

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE LA
TÉCNICA DE OXIDACIÓN DE AIRE HÚMEDO CON PERÓXIDO DE
HIDROGENO EMPLEANDO ÓXIDOS MIXTOS DE Mn, Cu Y/O Fe COMO
CATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DEL LABORATORIO DE MICROBIOLOGÍA DE LA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA**

**NICOLÁS MELÉNDEZ ZAMBRANO
MARÍA ALEJANDRA NAVARRO RAMÍREZ**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019**

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE LA
TÉCNICA DE OXIDACIÓN DE AIRE HÚMEDO CON PERÓXIDO DE
HIDROGENO EMPLEANDO ÓXIDOS MIXTOS DE Mn, Cu Y/O Fe COMO
CATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DEL LABORATORIO DE MICROBIOLOGÍA DE LA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA**

**NICOLÁS MELÉNDEZ ZAMBRANO
MARÍA ALEJANDRA NAVARRO RAMÍREZ**

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director,
ALEJANDRO PEREZ FLOREZ
Químico, M.Sc., Ph.D.**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019**

Nota de aceptación:

Ing. Oscar Lombana
Presidente de jurados.

Ing. Sandra Liliana Mesa
Jurado 1.

Ing. Juan Camilo Cely
Jurado 2.

Bogotá D.C, febrero, 2019.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

AGRADECIMIENTOS

A la línea de investigación en tecnología ambiental y de materiales de la Pontificia Universidad Javeriana (ITAM) por darnos la oportunidad de trabajar en esta investigación y brindarnos su apoyo incondicional para la realización de este trabajo.

A ALEJANDRO PÉREZ FLÓREZ, director de nuestro proyecto por transmitirnos sus conocimientos y por guiarnos tanto en el proyecto de grado como en el camino de formación profesional. Por su continuo acompañamiento y orientación en todos y cada uno de los pasos que fueron necesarios para llevar a cabo esta investigación. Además, por su constante disponibilidad, paciencia y atención.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 ESTADO ACTUAL DEL AGUA	22
1.1.1 Marco legal	23
1.2 LOS COLORANTES COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS	23
1.2.1 El Azul de Metileno (AM) como contaminante	24
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	26
1.3.1 Métodos convencionales	27
1.3.2 Tratamientos avanzados	29
1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	33
1.4.1 Catalizadores de Cobre	34
1.4.2 Catalizadores de Hierro	34
1.4.3 Catalizadores de Manganeso	34
1.5 ÓXIDOS MIXTOS	35
1.5.1 Métodos de obtención de los catalizadores	35
1.6.3 Análisis de microscopia electronica de barrido (SEM)	38
1.7 CINÉTICA QUÍMICA	39
1.6.1 Velocidad de reacción	39
1.6.2 Ecuación concentración – tiempo	41
2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA REAL PREVIO AL TRATAMIENTO	42
2.1 ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA UV	42
2.1.1 Curva de Calibración de azul de metileno	43
2.2 ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL	45
2.3 ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	46
2.5 SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	47
2.6 TURBIDEZ	48
2.7 COLOR APARENTE	49
2.8 CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO TOTAL (PT)	50
2.9 CONDUCTIVIDAD	50
3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	52
3.1 TÉCNICA DE AUTOCOMBUSTIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS	52
3.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN	53
4. ACTIVIDAD CATALÍTICA	57
4.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	57
4.1.1 Efecto del metal como catalizador	58
4.1.2 Efecto cooperativo	60
4.1.3 Efecto de la variación de Peróxido de Hidrógeno y cantidad de catalizador en la reacción	62
4.2 EFECTO DE LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN CON LA MUESTRA DE AGUA REAL	68

4.2.1	Caracterización del agua real después del tratamiento de oxidación	70
4.3	ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES	71
5.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	75
5.1	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	75
5.2	ANÁLISIS POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H ₂)	77
5.3	ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	79
5.4	ANÁLISIS QUÍMICO (EDS)	80
6.	VELOCIDAD DE REACCIÓN	83
6.1	ORDEN DE REACCIÓN	84
6.2	CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	87
7.	CONCLUSIONES	89
8.	RECOMENDACIONES	91
	BIBLIOGRAFÍA	92
	ANEXOS	99

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Muestra de agua real previa a tratamiento CWPO	22
Imagen 2. Estructura química del azul	24
Imagen 3. Oxidación catalítica con peróxido de hidrogeno H ₂ O ₂ .	32
Imagen 4. Ecuaciones que resultan de la integración en tres supuestos: orden 0, orden 1 y orden 2.	41
Imagen 5. Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.	43
Imagen 6. Analizador modelo TOC-L CPH.	46
Imagen 7. Equipo HANNA HI839800 y Fotómetro HI83099.	47
Imagen 8. Proceso de autocombustión.	55
Imagen 9. Catalizador de Fe.	56
Imagen 10. Muestras de agua sintética de AM a 10ppm.	58
Imagen 11. Resultado de la evaluación del metal de transición	60
Imagen 12. Resultado de la evaluación de las mezclas de Fe y Cu.	62
Imagen 13. Diseño factorial 2 ³ .	63
Imagen 14. Muestra de agua real	68
Imagen 15. Muestra de agua real posterior al tratamiento.	69
Imagen 16. Resultados de la cromatografía de gases previo al tratamiento CWPO.	72
Imagen 17. Resultado de la cromatografía de gases posterior al tratamiento CWPO.	73
Imagen 18. Proceso de oxidación del agua real.	74
Imagen 19. Resultados SEM.	80
Imagen 20. Mapeo del catalizador de Fe.	81
Imagen 21. Mapeo del catalizador de Fe por componente.	82

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Características técnicas del Azul de Metileno	26
Tabla 2. Tratamientos de aguas residuales	27
Tabla 3. Condiciones generales de los procesos avanzados de oxidación.	30
Tabla 4. Datos para la construcción de la curva de calibración.	44
Tabla 5. Resultados análisis del carbono orgánico total (TOC).	46
Tabla 6. Preparación muestra DQO.	46
Tabla 7. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua antes del tratamiento.	51
Tabla 8. Relaciones estequiométricas para la preparación de los catalizadores	54
Tabla 9. Cantidad de catalizador obtenido.	56
Tabla 10. Condiciones de operación.	57
Tabla 11. Diseño factorial 3 ² .	64
Tabla 15. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua antes y después del tratamiento.	70
Tabla 16. Análisis químico del catalizador de Fe.	81
Tabla 17. Seguimiento de la reacción de degradación de azul de metileno en la muestra de agua real.	84

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Curva de calibración de azul de metileno	44
Gráfica 2. Efecto del metal de transición.	59
Gráfica 3. Efecto cooperativo entre el hierro y el cobre.	61
Gráfica 4. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 1, 2 y 3.	65
Gráfica 5. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 4, 5 y 6.	66
Gráfica 6. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 7, 8 y 9.	67
Gráfica 7. Degradación de azul de metileno del agua real mediante CWPO.	69
Gráfica 8. Perfil de difracción del óxido mixto de Fe 2,5mMol/g de sólido.	77
Gráfica 9. Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del óxido mixto de Fe 10mMol.	78
Gráfica 10. Concentración de AM en función del tiempo.	85
Gráfica 11. Logaritmo natural de la concentración de AM en función del tiempo.	86
Gráfica 12. Inverso de la concentración de AM en función del tiempo.	86

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ecuación de Debye-Scherrer.	38
Ecuación 2. Ecuación diferencial de concentración respecto al tiempo.	39
Ecuación 3. Velocidad de reacción a partir de la ecuación cinética.	40
Ecuación 4. Ecuación de Arrhenius.	40
Ecuación 5. Ecuación obtenida de la curva de calibración.	44
Ecuación 6. Concentración en ppm de la muestra de agua real.	45
Ecuación 7. Sólidos suspendidos totales previo al tratamiento.	48
Ecuación 8. Porcentaje de degradación de azul de metileno.	59
Ecuación 9. Ecuación de Debye-Scherrer.	76
Ecuación 10. Ley de velocidad general.	83
Ecuación 10. Velocidad de degradación de AM de la muestra de agua real.	87

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Artículo 14 de la resolución 631 del 2015.	100
Anexo B. Tablas de resultados del diseño de experimentos.	102
Anexo C. Tablas de resultados de los duplicados del diseño de experimentos.	103
Anexo D. Resultados de los promedios de las absorbancias.	104
Anexo E. Resultados de cromatografía de gases previo al tratamiento.	106
Anexo F. Resultados de cromatografía de gases posterior al tratamiento.	107

