, Appl. Catal. B Environ. 75 (2007)

317–328.

[79] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, Influence of the particle size of activated carbons on their performance as fe supports for developing fenton-like catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 9218–9226.

[80] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, Highly stable Fe/γ-Al2O3 catalyst for catalytic wet peroxide oxidation, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86 (2011) 497–504.

[81] C.S. Uyguner-Demirel, M. Bekbolet, Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation, Chemosphere. 84 (2011) 1009–1031.

[82] N.C. Birben, M.C. Paganini, P. Calza, M. Bekbolet, Photocatalytic degradation of humic acid using a novel photocatalyst: Ce-doped ZnO, Photochem. Photobiol. Sci. 16 (2017) 24–30.

[83] D. Gerrity, B. Mayer, H. Ryu, J. Crittenden, M. Abbaszadegan, A comparison of pilot-scale photocatalysis and enhanced coagulation for disinfection byproduct mitigation, Water Res. 43 (2009) 1597–1610.

[84] C.S. Uyguner-Demirel, C. Birben, M. Bekbolet, Key role of common anions on the photocatalytic degradation profiles of the molecular size fractions of humic acids, Catal. Today. 209 (2013) 122–126.

[85] S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, M. Drikas, R. Amal, Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian surface waters using multiple analytical techniques, Org. Geochem. 41 (2010) 124–129.

[86] W.-Y. Yan, Q. Zhou, X. Chen, Y. Yang, Y. Zhang, X.-J. Huang, Y.-C. Wu, Size-Controlled TiO2 nanocrystals with exposed {001} and {101} facets strongly linking to graphene oxide via p-Phenylenediamine for efficient photocatalytic degradation of fulvic acids, J. Hazard. Mater. 314 (2016) 41–50.

[87] S.I. Patsios, V.C. Sarasidis, A.J. Karabelas, A hybrid photocatalysis–ultrafiltration continuous process for humic acids degradation, Sep. Purif. Technol. 104 (2013) 333–341.

[88] J.H. Ramírez, L.A. Galeano, G. Pinchao, R.A. Bedoya, A. Hidalgo, Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 2429–2441.

[89] S. Lee, J. Oh, Y. Park, Degradation of Phenol with Fenton-like Treatment by Using Heterogeneous Catalyst (Modified Iron Oxide) and Hydrogen Peroxide, Bull. Korean Chem. Soc. 27 (2006) 489–494.

[90] C.M.M. Bougeard, E.H. Goslan, B. Jefferson, S.A. Parsons, Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine, Water Res. 44 (2010) 729–740.

[91] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, Desalination. 269 (2011) 1–16.

[92] J.G. Carriazo, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions, Appl. Catal. A Gen. 317 (2007) 120–128.

[93] M.A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, Chapter 10.5 – Pillared Clays and Clay Mineralshapter 10.5 – Pillared Clays and Clay Minerals, in: Dev. Clay Sci., Elsevier, 2013: pp. 523–557.

[94] A. Olaya, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation, 2009.

[95] H.-J. Fan, T. Chiu, H.-S. Yang, W.-C. Chen, E. Furuya, Removal of humic acids, fulvic acids and non humic substance from landfill leachate, J. Environ. Eng. Manag. 17 (2007) 325–331.

[96] M. Kitis, S.S. Kaplan, Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles, Chemosphere. 68 (2007) 1846–1853. ¿

[97] M. Munoz, P. Domínguez, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO, Appl. Catal. B Environ. 203 (2017) 166–173.

[98] A. Chen, X. Ma, H. Sun, Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, J. Hazard. Mater. 156 (2008) 568–575.

[99] N.S. Mirbagheri, S. Sabbaghi, A natural kaolin/γ-Fe2O3 composite as an efficient nano-adsorbent for removal of phenol from aqueous solutions, Microporous Mesoporous Mater. 259 (2018) 134–141.

