

Introducción

Entre los procesos de oxidación avanzada (POAs), la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) activada con un catalizador de tipo Al-Fe-PILC ha demostrado un enorme potencial para la depuración de compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua (Figura 1) [1]. Por otra parte, recientes estudios han demostrado que la Materia Orgánica Natural (MON) en las fuentes de abastecimiento, está generando serios problemas en los sistemas de tratamiento para la producción de agua potable [2]. Sin embargo, dado que la estructura de la MON es bastante compleja, con una significativa contribución de fenoles y aminas aromáticas, los colorantes diazoicos como el naranja de metilo (NM) pueden servir como moléculas modelo para anticipar el comportamiento de la fracción nitrogenada presente en la MON ante la degradación vía POAs. De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo se reporta la optimización simultánea de los principales parámetros de la degradación PCFH de naranja de metilo (NM) en medio acuoso, empleando un diseño estadístico de experimentos central compuesto, seguido de análisis por superficies multi-respuesta (MSR). Durante el proceso se maximizaron las respuestas: mineralización de NM (eliminación de COD), decoloración (UV-Vis), fracción de peróxido reaccionada (UV-Vis) y eliminación de nitrógeno total (NT) combinadas en una función deseabilidad. También se siguieron los principales intermediarios y subproductos de la oxidación mediante HPLC/DAD y GC/FID.