LISTA DE ABREVIATURAS

Å:	Armstrongs
ADN:	Acido desoxirribonucleico
Al₂O₃:	Óxido de aluminio
AM:	Azul de Metileno
[AM]:	Concentración de Azul de Metileno
A_o:	Absorbancia inicial
A(t):	Absorbancia en un tiempo determinado
Au:	Oro
°C:	Grados Celsius
Ce:	Cerio
Co:	Cobalto
Cu:	Cobre
CWAO:	Catálisis oxidativa húmeda con aire
CWPO:	Catálisis oxidativa húmeda con peróxido de hidrogeno
DQO:	Demanda química de oxígeno
DRX:	Difracción de rayos X
EDS:	Espectrometría de dispersión de energía
EPA:	Environmental protection agency
Fe:	Hierro
FeO₄:	Magnetita
FMWH:	Full width at half
g:	Gramo
HO•:	Radical hidroxilo
H₂O:	Agua
H₂O₂:	Peróxido de hidrogeno
IC:	Carbono inorgánico
ITAM:	Investigación en tecnología ambiental y de materiales
K:	Factor de forma
k:	Constante de velocidad de reacción
mg:	Miligramo
MgAl₂O₄:	Espinela
min:	Minuto
mL:	Mililitro
mM:	Milimolar
Mn:	Manganeso
MPa:	Megapascal

n:	Orden de reacción
Ni:	Niquel
nm:	Nanómetro
NTU:	Unidades nefelométricas
O₂:	Oxígeno
P:	Presión
PAOS:	Procesos avanzados de oxidación
PCU:	Unidades de platino cobalto
Pd:	Paladio
ppm:	Partes por millón
Pt:	Platino
PUJ:	Pontificia Universidad Javeriana
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
SST:	Sólidos suspendidos totales
T:	Temperatura
t:	Tiempo
TC:	Carbono total
Ti:	Titanio
TiO₂:	Óxido de titanio
TOC:	Carbono orgánico total
TPR-H₂:	Reducción a temperatura programada
V:	Velocidad
%W/W:	Porcentaje peso a peso
Zn:	Zinc
Zr:	Circonio
β:	Línea de amplitud a la mitad del máximo de intensidad
μg:	Microgramo
μL:	Microlitro
τ:	Tamaño de partícula
λ:	Longitud de onda
θ:	Ángulo de Bragg

GLOSARIO

ABSORCIÓN: es una operación en la que se lleva a cabo la separación de una mezcla gaseosa a partir de un solvente líquido.

AGENTE REDUCTOR: es una especie química que se encarga de reducir a otra por medio de la donación de electrones hacia el agente oxidante.

AGUAS RESIDUALES: cualquier tipo de agua que presente una alteración negativa en su composición física o química debido a un agente externo, entre las cuales se encuentran las aguas domésticas, urbanas y los residuos líquidos industriales o mineros eliminados, o las aguas que se mezclaron con las anteriormente mencionadas (aguas pluviales o naturales).

AUTOCOMBUSTIÓN: es una técnica empleada en la síntesis de catalizadores heterogéneos, la cual consiste en mezclar diferentes nitratos de metales como el aluminio, magnesio, hierro, entre otros, junto con glicina en un medio acuoso, en donde por medio de un choque térmico se genera la auto ignición y de esta manera se forma el respectivo sólido.

AZUL DE METILENO: el cloruro de metiltionina es un colorante orgánico el cual tiene varios usos en la medicina, así como también es usado en la industria, mayormente en la textil como colorante para la ropa.

CARBONO ORGÁNICO TOTAL: es un indicador de la calidad del agua por el que se determina la cantidad de carbono presente en un compuesto orgánico.

CATALIZADOR: es aquello que permite desarrollar un proceso de transformación de tipo catalítico. El catalizador suele consistir en una pieza cerámica compuesta por canales que están revestidos de rodio u otro material

CATALIZADORES HETEROGENEOS: son aquellos que actúan en una fase de manera distinta que los reactivos, donde toda sustancia genera una interacción con otra en una reacción química que da lugar a otras sustancias con propiedades, características y distribución diferentes.

CINÉTICA QUÍMICA: es la parte de la química que estudia la velocidad o rapidez con que transcurren las reacciones químicas, y se refiere a la variación de las concentraciones de reactivos y productos con el tiempo.

COLORANTES: se entiende por colorante a cualquier sustancia de origen químico o biológico que contiene en su estructura un grupo cromóforo que le proporciona la capacidad de teñir de forma casi permanente al aplicarlo a un sustrato. Los colorantes difieren de los pigmentos, ya que estos son sustancias coloreadas e insolubles las cuales se dispersan en un medio para su uso.

EFFECTO COOPERATIVO: es la capacidad que tienen los catalizadores de mejorar sus propiedades a partir de mezclas entre estos.

FOTOSENSIBILIZADOR: es una molécula capaz de realizar un cambio químico a otra a través de un proceso fotoquímico como resultado de la absorción de radiación.

MAPEO: es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos ya que arroja la distribución de cada componente presente en la superficie del óxido sintetizado, de igual forma la posible dispersión de la fase activa empleada.

MINERALIZACIÓN: es la descomposición de contaminantes orgánicos hasta productos menos nocivos como lo son el dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

ÓXIDOS MIXTOS: son aquellos formados por la combinación de los dos óxidos normales de un mismo metal, generalmente estos tienen valencias de +2 y +3 y también +2 y +4. Estos óxidos se encuentran como minerales en la naturaleza, pero también se pueden sintetizar a nivel laboratorio.

PROCESO CATALÍTICO: es aquella reacción la cual cuenta con un catalizador el cual tiene como función alterar la velocidad de reacción, bien sea aumentándola o disminuyéndola según el objetivo que se busque.

REACCIÓN TIPO FENTON: es un proceso avanzado de oxidación en el cual, a través de la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y un catalizador se logra la formación de radicales libres de hidroxilo el cual es capaz de oxidar gran variedad de compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción.

REPRODUCIBILIDAD: es la capacidad de un experimento para ser replicado.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal, evaluar la degradación de azul de metileno (AM) remanente en la muestra de agua residual de un tratamiento previo de oxidación catalítica de aguas residuales, provenientes del laboratorio de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ) mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno (CWPO) empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizadores. Estos fueron sintetizados empleando el método de autocombustión, y se llevó a cabo la reacción a condiciones ambiente con las siguientes variables de operación: temperatura 30°C, presión ambiente, flujo de aire de 2mL/min, 0,5g de Fe 2,5mMol/g de sólido, y 10mL de H₂O₂ 30%w/w.

A partir de la evaluación catalítica con los óxidos sintetizados se determinó que el catalizador con mayor selectividad hacia el AM es el de Fe con una concentración de 2,5mMol/g de sólido, cuyos resultados experimentales evidenciaron degradaciones del 100% de 10ppm de AM en muestras de agua sintéticas con un tiempo de reacción de 210 minutos y una degradación del 92% en 300 minutos de reacción con la muestra de agua real contaminada con AM, obteniendo en esta última reacción una conversión del carbono orgánico total (TOC) del 63,7% y una disminución del DQO de 54,5%.

De la misma forma, se determinó que parámetros del agua tales como sólidos suspendidos totales (SST), color aparente, turbidez y fósforo total disminuyeron con el tratamiento empleado. Sumado a esto, se determinó que la selectividad del óxido de hierro hacia la molécula contaminante se debe a su morfología altamente porosa, la cual ayuda a adsorber el AM y permite que éste se movilice a los sitios activos donde se producirá el rompimiento de la molécula como de sus subproductos.

Por otro lado es importante resaltar que se determinó la cinética de la reacción evaluando los diferentes órdenes de reacción, en donde se encontró que esta reacción de degradación de la molécula de AM obedece a un primer orden. Además de esto se estableció el valor de la constante de velocidad el cual es de 0,0143min⁻¹, y así mismo la ecuación de velocidad (Ecuación 10).

Palabras clave: Degradación, oxidación catalítica, azul de metileno, CWPO, óxidos mixtos, autocombustión.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de fuentes hídricas es un problema bastante serio tanto a nivel mundial como en Colombia, debido a que no solo afecta a la salud humana, sino también al desarrollo de la fauna y la flora que estén en contacto con las diferentes fuentes hídricas contaminadas. Por lo tanto, es de suma importancia preservar este recurso ya que este es considerado como indispensable.