[100] A. Santos, P. Yustos, B. Durban, F. Garcia-Ochoa, Catalytic Wet Oxidation of Phenol: Kinetics of the Mineralization Rate, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 2773–2781.

[101] S.A. Messele, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font, Phenol degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe supported over activated carbon, Procedia Eng. 42 (2012) 1373–1377.

[102] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment − novel developments, Catal. Today. 53 (1999) 131–144.

[103] B.M. Esteves, C.S.D. Rodrigues, R.A.R. Boaventura, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor, J. Environ. Manage. 166 (2016) 193–203.

[104] C. di Luca, P. Massa, R. Fenoglio, F.M. Cabello, Improved Fe_2O_3/Al_2O_3 as heterogeneous Fenton catalysts for the oxidation of phenol solutions in a continuous reactor, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 1121–1128.

[105] Y. Yan, S. Jiang, H. Zhang, Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor, Sep. Purif. Technol. 133 (2014) 365–374.

[106] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martínez, M.I. Pariente, Assessment of Fe_2O_3/SiO_2 catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor, Catal. Today. 149 (2010) 334–340.

[107] Y. Yan, X. Wu, H. Zhang, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe_2O_3/MCM-41 in a fixed bed reactor, Sep. Purif. Technol. 171 (2016) 52–61.

[108] H.-J. Muñoz, C. Vallejo, C. Blanco, A. Gil, M.-Á. Vicente, J.-H. Ramírez, L.-A. Galeano, 10 kg scaled-up preparation of Al/Fe-pillared clay CWPO catalysts from concentrated precursors, Green Chem. (2018).

[109] C. Sirtori, IRTORI C., “Evaluación analìtica de procesos de transformación biológica,fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua”. En tesis de doctorado.Departamento de hidrogeología y química analítica. Universidad de Almeria. Almería-España (2010), 2010.

[110] L. Clesceri, L. Greenberg, A. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed, American Public Health Association, Washington, 1998.

[111] O. Levenspiel, J.A. Conesa, Chemical Reaction Engineering, third ed, Limusa Wiley, New York, 1999.

[112] H.S. Fogler, H.S. FLOGER, H.S. Fogler, H.S. FLOGER, Elements of chemical

reaction engineering., Third ed, Prentice Hall, New Jersey, 1999.

[113] S.A. Mousavi, S. Nazari, Applying Response Surface Methodology to Optimize the Fenton Oxidation Process in the Removal of Reactive Red 2, Polish J. Environ. Stud. 26 (2017) 765–772.

[114] R.H. Myers, D.C. Montgomery, G.G. Vining, T.J. Robinson, 5. The Generalized Linear Model, in: Gen. Linear Model With Appl. Eng. Sci., Second ed, John Wiley & Sons, Inc., 2012: pp. 202–271.

[115] F. Kooli, Pillared montmorillontes from unusual antiperspirant aqueous solutions: Characterization and catalytic tests, Microporous Mesoporous Mater. 167 (2013) 228–236.

[116] A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of pillared clays with Al–Fe and Al–Fe–Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction, Appl. Catal. B Environ. 93 (2009) 56–65.

[117] S.T. Khankhasaeva, D. V. Dambueva, E.T. Dashinamzhilova, A. Gil, M.A. Vicente, M.N. Timofeeva, Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates, J. Hazard. Mater. 293 (2015) 21–29.

[118] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, in: Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat., Elsevier, 2018: pp. 49–87.

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

[120] P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, T. Chen, A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay, J. Colloid Interface Sci. 324 (2008) 142–149.

[121] S. Li, S. Li, Residence Time Distribution and Flow Models for Reactors, in: Chem. React. Eng., Elsevier, 2017: pp. 213–263.

[122] J.H. Ramirez, F.M. Duarte, F.G. Martins, C.A. Costa, L.M. Madeira, Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton’s reagent: From batch to continuous reactor operation, Chem. Eng. J. 148 (2009) 394–404.