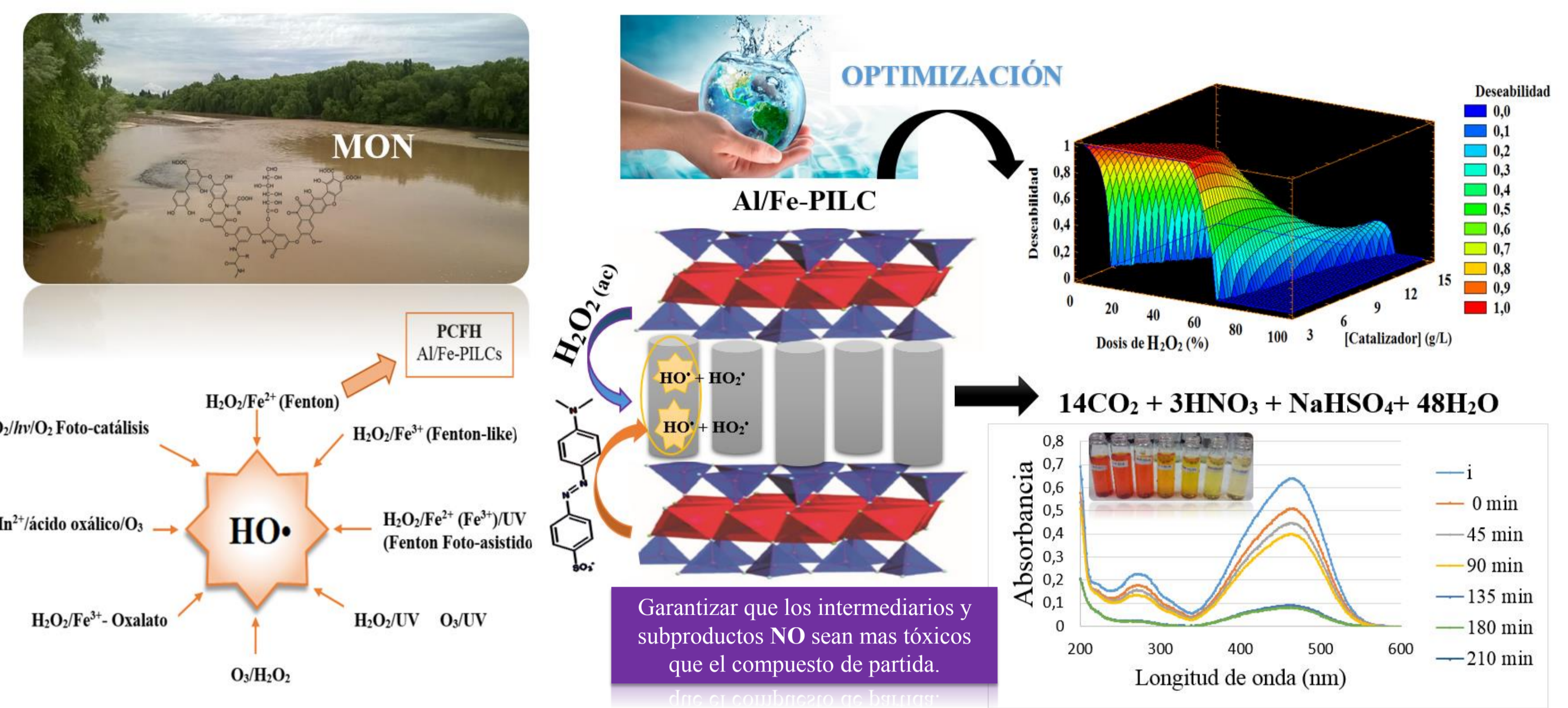


Figura 1. Esquema general de la investigación

Materiales y métodos



Figura 2. Montaje experimental de los ensayos catalíticos

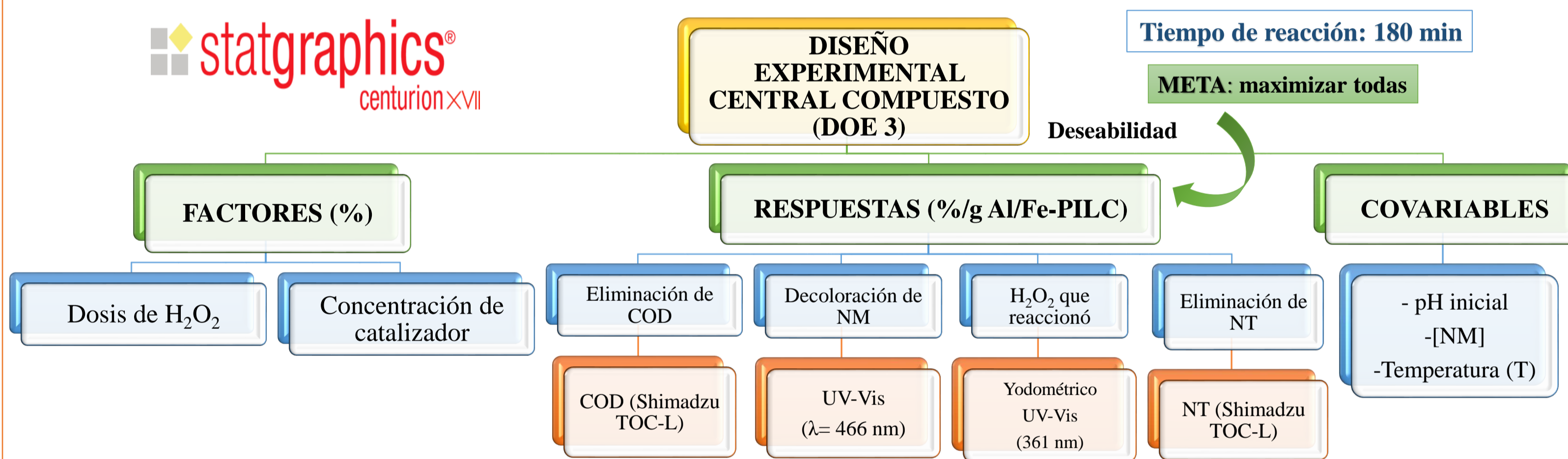


Figura 3. Esquema general del diseño experimental

Tabla 1. Matriz de experimentos optimización de los principales parámetros de operación de la PCFH (DOE 3).