Entre los contaminantes orgánicos no biodegradables más comunes de los cuerpos de agua se encuentran los colorantes¹, que son utilizados en numerosas industrias, así como en laboratorios educativos en donde se llevan a cabo diferentes pruebas que emplean colorantes. Este es el caso del laboratorio de microbiología de la PUJ en el que semanalmente se producen entre 20 y 40 litros de aguas residuales contaminadas con colorantes.

Debido a lo anteriormente mencionado, nace la necesidad del análisis de esta agua proveniente del laboratorio de microbiología de esta Universidad, la cual fue tratada en la Línea de investigación en tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la misma universidad mediante oxidación catalítica con un catalizador de Mn-Cu, en donde se logró la completa remoción y mineralización de colorantes como la fucsina, cristal violeta, rojo congo, tinta china azul y azul lactofenol. Sin embargo, este procedimiento preliminar, todavía dejó remanente en el agua una tonalidad azul, que mediante técnicas espectroscópicas se identificó como Azul de Metileno. Por este motivo, se requiere seguir avanzando en la búsqueda de un catalizador capaz de remover y mineralizar este colorante remanente en el agua analizada para contribuir con el objetivo de ITAM, el cual pretende obtener un agua que cumpla con las condiciones establecidas para su vertimiento después de los tratamientos realizados.

Para lograr la remoción del AM remanente en este cuerpo de agua, se empleara la técnica de CWPO, evaluando diferentes catalizadores ya establecidos como lo son el Cu, Fe, y el Mn y posibles mezclas entre los dos mejores catalizadores. Cabe resaltar que esta experimentación será llevada a cabo en muestras de agua sintética preparada en el laboratorio para controlar la selectividad del catalizador exclusivamente hacia la molécula de AM. Una vez seleccionado el mejor catalizador se replicara el experimento en el agua problema para de esta forma determinar la cinética de la reacción y su desarrollo en cuerpo de agua proveniente de los laboratorios de microbiología de la PUJ.

¹ VILASECA, M. Mercè. Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos. Memoria para optar al grado de Doctora. Catalunya: Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de ingeniería textil y papelería, 2015. 7 p.

Es necesario llevar a cabo la remoción del azul de metileno de los cuerpos de agua ya que esta sustancia está clasificada como nociva en caso de ingestión², con una toxicidad aguda de categoría 4, además, algunos de sus precursores o subproductos son cancerígenos, incluso en pequeñas concentraciones. Se ha demostrado que altas concentraciones de azul de metileno pueden causar lesiones oculares permanentes en seres humanos y animales; inhalado puede causar dificultad para respirar, mientras que ingerido (cuatro dosis de 500mg en adultos), puede causar náuseas, dolor abdominal, dolor precordial, mareos, dolor de cabeza, sudoración profusa y confusión mental. Por otro lado, se han reportado síntomas de ictericia, incremento del ritmo cardiaco, shock, metahemoglobinemia, cuadraplejía y tejido necrótico³. Sumado a esto, su presencia en cuerpos de agua dificulta la difusión del oxígeno y la luz en ellos, afectando el desarrollo de la flora y la fauna que habitan en estos sitios.

Por otro lado, la normatividad en Colombia, según la resolución 0631 del 2015 por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones, más precisamente en el artículo 13, el cual cubre a las actividades asociadas con la fabricación y manufactura de bienes y el artículo 14 el cual cubre las actividades asociadas con servicios en donde se especifica que se deben reportar las concentraciones del color real del agua en mg/L, sin ningún límite máximo permisible para este parámetro.

² CTR SCIENTIFIC. Hoja de datos de seguridad Azul de Metileno. [en línea].

³ ROSAS CASTOR, José Martín. Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Tesis de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos sustentables. Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas, 2012. 5 p.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación de Azul de Metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar la muestra de agua residual de un tratamiento previo de oxidación catalítica.
2. Sintetizar óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe por el método de autocombustión.
3. Determinar la degradación de Azul de Metileno con los óxidos sintetizados por medio de un desarrollo experimental.
4. Determinar el orden de reacción y la constante cinética para el proceso de degradación.

1. MARCO TEÓRICO

Debido a la alta producción de efluentes de aguas residuales con contaminantes orgánicos no biodegradables, como los colorantes, generados en el laboratorio de microbiología de la PUJ, se buscan técnicas que faciliten su degradación con un alto grado de eficiencia. Por ello es importante realizar una revisión bibliográfica para llegar a comprender el problema que genera la contaminación de fuentes hídricas con colorantes. De esta forma se hace necesario tener conocimiento sobre la clase de agua a tratar, siendo en este caso un agua real, así como la estructura química del azul de metileno y la peligrosidad que puede ocasionar ya que es el único colorante presente en la muestra de agua a tratar.

1.1 ESTADO ACTUAL DEL AGUA

Como se observa en la imagen 1, al lado izquierdo se encuentra el agua proveniente de los laboratorios de microbiología de la PUJ, la cual por información suministrada por los laboratoristas se sabe que está contaminada con diferentes colorantes empleados en algunos procesos llevados a cabo en estas instalaciones como la tinción de Gram. después de un tratamiento de CWPO con un catalizador de Mn-Cu, realizado por el grupo ITAM, se obtuvo como resultado el agua que se observa a la derecha de la imagen, la cual será llamada agua real, esta posee una tonalidad azul que por medio de técnicas espectroscópicas se determinó que es la molécula de AM.

Imagen 1. Muestra de agua real previa a tratamiento CWPO



Fuente. Elaboración propia.

Para determinar el estado inicial del agua a tratar y de la misma forma tener un punto de comparación para determinar la efectividad del tratamiento realizado se llevaran a cabo diferentes pruebas para evaluar los parámetros de calidad del agua

antes y después del tratamiento como lo son SST, turbidez, color aparente, fosforo, conductividad, pH, TOC y DQO.

1.1.1 Marco legal. Bien se sabe que en Colombia, todos los vertimientos de residuos de aguas industriales, ya sea a cuerpos de aguas o al alcantarillado público, deben estar bajo los límites permisibles para estos mismos, regidos por la Resolución 631 del 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones”. En el artículo 14 de dicha resolución, se encuentran establecidos los parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas a cuerpos de aguas superficiales de actividades asociadas con tratamiento y disposición de residuos en donde no se encuentran establecidos valores máximos permisibles para color del agua o bien un límite máximo de absorbancia.

Debido a que en Colombia no existe una normatividad que limite el color del agua residual de actividades industriales asociadas con la fabricación y manufactura de bienes, se ve la necesidad de comparar con las legislaciones de otros países. Por ejemplo, el Reino Unido en su legislación decreta que, en el monitoreo realizado a los efluentes de vertimientos de aguas residuales de la industria textil, se debe analizar el color del vertimiento mediante una lectura de absorbancia de la muestra, la cual debe tener un valor menor a 0,1 en una longitud de onda entre 400 y 800 nm.

1.2 LOS COLORANTES COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS

Un colorante es un componente orgánico soluble que al ser aplicado directamente sobre un sustrato le proporciona color de forma permanente. Por el contrario, un pigmento es una sustancia insoluble coloreada, es decir que absorbe luz en la región visible del espectro, necesita ser dispersada en un medio adecuado para proporcionar su color.

Los colorantes se pueden encontrar de forma natural o sintética, sin embargo, los más utilizados en la industria son los sintéticos ya que en su elaboración se les introducen además de los grupos cromóforo y auxocrómicos, grupos ácidos, básicos, alquilo u otros que les confieren buenas propiedades para el teñido de las fibras y resistencia al lavado y a la luz. Cabe resaltar que la producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año⁴.

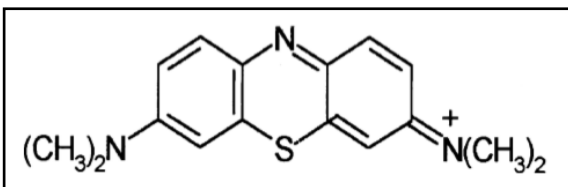
⁴TEJEDOR, Ascención. Química Orgánica Industrial. La industria de los colorantes y pigmentos [en línea], 2011.

Numerosas industrias utilizan los colorantes en sus procesos, por lo que se encuentra gran cantidad de aguas residuales contaminadas con colorantes que al no ser dispuestas o tratadas de forma correcta terminan en los diferentes cuerpos de agua, dificultando la difusión del oxígeno y la luz en ellos, afectando el desarrollo de la flora y la fauna que habitan en estos sitios.