[123] F. Larachi, I. Iliuta, K. Belkacemi, Catalytic wet air oxidation with a deactivating catalyst analysis of fixed and sparged three-phase reactors, Catal. Today. 64

(2001) 309–320.

[124] F. Tisa, A.A.A. Raman, M.A.W. Wan Daud, Simulation for supporting scale-up of a fluidized bed reactor for advanced water oxidation., ScientificWorldJournal. 2014 (2014) 1–17.

[125] O. Primo, M.J. Rivero, I. Ortiz, A. Irabien, Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity, Chem. Eng. J. 134 (2007) 23–28.

[126] J. Guo, M. Al-Dahhan, Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2450–2460.

[127] A.M.T. Silva, J. Herney-Ramirez, U. Söylemez, L.M. Madeira, H.J. Ramirez, U. Söylemez, L.M. Madeira, J. Herney-Ramirez, U. Söylemez, L.M. Madeira, A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7, Appl. Catal. B Environ. 121 (2012) 10–19.

[128] R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero, D.H. Bremner, A.G. Chakinala, Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H2O2 process: Multivariate study by factorial design of experiments, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 198–207.

[129] M.R. Sabour, A. Amiri, Comparative study of ANN and RSM for simultaneous optimization of multiple targets in Fenton treatment of landfill leachate, Waste Manag. 65 (2017) 54–62.

[130] J.H. Ramirez, M. Lampinen, M.A. Vicente, C.A. Costa, L.M. Madeira, Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-based Fenton-like Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 284–294.

[131] R. Guo, X. Xie, J. Chen, The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system, Environ. Technol. 36 (2015) 844–851.

[132] H.-J. Muñoz, C. Blanco, A. Gil, M.-Á. Vicente, L.-A. Galeano, Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral, Materials (Basel). 10 (2017) 1364.

[133] J. Barrault, C. Bouchoule, J.-M. Tatibouët, M. Abdellaoui, A. Majesté, I. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 749–754.

[134] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, J. Environ. Sci. 39 (2016) 97–109.

[135] I. Fridovich, S. Chin, S. Linn, Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction in vivo and in vitro, Science. 201 (1988) 875–80.

[136] G. Biardi, G. Baldi, Three-phase catalytic reactors, Catal. Today. 52 (1999) 223–234.

[137] V.J. Inglezakis, S.G. Poulopoulos, V.J. Inglezakis, S.G. Poulopoulos, 6 – Reactors Scale-up, in: Adsorpt. Ion Exch. Catal., 2006: pp. 523–550.

[138] J.. Smith, E.N. Ziegler, Chemical engineering kinetics, 6ta ed., McGraw-hill, New York, 1991.

[139] N. Pusapaz, Estudio del conformado de catalizadores tipo Al/Fe-PILC: propiedades mecánicas, fisicoquímicas y catalíticas, Universidad de Nariño, 2016.

[140] M. Calpa, Determinación y cuantificación de las propiedades mecánicas de catalizadores Al/Fe-PILC conformados mediante extrusión y microesferas, Universidad de Nariño, 2018.

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

[142] F. Mohino, A.B. Martin, P. Salerno, A. Bahamonde, S. Mendioroz, High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes, Appl. Clay Sci. 29 (2005) 125–136.

[143] R.K. Wanchoo, N. Kaur, A. Bansal, A. Thakur, RTD IN TRICKLE BED REACTORS: EXPERIMENTAL STUDY, Chem. Eng. Commun. 194 (2007) 1503–1515.

[144] J.-I. Kobayashi, H. Katsuzawa, The geometrical evaluation of effective diffusion coefficient in the liquid phase for porous bodies consisting of spherical elementary particles, Can. J. Chem. Eng. 64 (1986) 419–425.

[145] R.B. (Robert B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport pheMONena, J. Wiley, 2007.