Tipo de diseño	2 ²	Tipo de optimización	Central compuesto	No. experimentos	10
Factor	Unidades	Rango exp.	Central	Puntos axiales	
Dosis H ₂ O ₂	% esteq.	53,7 - 71,3	62,5	50-75	
[Al/Fe-PILC]*	g/L	6,5 - 13,5	10	5-15	
Covariables					
pH inicial	Adimensional	6-9	-	-	
[NM]	COD (mg C/L)	2-20	-	-	
T	(°C)	5-25	-	-	

*C2Ext-PILC: Relación atómica molar de hierro RAM_(Fe) = 5,0 %; Concentración Total de Metales (CTM) = 5,73 mol/L; solución intercalante: Auto-hidrólisis con relación (Al³⁺/AP³⁻) = 14/86; Calcinación: 400 °C; Fe activo = 0,62 %.

Tabla 2. Antecedentes Fénton homogéneo para definir carga de catalizador a emplear.

Contaminante	Sal de Hierro (mg/L)	[Fe]/[H ₂ O ₂]	Eliminación (%)	Fuente
Lineal alquil benzeno sulfonato (LAS) C ₁₂ H ₂₅ NaO ₂ S	FeSO ₄ ·7H ₂ O 98% pureza	0,334	95 (DQO)	Lin et al. (1999) [3]
Naranja de metilo C ₁₄ H ₁₄ N ₂ NaO ₂ S	FeSO ₄ ·7H ₂ O 98% pureza	0,107	90,12 (color)	Youssef, N. et al. (2016) [4]
Colorante Amaranth Red C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₁₀ S ₂ Na ₃	FeCl ₃	0,123	95% (color)	Abou, Z.M (2014) [5]
Materia orgánica natural en agua potable	BVAIFe2C-EtOH25	0,119	96,3 (DQO)	Galeano et al. (2012) [6]

Identificación y cuantificación de los principales intermediarios y subproductos de reacción en la degradación de NM

GC	Detector FID	220 °C	HPLC-DAD	Método	Gradiente
	Columna (PTA-5 capillary (30 m x 0,53 mm x 1,5 µm))	130°C		Detector	PDA a 210 nm y 270 nm
	Inyección Split, 1 µL	220 °C		Columna	Premier C18 5µ 250 X 4,6 mm marca SHIMADZU
	Programación de temperatura	Tiempo de análisis : 24 minutos		Temperatura	30 °C
				Flujo	0,8 mL/min
				Tiempo de análisis	30 minutos
				Fase móvil	Metanol: H ₂ O/H ₃ PO ₄ a pH 2,3

Figura 4. Métodos para la identificación de los intermediarios y subproductos de NM

Conclusiones

- La Optimización de Múltiples Respuestas (OMR) permitió determinar las condiciones óptimas de los factores experimentales dosis de H₂O₂ y concentración de catalizador para lograr las respuestas óptimas. Se logró una excelente deseabilidad (respuesta combinada) de 0,9925 para las cuatro respuestas evaluadas simultáneamente: eliminación de COD, decoloración de NM, fracción de H₂O₂ que reaccionó y eliminación de NT.
- Por lo tanto, el modelo fue capaz de explicar al menos el 99,25 % de las respuestas alcanzadas.
- El factor estadísticamente más determinante sobre la eficiencia de la PCFH fue la interacción entre la dosis de H₂O₂ y [Al/Fe-PILC], la cual influyó significativamente sobre 3 de las 4 respuestas estudiadas.
- El análisis estadístico demostró que no se requieren dosis superiores a la estequiométrica de H₂O₂ para maximizar la eficiencia de la degradación del contaminante. Esto es muy conveniente, para la aplicación económicamente viable de la tecnología en el tratamiento de aguas residuales a escala piloto.
- El principal subproducto detectado fue el ácido oxálico. Los principales intermediarios desaparecieron por encima de 90 min de reacción, incluyendo las 5 aminas aromáticas esperadas de mayor toxicidad. Esto demuestra que la degradación PCFH del NM no lleva a compuestos orgánicos de mayor toxicidad que la del colorante de partida.