Muchos colorantes han demostrado ser resistentes a los diferentes tratamientos de aguas ya que después de estos permanecen estables a la biodegeneración y la foto generación, dificultando su remoción de las aguas residuales contaminadas con los mismos. Sumado a esto, se ha encontrado que son causa de carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, alergias, dificultades respiratorias y problemas durante el embarazo⁵.

1.2.1 El Azul de Metileno (AM) como contaminante. El cloruro de metiltionina o más conocido como azul de metileno o cloruro de 3,7-bis[dimetilamina]-fanazationio es el colorante catiónico básico más importante y es el más utilizado en la industria textil. Es un colorante orgánico que es particularmente resistente a muchos tratamientos convencionales⁶.

Imagen 2. Estructura química del azul de metileno



Fuente. SALEM, Ibrahim A. and EL-MAAZAWI, Mohamed S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces. En: Chemosphere. Diciembre, 1999, vol. 41, no. 2000,. p. 1173-1180.

⁵ PUENTES, Daniel. Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. Trabajo de grado Maestría en ciencias con orientación en procesos sustentables. Nuevo León.: Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de ciencias químicas, 2010. 96 p.

⁶ NDOLOMINGO, Matmuene Joe and MEIJBOOM, Reinout. Kinetic analysis of catalytic oxidation of methylene blue over γ -Al₂O₃ supported copper nanoparticles. En: Applied Catalysis A: General. Agosto, 2015. 1 p.

El azul de metileno posee una masa molecular de 373,9 g/mol, lo que corresponde a clorhidrato de azul de metileno con tres grupos de agua como lo muestra su fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$. El carácter catiónico de su molécula se debe a las cargas positivas del nitrógeno que esta posee como se observa en la imagen 2. Sumado a esto, el azul de metileno pertenece a un grupo de colorantes conocido como fotosensibilizador, ya que a la luz visible (en el rango de 585-670nm) excita la estructura de fenotiazina a un estado de radical libre o triplete. Adicionalmente, este colorante en solución en estado triplete pasa a electrones oxígeno diatómico permitiendo la formación de radicales superóxidos, una molécula biológicamente dañina capaz de oxidar ADN, polisacáridos y lípidos directamente o por generación secundaria de otros radicales. Sin embargo, según la EPA (Environmental Protection Agency) este colorante no es considerado como altamente tóxico⁷.

Este colorante es utilizado en gran medida para usos médicos y así mismo, es utilizado como colorante de papel, lanas, algodón, fibras textiles sintéticas y cabello. Como se mencionó anteriormente, este colorante no es considerado como altamente tóxico, sin embargo, puede causar efectos perjudiciales pues su exposición aguda puede producir aumento de la frecuencia cardiaca, vómitos, shock, formación de cuerpos de Heinz, cianosis, ictericia y tetraplejia y necrosis de los tejidos en humanos⁸. Por esta razón su eliminación de los efluentes resulta de gran importancia.

⁷ PUENTES. Op. cit., p. 8-9.

⁸ ROMINA AVILA, Cintia. Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de *Agave salmiana* como biosorbente. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas, Ingeniería y Medicina. Programas multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, 2011. p 47-48.

Tabla 1. Características técnicas del Azul de Metileno

Azul de Metileno		
Nombre genérico	Azul básico 9 Azul solvente 8	
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-Cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametilitionina	
Número CAS	[61-73-4]	
Colour Index (C.I.)	52015	
Clase	Tiazina	
Ionización	Básico	
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	
Peso molecular	319,86 g/mol	
Solubilidad en agua	3,55%	
Solubilidad en etanol	1,48%	
pH	3 - 4,5 (solución acuosa al 1% a 25°C)	
Punto de fusión	100°C	
Longitud de onda de máx. absorción	665nm	
Dimensiones de la molécula	Longitud	16,9A
	Amplitud	7,4A
	Espesor	3,8A

Fuente. ROMINA AVILA, Cintia. Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de *Agave salmiana* como biosorbente. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas, Ingeniería y Medicina. Programas multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, 2011. p 48.

1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El agua es un recurso indispensable para llevar a cabo procesos ya sean domésticos, agrícolas o industriales en los cuales es imposible no contaminarla ya que en estos procesos son utilizados diferentes productos que pueden contener sustancias minerales, orgánicos, inorgánicos o biológicos, que al entrar en contacto con el agua alteran su composición generando que esta se contamine por lo cual es importante someterla a diferentes procesos donde se recuperaran las propiedades iniciales de esta agua.

Como objetivo principal los tratamientos de agua se enfocan en disminuir la contaminación del agua residual para que finalizado el proceso esta no genere impactos ambientales negativos.

Tabla 2. Tratamientos de aguas residuales

Nivel	Descripción	Tipo de unidad
Preliminar	Remueve material causantes de problemas operacionales como trapos, ramas, arenisca, material.	Rejas, tamices, desarenador, tanques de homogenización, trampas de grasa.
Primario	Remueve una porción de sólidos suspendidos y de materia orgánica	Sedimentador, unidades con inyección de aire, tanque séptico, Imhoff.
Secundario	Remueve materia orgánica biodegradable disuelta o suspendida. Puede ir acompañado de procesos.	Lodos activados, biodiscos, filtros percoladores, humedales, lagunas, reactor UASB.
Terciario	Remueve sólidos suspendidos a través de micro filtración.	Micro filtración, coagulación y precipitación, adsorción por carbón activado, cloración.
Avanzado	Remueve material remanente suspendido o disuelto después de tratamiento biológico.	Destilación, osmosis, cloración, ozonización, intercambio iónico, nano filtración, adsorción por carbón activado, electrodiálisis.

Fuente. ARBOLEDA, Luis Alfonso, *et al.* Manejo integrado del agua. Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente. Manizales: Universidad de Manizales, 2013. 54 p.

1.3.1 Métodos convencionales. Entre los tratamientos convencionales que se pueden llevar a cabo se encuentran los de tipo físico, lo cuales no alteran la composición estructural del contaminante presente en el cuerpo de agua residual. Por otro lado están los químicos, en los que se produce una transformación en la estructura del compuesto tratado y biológicos donde los microorganismos degradan las moléculas contaminantes, también llamadas moléculas biodegradables⁹.

Los métodos aeróbicos, anaeróbicos y de lodos activos hacen parte de los tratamientos biológicos. Debido a su facilidad en la implementación y operación de este tipo de tratamientos, además del poco mantenimiento que se les debe realizar y la seguridad que ofrecen para las personas que se encuentran en contacto directo con la planta de tratamiento, están en la mira de algunas empresas e industrias que desean innovar en el sector ambiental y social, ya que no generan ningún tipo de sustancias adversas para la naturaleza, ni para los individuos que hacen parte de ella; estos métodos son bastante selectivos ya que dependen de la estructura de la molécula del contaminante que se desea retirar o eliminar. Aunque también

⁹ VALLET, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense De Madrid. Facultad De Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química, 2013. 24 p.

presentan como todos los demás tratamientos algunas desventajas como la susceptibilidad a algunas toxinas, la concentración de material orgánico presente en la muestra de agua no puede ser muy alta ya que el tratamiento resultaría poco efectivo además de incrementarse demasiado su tiempo de operación, y la generación de lodos implicando la adición de etapas para su separación y tratamiento. Por esto, deben ser evaluadas detalladamente las condiciones a las que se requiere llevar a cabo la operación, para de esta manera asegurar su efectividad a la hora de tratar el cuerpo de agua residual.

Otros tratamientos como el intercambio iónico, la oxidación térmica (Combustión), precipitación y oxidación química, son algunos de los más relevantes en cuanto a tratamientos químicos se refiere, ya que estos presentan ventajas importantes a la hora de su implementación como lo son, la eliminación de contaminantes disueltos en cortos tiempos, el alto grado de tratamiento en la degradación de moléculas orgánicas e inorgánicas complejas y la mayoría de los metales pesados, y una de las más importantes podría decirse, es que no generan residuos secundarios, lo cual reduce significativamente los gastos de mantenimiento, ya que una de sus principales desventajas son los elevados costos de capital y operación, pero cabe aclarar que no es la única de sus desventajas debido a que también debe tenerse en cuenta la dificultad que presenta la implementación de los reactores de lecho fluidizado y empacado, en procesos más avanzados y en estudios recientes¹⁰.