[146] O.P. Taran, A.B. Ayusheev, S.A. Yashnik, R. V. Prihod'ko, Z.R. Ismagilov, V. V. Goncharuk, V.N. Parmon, Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study, Chem. Eng. J. 282 (2015) 108–115.

[147] A.D. Coulliette, L.A. Peterson, J.A.W. Mosberg, J.B. Rose, Evaluation of a new disinfection approach: efficacy of chlorine and bromine halogenated contact

disinfection for reduction of viruses and microcystin toxin., Am. J. Trop. Med. Hyg. 82 (2010) 279–88.

[148] F. Tisa, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud, Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review, J. Environ. Manage. 146 (2014) 260–275.

[149] M.M. Bello, A.A. Abdul Raman, M. Purushothaman, Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters, J. Clean. Prod. 141 (2017) 1492–1514.

[150] A.K. Swain, A. Sahoo, H.M. Jena, H. Patra, Industrial wastewater treatment by Aerobic Inverse Fluidized Bed Biofilm Reactors (AIFBBRs): A review, J. Water Process Eng. 23 (2018) 61–74.

[151] W.-C. Yang, Bubbling Fluidized Beds, in: W.-C. Yang (Ed.), Handb. Fluid. Fluid-Particle Syst., Taylor & Francis, New York, 2003: pp. 52–111.

[152] S.P. Burghate, N.W. Ingole, Fluidized Bed Biofilm Reactor-A Novel Wastewater Treatment Reactor, Int. J. Res. Environ. Sci. Technol. 3 (2013) 145–155.

[153] I. Sanchez, G. Teixeira, L. Santos de Araújo, D. Gebara, M. Dall'Aglio Sobrinho, T. Matsumoto, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. (2010) 68–77.

[154] J.-P. Zhang, N. Epstein, J.R. Grace, Minimum fluidization velocities for gas—liquid—solid three-phase systems, Powder Technol. 100 (1998) 113–118.

[155] C.Y. Wen, Y.H. Yu, A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity, AIChE J. 12 (1966) 610–612.

[156] D.H. Sur, M. Mukhopadhyay, Process aspects of three-phase inverse fluidized bed bioreactor: A review, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 3518–3528.

[157] F. Larachi, I. Iliuta, Olivier Rival, B.P.A. Grandjean, Prediction of Minimum Fluidization Velocity in Three-Phase Fluidized-Bed Reactors, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2) (2000) 563–572.

[158] K. Kiared, F. Larachi, C. Guy, J. Chaouki, Trajectory length and residence-time distributions of the solids in three-phase fluidized beds, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 3931–3939.

[159] J.H. Rangel, Análisis de la dispersión axial de masa y calor en reactores de lecho fijo, Ing. e Investig. 0 (1997) 31–49..

[160] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem, Heterogeneous Fenton degradation of

organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst, J. Colloid Interface Sci. 490 (2017) 859–868.

[161] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36 (2006) 1–84..

[162] S. Krishnan, H. Rawindran, C.M. Sinnathambi, J.W. Lim, C.M. Sinnathambi, Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants, in: 216, 2017: p. 012089.

[163] R. Srinivasan, N.T. Nhan, A statistical approach for evaluating inherent benignness of chemical process routes in early design stages, Process Saf. Environ. Prot. 86 (2008) 163–174.

[164] A.M. Gerrard, Institution of Chemical Engineers (Great Britain), Association of Cost Engineers., Guide to capital cost estimating, Institution of Chemical Engineers, 2000.

[165] J. Page, Conceptual Cost Estimating Manual, Second, Publishing Company Houston, New York, 1984.

[166] J.C. Mierzwa, R. Rodrigues, A.C.S.C. Teixeira, UV-Hydrogen Peroxide Processes, Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat. (2018) 13–48.

[167] S.-H. Do, B. Batchelor, H.-K. Lee, S.-H. Kong, Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism, Chemosphere. 75 (2009) 8–12.