Resultados

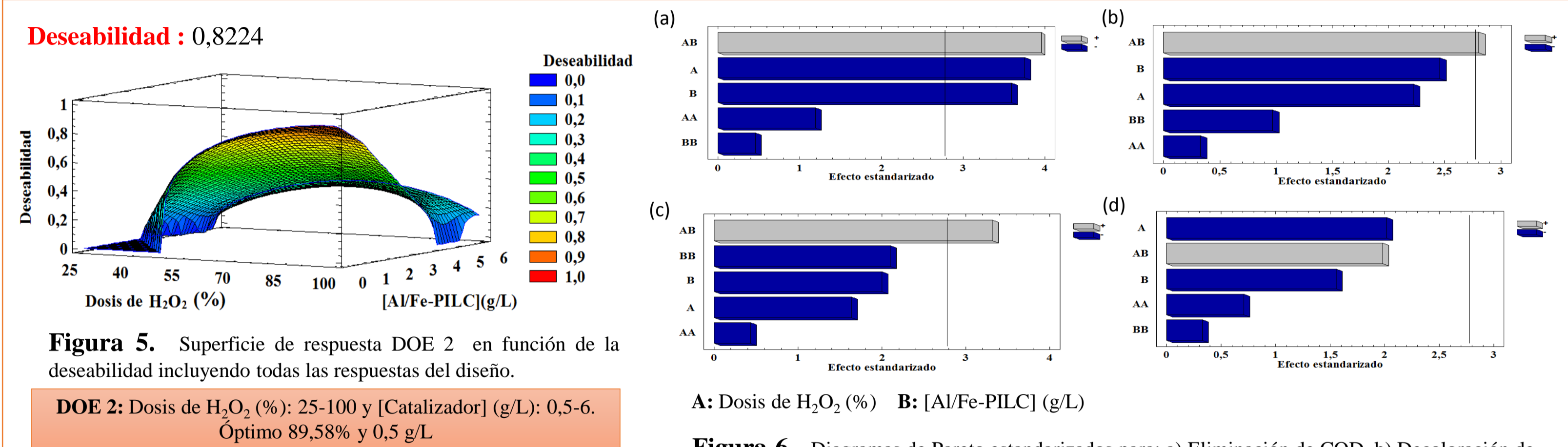


Figura 5. Superficie de respuesta DOE 2 en función de la deseabilidad incluyendo todas las respuestas del diseño.

DOE 2: Dosis de H₂O₂ (%): 25-100 y [Catalizador] (g/L): 0,5-6. Óptimo 89,58% y 0,5 g/L