Por último, se encuentran los métodos fisicoquímicos, como filtración, adsorción, flotación por aire, extracción, floculación y sedimentación. Estos abarcan gran parte de los tratamientos más comunes que se llevan a cabo en la mayoría de las industrias que no requieren procesos avanzados para la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales. De forma general estos métodos se encargan de la remoción de metales, moléculas orgánicas e inorgánicas presentando diferentes beneficios como su implementación sencilla, bajo costo, la facilidad de uso y la seguridad en su operación, aunque por otro lado estos presentan algunas desventajas como la alta emisión de sustancias volátiles, difícil mantenimiento, tiempos de operación largos y en algunos casos producción de lodos.

Algunos de los procesos mencionados anteriormente traen consigo inconvenientes sin resolver como, por ejemplo; la remoción de moléculas orgánicas o inorgánicas mediante el uso de carbón activado, ya que este método consiste en atrapar dichas moléculas dentro de los poros del carbón activado, lo cual hace que el contaminante simplemente pase de un medio a otro, mas no lo elimina ni degrada, que es lo que se pretende con un tratamiento de aguas residuales, por lo que el problema persiste.

¹⁰ RODRIGEZ NARVAEZ, Oscar M, *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. En: Chemical Engineering Journal. Abril, 2017. p. 361-380.

Otro claro ejemplo es la fotocatalisis, que emplea luz ultravioleta para excitar los catalizadores heterogéneos de TiO_2 , a pesar de ser un método eficaz a la hora de la mineralización de moléculas indeseables en los cuerpos de agua este presenta dos problemas claves, el primero es que la concentración del contaminante no puede superar cifras de docenas de ppm, lo cual es bajo comparado con las concentraciones que se encuentran en los desechos de algunas industrias; el segundo y más relevante es su implementación, ya que llevar el proceso a una escala piloto o industrial conllevaría a una inversión exagerada debido a la necesidad de la luz ultravioleta. Por otro lado, está la incineración, empleada sólo cuando la concentración de contaminantes es suficientemente elevada y los residuos especialmente tóxicos, requieren temperaturas superiores a 800°C para su desintegración total, a pesar de ser uno de los procesos más eficaces resulta uno de los más costos también.

Dada la problemática planteada, surgen métodos que buscan la degradación de la materia orgánica diluida hasta CO_2 y H_2O en condiciones en donde se favorezca los bajos costos de implementación ¹¹.

1.3.2 Tratamientos avanzados. La oxidación por vía húmeda puede definirse como la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en solución acuosa o suspensión, en presencia de oxígeno. La ozonización, la oxidación con oxígeno del aire (WAO) y con peróxido de hidrógeno (CWPO) son los principales procesos que hacen parte de este grupo¹². Este tipo de tratamientos presentan algunas dificultades a la hora de su implementación, un ejemplo claro de esto sería el costo, debido a las condiciones de operación a las que deben funcionar los reactores, ya que deben ser llevados a temperaturas elevadas para garantizar que la velocidad de reacción sea lo más alta posible y presiones considerablemente altas para mantener el agua en estado líquido, para de esta manera asegurar que el oxígeno presente en la reacción aumente. Otro inconveniente que se debe considerar son los tiempos prolongados de retención y los materiales con los cuales deben ser construidos los reactores ya que estos deben ser resistentes a la corrosión. Por esto es importante seguir en la búsqueda de tratamientos igual de eficientes, pero más económicos a la hora de su implementación.

1.3.2.1 PAOS (Procesos Avanzados De Oxidación). Los procesos avanzados de oxidación se consideran una nueva propuesta amigable con el medio ambiente con el fin de aprovechar la alta reactividad y baja selectividad que muestran los radicales para llevar a cabo la mineralización completa de la mayoría de compuestos orgánicos. Los procesos catalíticos y no catalíticos en los cuales se

¹¹ PEÑELA, Gustavo y MORATÓ, Jordi. Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas [en línea].

¹² HAN, Jing, et al. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. En: Applied Catalysis A: General. Agosto, 2016. p. 72-80.

forma un radical hidroxilo encargado de oxidar la materia orgánica se encuentran resumidos en la tabla 2.

Tabla 3. Condiciones generales de los procesos avanzados de oxidación.

PAOS	Condiciones Generales de Operación
Fenton – Foto-Fenton	T: ambiente - 70°C P: Ambiente Agente oxidante: H ₂ O ₂ Especies Catalítica: Fe ⁺² , Fe ⁺³ o Cu ⁺² Radiación: Opcional UV
Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)	T: ambiente - 70°C P: Ambiente Agente oxidante: H ₂ O ₂ Especies Catalítica: Fe ⁺² , Fe ⁺³ o Cu ⁺² fase heterogénea Radiación: No es necesaria
CWAO	T: 120-160°C P: 1-20Mpa Agente oxidante: O ₂ - Aire Especies Catalítica: Óxidos de Cu, Mn, Ce, Fe y Pt soportados en fase heterogénea Radiación: No es necesaria
Ultrasonidos	T: Variable P: Ambiente Agente oxidante: H ₂ O ₂ , O ₂ Especies Catalítica: TiO ₂ en fase heterogénea Radiación: Ondas sonoras con altas frecuencias
Fotocatálisis	T: Variable P: Ambiente Agente oxidante: H ₂ O ₂ , O ₂ Especies Catalítica: TiO ₂ en fase heterogénea Radiación: UV- solar

Fuente. NOYOLA, Adalberto, et al. Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas [en línea]. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de ingeniería, 2013.

- Procesos Fenton y relacionados.** Este es uno de los tratamientos que más se emplean a nivel comercial debido a su sencilla implementación. Su reactivo principal es el peróxido de hidrogeno y sales de hierro (Fe⁺²) debido a que estos forman el radical hidroxilo (HO•) consecuencia de la ruptura homolítica del enlace O—O en el H₂O₂. Dicho radical posee un alto poder oxidante generando altas velocidad de reacción con materia orgánica, lo cual es bastante favorable en un tratamiento de aguas debido a que el contaminante que se encuentra en mayor proporción es esta.

La materia orgánica se puede oxidar por distintas vías teniendo en cuenta la naturaleza de los contaminantes, entre estas se encuentra la radicalización de átomos de hidrogeno y adición del HO· a un compuesto insaturado, alifático o aromático¹³. En esta reacción se presenta un periodo previo llamado de inducción en el cual se muestra una baja selectividad de ataque lo cual permite y facilita la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja donde el ataque sobre los sustratos orgánicos ocurre rápidamente llevando a la formación de radicales orgánicos (R·)¹⁴.

La presencia simultánea de oxígeno con el peróxido de hidrógeno en la reacción tiene un efecto sinérgico lo cual se puede notar debido a su contribución a incrementar la velocidad de propagación por lo que ofrece una ruta alternativa para la formación de peroxo-radicales orgánicos, cuyo mecanismo había sido propuesto previamente por (Debellefontaine,1996)¹⁵. En definitiva, bajo condiciones apropiadas, los sustratos orgánicos que se encuentren presentes en el medio de la reacción Fenton resultan total o parcialmente mineralizados hasta CO₂ y H₂O. RH (sustratos orgánicos) + HO· → Intermediarios → CO₂ + H₂O.

Es importante tener en cuenta que la reacción de Fenton es susceptible al cambio en el pH. El comportamiento de la reacción de Fenton es muy susceptible a los valores de pH. Según algunos autores¹⁶ en un intervalo de pH de 2.5 a 3.5 se encuentra la máxima velocidad de eliminación el cual coincide con el intervalo en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima³²; todo esto permitió generar diferentes estudios para ampliar el rango de pH mediante la adición de ciertos metales como el Cu y el Co teniendo a valores dentro de la neutralidad, conllevando a ser más llamativo a nivel industrial.

- **Peroxidación catalítica en fase húmeda (CWPO).** La activación de peróxido de hidrógeno mediante un catalizador solido ha resultado ser el proceso más prometedor debido a ciertas facilidades económicas y tecnológicas que este aporta. Las reacciones de oxidación catalítica están limitadas a los elementos de

¹³ SANTOS-JUANES, L., et al. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 2011. p. 316-323.

¹⁴ DEBELLEFONTAINE, H., et al. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. En: Environmental Pollution. Octubre, 1996. Vol. 92, no. 2, p. 155-164.