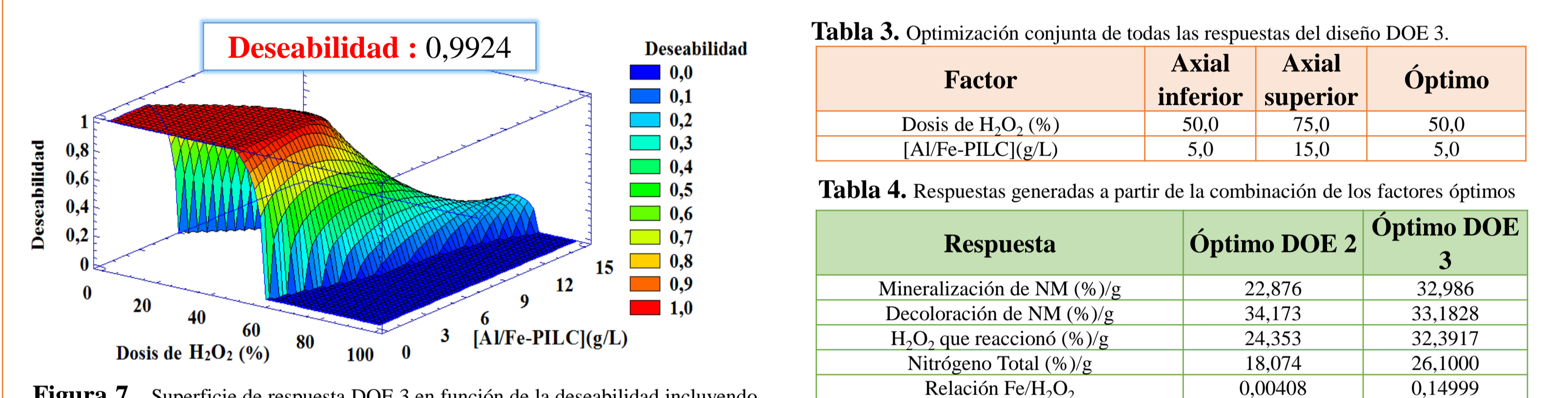


Figura 6. Diagramas de Pareto estandarizados para: a) Eliminación de COD, b) Decoloración de NM, c) H₂O₂ que reaccionó, d) Eliminación de NT.

A: Dosis de H₂O₂ (%) B: [Al/Fe-PILC] (g/L)

Tabla 3. Optimización conjunta de todas las respuestas del diseño DOE 3.

Factor	Axial inferior	Axial superior	Óptimo
Dosis de H ₂ O ₂ (%)	50,0	75,0	50,0
[Al/Fe-PILC](g/L)	5,0	15,0	5,0

Tabla 4. Respuestas generadas a partir de la combinación de los factores óptimos

Respuesta	Óptimo DOE 2	Óptimo DOE 3
Mineralización de NM (%/g)	22,876	32,986
Decoloración de NM (%/g)	34,173	33,1828
H ₂ O ₂ que reaccionó (%/g)	24,353	32,3917
Nitrógeno Total (%/g)	18,074	26,1000
Relación Fe/H ₂ O ₂	0,00408	0,14999

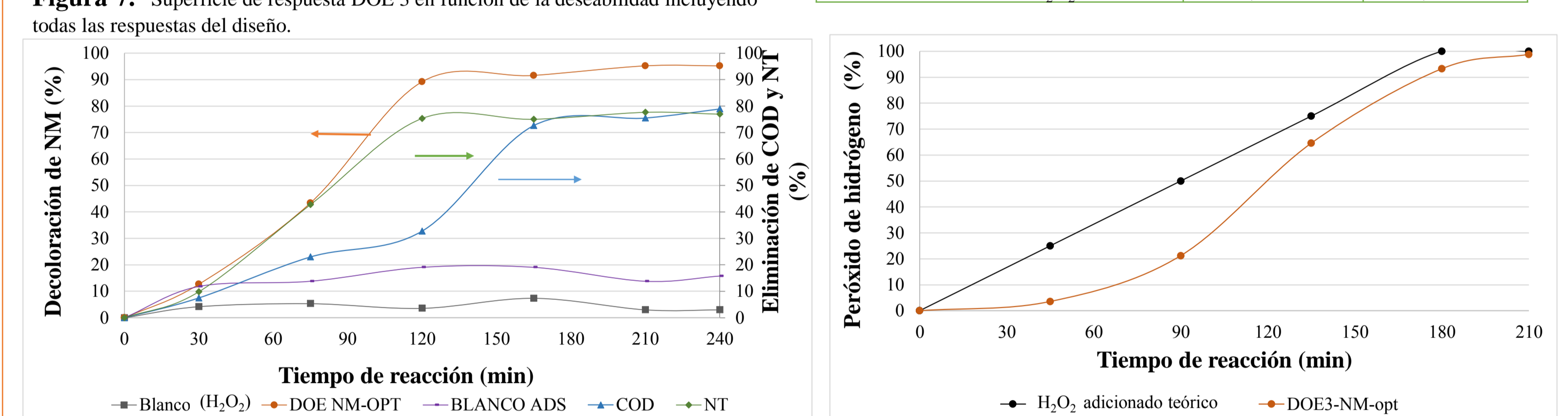


Figura 7. Superficie de respuesta DOE 3 en función de la deseabilidad incluyendo todas las respuestas del diseño.

Decoloración de NM (%) y Eliminación de COD y NT vs. Tiempo de reacción (min). Legend: Blanco (H₂O₂), DOE NM-OPT, BLANCO ADS, COD, NT.

Peroxido de hidrógeno (%) vs. Tiempo de reacción (min). Legend: H₂O₂ adicionado teórico, DOE3-NM-opt.

Figura 8. Ensayo catalítico bajo condiciones óptimas de reacción (DOE-NM-OPT) vs. Blancos: (1) Blanco de adsorción (ADS): sin H₂O₂ y (2) Blanco de peróxido (H₂O₂): sin catalizador. [NM]₀ = 0,028 mmol/L (10 mg/L de COD); [C2P Ext PILC] = 5,0 g/L; pH = 7,0; T = 25,0 ± 1,0 °C; P = 0,76 atm, [H₂O₂]_{ad} = 6,08 mmol/L (goteo constante), t de adición de H₂O₂ = 180 min, t total de reacción = 240 min (30 min extra al inicio y final sin adición de H₂O₂).

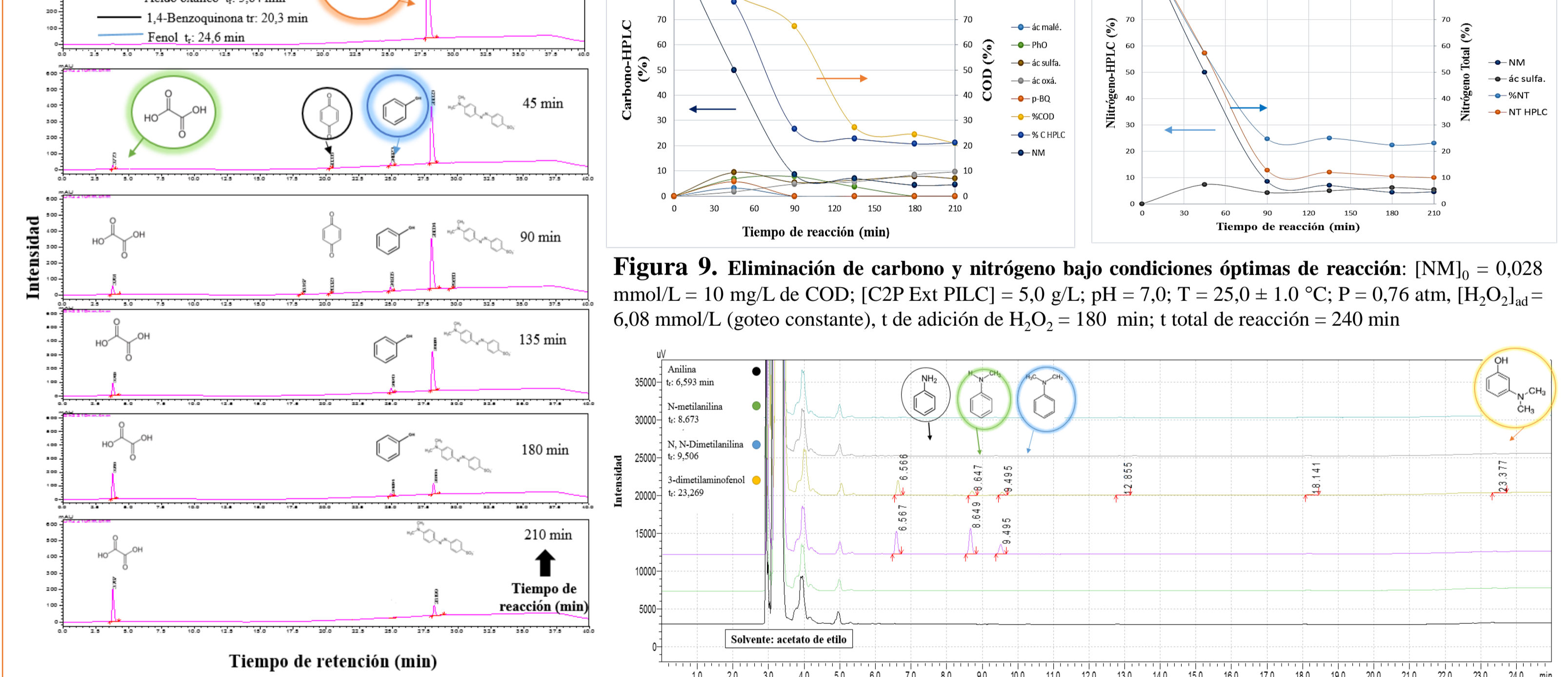


Figura 9. Eliminación de carbono y nitrógeno bajo condiciones óptimas de reacción: [NM]₀ = 0,028 mmol/L = 10 mg/L de COD; [C2P Ext PILC] = 5,0 g/L; pH = 7,0; T = 25,0 ± 1,0 °C; P = 0,76 atm, [H₂O₂]_{ad} = 6,08 mmol/L (goteo constante), t de adición de H₂O₂ = 180 min; t total de reacción = 240 min

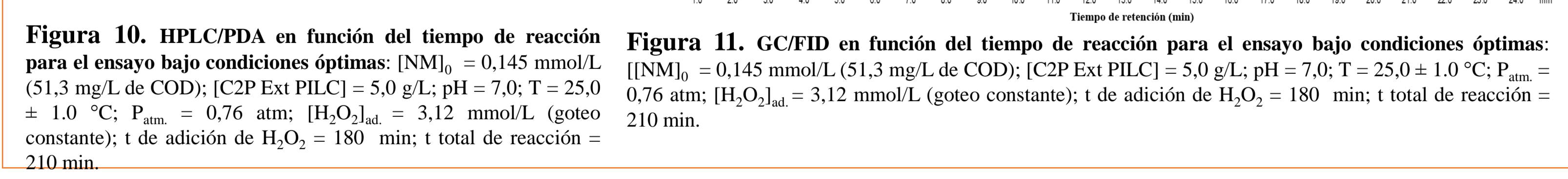


Figura 10. HPLC/DAD en función del tiempo de reacción para el ensayo bajo condiciones óptimas: [NM]₀ = 0,145 mmol/L (51,3 mg/L de COD); [C2P Ext PILC] = 5,0 g/L; pH = 7,0; T = 25,0 ± 1,0 °C; P = 0,76 atm; [H₂O₂]_{ad} = 3,12 mmol/L (goteo constante); t de adición de H₂O₂ = 180 min; t total de reacción = 210 min.