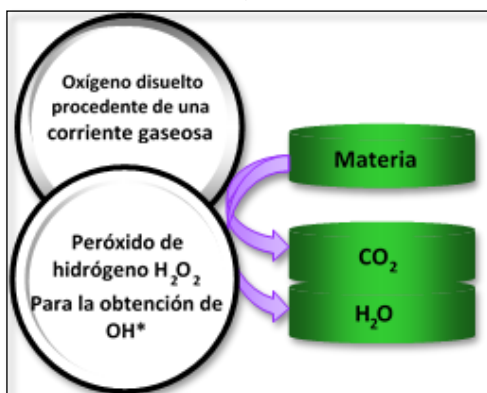
¹⁵ BARRAULT, J., et al. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. Vol. 130, p. 749-754.

¹⁶ IANOŞ, Robert, et al. Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of Ca₃Al₂O₆ powders. En: Cement and Concrete Research. Julio, 2009. Vol. 39, no. 7, p. 566-572.

transición puesto que ellos pueden existir en más de un estado de oxidación, permitiendo establecer un ciclo repetitivo de oxidación-reducción.

La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de iones Fe^{+3}/Fe^{+2} estableció un sistema de reacción análogo con especies de hierro soportadas sobre una superficie adecuada, con el objeto de heterogenizar reacciones de oxidación de compuestos orgánicos¹⁷.

Imagen 3. Oxidación catalítica con peróxido de hidrogeno H_2O_2 .



Fuente. NAVALON, S.; ALVARO, M. and GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: Applied Catalysis B: Environmental. Mayo, 2010. Vol. 99, p. 1-26.

En este Proceso de Oxidación Avanzada (PAOS) ¹⁸ se activa el peróxido de hidrogeno con materiales en los cuales los metales Fe y Cu se inmovilizan garantizando simultáneamente una alta actividad y una elevada estabilidad frente a

¹⁷ TZEDAKIS, T.; SAVALL, A. y CLIFTON, M.J. The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes. En: Journal of Applied Electrochemistry. Noviembre, 1989. Vol. 19, no. 6, p. 911-921.

¹⁸ MOLINA, C.B., et al. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. En: Water Science Technology. Abril, 2010. Vol. 61, p. 2161–2168.

la lixiviación química¹⁹ y a su vez se amplía notablemente el intervalo operativo de pH^{20 21} respecto a la reacción de Fenton en fase homogénea.

1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

El empleo de catalizadores en los procesos por vía húmeda (CWPO), permite incrementar la velocidad de la reacción y además producir intermediarios que degraden mediante la oxidación catalítica la materia orgánica hasta obtener CO₂ y H₂O por lo cual lo hace un proceso altamente llamativo para el tratamiento de aguas residuales. Todos los CWPO tienen en común el empleo de radicales HO·, como especie oxidante, generados mediante la activación catalítica, principalmente, de H₂O₂ la cual es altamente reactiva y presenta baja selectividad de ataque sobre moléculas orgánicas, lo que la hace atractiva para los problemas de contaminación.

En teoría se han utilizado catalizadores homogéneos y heterogéneos con el fin de mejorar las condiciones de presión, temperatura y tiempo de residencia. Algunos procesos como el de la *Ciba Geigy* usado en Alemania y Suiza emplean sales de cobre (Cu)²², constituyéndose estas en uno de los catalizadores más eficientes alcanzando un 95 a 99% de conversión de compuestos orgánicos en aguas residuales a 300°C. Los catalizadores homogéneos más eficientes para los dichos procesos son las sales de Cu o de Fe en los cuales la fase activa generalmente es un metal soportado, un óxido o una mezcla de óxidos.

Los catalizadores heterogéneos deberán tener una actividad elevada y además debe tender a mantenerse a lo largo del tiempo por lo cual los soportes más empleados son alúmina, sílica, óxidos de Ce, Ti, Zn, Zr, algunos aluminatos y algunas zeolitas²³. Estos son sólidos donde las reacciones ocurren en la superficie,

¹⁹ GUÉLOU, E., et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Applied Catalysis B: Environmental. Diciembre, 2003. Vol. 44, p.1-8.

²⁰ TIMOFEEVA, M.N., et al. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. En: Applied Catalysis B: Environmental. Mayo, 2009. Vol. 90, p. 618-627.

²¹ MATILAINEN, Anu y SILLANPÄÄ, Mika. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. En: Chemosphere. Junio, 2010. Vol. 80, no. 4, p. 351-365.

²² XU, Aihua, et al. Influence of partial replacement of Cu by Fe on the CWO of phenol in the Cu_{0.5-x}Fe_xZn_{0.5}Al₂O₄ spinel catalysts. En: Catalysis Communications. Agosto, 2006. Vol. 7, no. 8, p. 513-517.

²³ INCHAURRONGO, N.S., et al. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. En: Chemical Engineering Journal. Agosto, 2012. Vol.198-199, p. 426-434.

mientras que los reactivos son gases o líquidos, presentando un efecto importante en la velocidad de reacción y el tamaño de las partículas.

En la catálisis heterogénea los catalizadores son normalmente apoyados por un segundo material que actúa ya sea para mejorar la eficacia o para reducir al mínimo el costo. En los cuales se encuentran aquellos basados en sistemas de metales nobles como Pd, Pt y Au, muy eficaces y ciertos óxidos de transición como el Fe, Ni, Co, Cu, Mn y Cu que pueden ser menos activos y establecen un orden de actividad, teniendo además la ventaja de ser más económico y resistentes al envenenamiento²⁴.

1.4.1 Catalizadores de Cobre. Los catalizadores que emplean cobre como fase activa para la generación de radicales hidroxilos en el proceso de oxidación avanzada por el método Fenton son una gama de estudio actualmente, los cuales han tenido un gran auge debido a sus buenos resultados en procesos de degradación de contaminantes orgánicos. Este tipo de catalizador, tiene un rango de pH bastante amplio en donde aumenta su capacidad de activación ya que va desde 5 hasta 9, lo cual hace que el proceso reduzca sus costos ya que no es necesario ser tan rigurosos con el seguimiento del pH, además de esto presenta resultados de degradación óptimos alcanzando valores del 96% de degradación.

1.4.2 Catalizadores de Hierro. Es uno de los metales más abundantes del planeta, lo cual lo hace económico, esta característica lo hace de gran interés para ser empleado en procesos de oxidación catalítica ya que también posee la capacidad de formar estructuras poco cristalinas aumentando su actividad al tener una mayor área de contacto. Tiene una alta eficiencia en procesos de degradación de contaminantes orgánicos, en especial los colorantes en los cuales ha alcanzado porcentajes de oxidación el 80% en tan solo 240 min.²⁵

1.4.3 Catalizadores de Manganeso. Los óxidos de manganeso son considerados uno de los catalizadores más activos en reacciones de oxidación, puesto que han revelado eficiencia en procesos de oxidación de CO, deshidrogenación oxidativa de etil-benceno, reducción selectiva de nitrobenzono y otros procesos de oxidación catalítica, además de ser amigables con el medio

²⁴ CASTAÑO ROBAYO, María Haidy. Óxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Tesis de Doctorado en Ciencias-Química. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2014. 213 p.

²⁵ MESQUITA, Aline M., *et al* Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. En: Applied Catalysis B: Environmental. 5 Septiembre, 2016. Vol. 192,p. 286-295.

ambiente²⁶, otra de las propiedades del manganeso como fase activa de catalizador es que forma estructuras solidas amorfas que favorecen las reacciones de oxidación gracias a que tienen una mayor área superficial que entra en contacto con el contaminante a tratar.