Figura 11. GC/FID en función del tiempo de reacción para el ensayo bajo condiciones óptimas: [NM]₀ = 0,145 mmol/L (51,3 mg/L de COD); [C2P Ext PILC] = 5,0 g/L; pH = 7,0; T = 25,0 ± 1,0 °C; P = 0,76 atm; [H₂O₂]_{ad} = 3,12 mmol/L (goteo constante); t de adición de H₂O₂ = 180 min; t total de reacción = 210 min.

Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero recibido del Proyecto Agua Potable Nariño – SGR, financiado por el Fondo CTeI del Sistema General de Regalías - Colombia. VG también agradece la beca de Joven Investigadora recibida del Departamento de Nariño – CEIBA, en el marco de la Convocatoria Para La Formación de Talento Humano de Alto Nivel - 2015.

Bibliografía

- Galeano, L. A., Gil, A., & Vicente, M. A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2010**, *100*(1), 271-281.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *159*(2), 189-197.
- Lin S. H., Lin C. M. and Leu H.G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*. **1999**, *33*, 1735-1741.
- Galeano, L. A., Bravo, P. F., Luna, C. D., Vicente M. A. 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. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**, *527*-535.
- Abou Z., Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*. **2014**, *4*, 285-291.
- Youssef N. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*. **2016**, *25*, 317-321.