1.5 ÓXIDOS MIXTOS

Son aquellos formados por la combinación de los dos óxidos normales de un mismo metal, generalmente estos tienen valencias de +2 y +3 y también +2 y +4. Estos óxidos se encuentran como minerales en la naturaleza, pero también se pueden sintetizar a nivel laboratorio. Los óxidos mixtos se consiguen por fusión a altas temperaturas de los dos óxidos correspondientes que se quieran mezclar mediante diferentes técnicas como síntesis hidrotérmica, coprecipitación, sol-gel micro emulsión e impregnación, así como un método que está siendo desarrollado actualmente y ha mostrado grandes ventajas por sus cortos tiempos como lo es la auto combustión.²⁷

1.5.1 Métodos de obtención de los catalizadores. Los catalizadores son sintetizados principalmente por procesos convencionales, siendo estos mezclados, impregnación y precipitación. En la mayoría de los casos la preparación incluye “el mezclado de soluciones, la precipitación, el lavado, la filtración, el secado, la calcinación y en algunos casos el último paso es la molienda (para producir un polvo fino) o el procesado (para producir pellets).”²⁸

Inicialmente el material sólido obtenido se encuentra saturado con una cantidad de líquido, de tal modo que este se encuentra recubierto por una capa muy fina del mismo líquido por ende el sólido debe ser sometido a una calcinación o secado, este se da en cuatro etapas; la primera es en la que se elimina el líquido que recubre la parte externa y luego el que se encuentra en los poros; la segunda etapa es aquella en la que el vapor que se genera en los poros incide en la evaporación del líquido hacia afuera; en la tercera etapa el líquido libre que se encuentra en los poros se vaporiza y el único líquido que permanecerá en los poros es el agua absorbida en

²⁶ BALDI, Marco, et al. Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 1998. Vol. 16, no. 1, p. 43-51.

²⁷ CARRIZO, José G. *et al.* Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. En: Química Nova, 2012. Vol. 35, No. 6.

²⁸ SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES [Anónimo] [en línea], 2010.

el proceso; y la cuarta y última etapa es en la que esa agua absorbida es retirada por medio del secado hasta el valor de humedad final deseado.

Después del secado la etapa final de la síntesis del catalizador es aquella en la que el precursor catalítico se convierte en su forma activa por medio de la calcinación o reacción a temperaturas superiores a 200°C. En el proceso de calcinación las propiedades físicas y químicas del catalizador se modifican, como por ejemplo el tamaño del poro y la distribución del tamaño del poro, tamaño del grano, etc. Generalmente la calcinación se lleva a cabo en presencia de aire o en una mezcla gaseosa para así descomponer las sales produciendo las fases activas.

“Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura, mientras que el primero ocurre generalmente alrededor de los 100°C, la segunda se da a temperaturas partiendo de 200°C hasta 1200°C”²⁹.

1.5.1.1 Autocombustión. El objetivo del diseño y síntesis de catalizadores es la obtención de materiales con estructuras cristalinas, defectos y área superficial particulares que les otorgue un desempeño catalítico adecuado en una reacción química particular. En este contexto, la selección y optimización del método de preparación de los catalizadores es de gran importancia toda vez que orienta y determina las propiedades que exhibe el material. Dentro de la selección del método de síntesis es necesario tener en cuenta parámetros tales como cambios de pH, requerimientos de tiempo, consumo energético y el empleo de reactivos químicos costosos, entre otros.³⁰

Existe una gran variedad de métodos de síntesis de catalizadores y es tarea del investigador seleccionar y optimizar la metodología adecuada para llegar a materiales con un desempeño catalítico deseado en reacciones de interés. Dentro de los múltiples métodos de síntesis se destacan los procesos de autocombustión, usualmente empleados en la preparación de óxidos mixtos. Este método de síntesis es sencillo, versátil y permite obtener sólidos con pureza elevada en tiempos cortos y con bajos costos. En adición, materiales obtenidos por autocombustión tienen mayor resistencia a la sinterización, aumento del área superficial, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos³¹.

²⁹ CARBALLO SUÁREZ, Luis María. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería. Bogotá D.C., 2002.

³⁰ LI, Peng, et al. Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods. En: Applied Catalysis B: Environmental. Enero, 2011. Vol. 101, no. 3-4, p. 570-579.

³¹ ZHU, Linlin, et al. Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O₃ Perovskite for Methane Combustion. En: Chinese Journal of Catalysis. Agosto, 2010. Vol. 31, no. 8, p. 1006-1012.

El proceso comprende la reacción exotérmica entre un agente reductor correspondiente a una sal orgánica que se clasifica de acuerdo a sus funciones químicas (combustible) y un agente oxidante que puede ser oxígeno atmosférico o una sal metálica tal como un nitrato. Los sólidos obtenidos tienen un rango amplio de tamaños de partícula, cristalinidad y alta pureza. La relación estequiométrica de los reactivos es importante porque puede garantizar que el oxígeno contenido en el agente oxidante reaccione completamente para oxidar o consumir todo el combustible, además de una distribución homogénea de los componentes y tiempos muy cortos de reacción.³²

1.6 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores empleados en diferentes procesos sufren algunas modificaciones en sus propiedades, consecuencia de los tratamientos térmicos y procesos de oxidación-reducción a los cuales son sometidos, por ende, estos deben ser previamente analizados por diferentes pruebas para determinar las características tanto físicas como químicas, además se debe conocer cualitativamente y cuantitativamente como está constituido el catalizador tanto internamente como en la superficie.

- ✓ La composición y estructura química, que permite el análisis y determinación de las proporciones de cada una de las fases previa a los tratamientos, siendo un método indirecto para observar pérdidas en la síntesis,
- ✓ Textura, por medio de la cual se obtiene características como la forma y el tamaño, área superficial y disparidad de la fase activa y por último
- ✓ La actividad y selectividad catalítica la cual proporciona una medida cuantitativa de que tanto un sólido acelera una reacción y que tan estable permanece bajo los parámetros de operación”³³.

1.6.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX). “Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta producidas por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.”³⁴ Esta prueba consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra que se desea caracterizar, variando el ángulo de incidencia para calcular la intensidad de los rayos reflejados, estos se encuentran en un rango desde 10-5 hasta 100 Å.

³² GUO, Xiaoming, et al. Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. En: Journal of Catalysis. Mayo, 2010. Vol. 271, no. 2, p. 178-185.

³³ TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. CONCEPTOS GENERALES. [Anónimo] [en línea]

³⁴ CASTAÑO, María Haidy; MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia, Op. cit.

El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (1912), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Por otro lado, este método también arroja datos relevantes como el tamaño de partícula a través del empleo de la ecuación de Debye- Scherrer que se muestra a continuación.

Ecuación 1. Ecuación de Debye-Scherrer.

$$\tau = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

Fuente. Elaboración propia

Donde τ es el tamaño de partícula, K es el factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la línea de amplitud a la mitad del máximo de intensidad $\Delta (2\theta)$ y θ es el ángulo de Bragg.

1.6.2 Análisis por reducción a temperatura programada (TPR-H₂). Esta técnica es “ampliamente utilizada en catálisis para la caracterización química de sólidos, cuando éstos son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Mediante esta técnica se puede identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte, y determinar la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador”³⁵.

Se fundamenta en la reducción de un sólido mediante un gas, normalmente hidrógeno, al aumentar la temperatura del sistema. Mediante este proceso se logra determinar la cantidad total de hidrógeno consumido. Los ensayos de TPR-H₂ se realizarán, con un detector de conductividad térmica (TCD) y usando un reactor de cuarzo.

1.6.3 Análisis de microscopia electronica de barrido (SEM). Para llevar a cabo la técnica de SEM se debe hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra del sólido, posteriormente registrar los resultados arrojados por el equipo. El haz de electrones se desplaza horizontal y verticalmente por la muestra haciendo que la posición en la que se encuentre el haz coincida con la aparición de un brillo en un punto de la pantalla del equipo. Las muestras deben ser fijadas a cintas de grafito que a su vez están adheridas a unos soportes de latón, después de haber sometido las muestras a desecación si son lo suficientemente conductoras, estas pueden ser analizadas directamente en el microscopio, pero si por el contrario no son

³⁵ IZQUIERDO, Oihane. Producción de Hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Trabajo de Grado (Pregrado en ingeniería química). País Vasco: Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Ingeniería Química, 2014. p. 15

conductoras deben ser sometidas a un baño de oro en una metalizadora durante 4 minutos con una corriente de 25mA.

1.7 CINÉTICA QUÍMICA

“La cinética química puede definirse como el estudio de todos los aspectos de la velocidad con que un sistema químico se acerca a una condición de equilibrio”³⁶. De esta forma, a partir de la cinética química se puede describir la velocidad a la que una reacción química ocurre y su relación con respecto al mecanismo de reacción, permitiendo establecer un vínculo entre la velocidad y diferentes parámetros como lo son las concentraciones iniciales del reactivo, presiones y temperaturas.

1.6.1 Velocidad de reacción. La velocidad de reacción de una reacción química normalmente se expresa y se determina con respecto a la velocidad de descomposición de un reactivo o la velocidad de formación de un producto. Es decir que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de crecimiento o descomposición de la concentración del componente a analizar con respecto al tiempo³⁷.

Para determinar la ley de velocidad de una reacción utilizando cualquier método, es necesario realizar el seguimiento de la concentración de alguno de los reactivos o productos con el tiempo. Para este caso, se utilizarán métodos físicos o continuos empleando las propiedades ópticas del reactivo (Azul de Metileno) como lo es la espectroscopia UV-Vis para la determinación del tiempo necesario para poder llegar a la degradación total del colorante. La velocidad de reacción de la mineralización del Azul de Metileno, se determinará, inicialmente, con base en el planteamiento y desarrollo de una ecuación diferencial de concentración de Azul de Metileno respecto al tiempo como se muestra en la ecuación 1.

Ecuación 2. Ecuación diferencial de concentración respecto al tiempo.

$$V = -\frac{d[AM]}{dt}$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde V es la velocidad de reacción, [AM] es la concentración de AM, y t el tiempo de reacción.

³⁶ HARRIS, Gordon M. Cinética Química. Boston: D.C. Heath and Company, 1973. p. 2.

³⁷ AVERY, H. E. Cinética química básica y mecanismos de reacción. Barcelona: Editorial Reverté, 1982. p. 10.

Por otro lado, también se puede expresar la velocidad de reacción a partir de la ecuación cinética como se muestra en la ecuación 2.

Ecuación 3. Velocidad de reacción a partir de la ecuación cinética.

$$V = k [AM]^n$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde, V es velocidad de reacción, k es la constante de velocidad, [AM] es la concentración de AM y n es el orden de la reacción.

1.6.1.1 Orden de reacción. El orden de reacción hace referencia al término n de la ecuación 2 mostrada anteriormente, el cual representa las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones que se van a analizar; de esta forma se establece una relación directamente proporcional entre la velocidad y las concentraciones en cierta proporción. Generalmente dichos exponentes son números enteros positivos sin embargo en algunas ocasiones pueden llegar a ser fraccionarios y/o negativos.

1.6.1.2 Constante de la velocidad de reacción. La constante de la velocidad de reacción hace referencia al término k de la ecuación 2 mostrada anteriormente; este término cinético representa la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las variables que la afectan. Sin embargo, a diferencia del orden de reacción, este término no se ve afectado por la concentración sino por la temperatura y la presión. La relación de velocidad de reacción con temperatura específica fue propuesta por el químico Arrhenius mediante la ecuación 3, en donde presenta una energía de activación mínima (Ea) que debe poseer la molécula del reactivo para que ocurra la reacción, la cual se determina de forma experimental variando la temperatura de reacción³⁸.

Ecuación 4. Ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde, T es la temperatura de reacción, A es la constante de Arrhenius, Ea es la energía de activación y R es la constante de los gases ideales.

³⁸ FOGLER, H.S. Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera Edición, 2001.

1.6.2 Ecuación concentración – tiempo. Partiendo de la ecuación 2, en donde n es el orden de reacción (adimensional) y k es la constante cinética, cuyas unidades dependen del valor de n. Si se igualan ambas expresiones de velocidad anteriormente mostradas y se integra para diferentes valores de n (0, 1 y 2) se obtienen tres ecuaciones que describen el comportamiento del reactivo analizado en función del tiempo. Los resultados de estas integraciones se ilustran en la imagen 3³⁹.

Imagen 4. Ecuaciones que resultan de la integración en tres supuestos: orden 0, orden 1 y orden 2.

n=0	n=1	n=2
$\frac{d[AM]}{dt} = -k$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[AM]$	$\frac{d[AM]}{dt} = -k[AM]^2$
$[AM] = [AM]_0 - kt$	$\ln[AM] = \ln[AM]_0 - kt$	$\frac{1}{[AM]} = \frac{1}{[AM]_0} + kt$

Fuente. ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. Universidad Politécnica de Valencia, p. 2-4.

Por lo tanto, si se parte de una tabla de datos de [AM] en función del tiempo, se podrá determinar el orden de reacción n y la constante cinética k confirmando cuál de estos tres supuestos se cumple:

- ✓ Si [AM] disminuye de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 0, y la pendiente cambiada de signo será k.
- ✓ Si ln[AM] disminuye de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 1, y la pendiente cambiada de signo será k.
- ✓ Si 1/[AM] aumenta de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 2, y la pendiente será k.

³⁹ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. Universidad Politécnica de Valencia, p. 2-4.

2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA REAL PREVIO AL TRATAMIENTO

La caracterización del agua real previa al tratamiento tiene como finalidad conocer de forma cualitativa y cuantitativa la composición, para así poder replicar muestras de esta. De igual manera, se pretende conocer la diferencia de los valores de los parámetros analizados tras la transformación que esta sufre al someterla al tratamiento de oxidación catalítica con el respectivo catalizador seleccionado.

Para llevar a cabo dicha caracterización, fue necesario establecer los parámetros a evaluar teniendo en cuenta la norma colombiana en la Resolución 631 para vertimientos de aguas puntuales al alcantarillado público. Ya que la norma establece límites máximos permisibles para los sólidos suspendidos totales (SST), color aparente, turbidez, fósforo total, pH, conductividad, TOC y DQO, estos fueron escogidos para llevar a cabo la caracterización antes y después del tratamiento realizado. Debido a que cada parámetro se medirá en diferentes equipos, el muestreo es independiente para cada uno de estos ya que cada prueba requiere una técnica diferente.

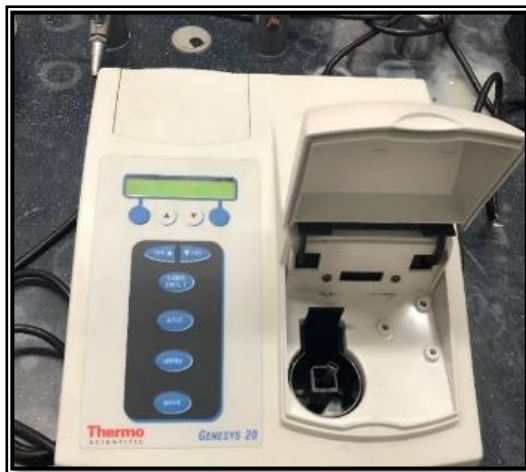
Es necesario señalar que el agua proveniente de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana ha sido tratada con un catalizador de MnCu (trabajo de maestría en desarrollo) y mediante la correlación de patrones (diferentes colorantes que están presentes en el agua real) en un equipo de UV-Vis se determinó que el colorante remanente era azul de metileno.

2.1 ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA UV

La técnica de espectrofotometría UV se basa en la capacidad que tienen las moléculas de absorber energía luminosa, así como de almacenarla en forma de energía interna, permitiendo a la molécula pasar a un estado excitado de la misma. Cada molécula tiene una serie de estados excitados que dependen exclusivamente de su estructura y el espectro de absorción de los compuestos es única para cada molécula, haciendo fácil su detección mediante esta técnica⁴⁰. Por lo tanto, el análisis se lleva a cabo mediante la incidencia de un haz de luz monocromático, el cual pasa a través de una muestra homogénea, en donde un detector fotosensible, se encarga de medir la intensidad del haz de luz a la salida, determinando de esta forma la absorbancia de la muestra analizada.

⁴⁰ FUNDAMENTOS DE QUÍMICA – PRÁCTICA 4. [Anónimo] [en línea], p. 1-4.

Imagen 5. Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.



Fuente. Elaboración propia.

Una vez determinado el tipo de compuesto, en este caso el azul de metileno, se procede a encontrar su respectiva longitud de onda para llevar a cabo un adecuado análisis, en donde se encontró que la máxima longitud de onda a la cual puede ser determinada la absorbancia de este compuesto es de 665 nm⁴¹.

2.1.1 Curva de Calibración de azul de metileno. Una vez establecido el tipo de compuesto, y la longitud de onda a la cual se lee la absorbancia de dicho compuesto, se procede a determinar la concentración de la muestra de agua real mediante una curva de calibración. Esta se realizó preparando diferentes soluciones de azul de metileno a concentraciones conocidas de 1, 2, 3, 5 y 10 ppm, ya que visualmente el color de la muestra de agua real se encontraba dentro de estas tonalidades y por ende no se evalúan concentraciones por debajo de 1ppm ni por encima de 10 ppm. Seguido a esto se midió la absorbancia a 665 nm como se muestra en la tabla a continuación.

⁴¹ MENGFAN, Gao, et al. Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Octubre, 2016. Vol. 67, p. 355-361.

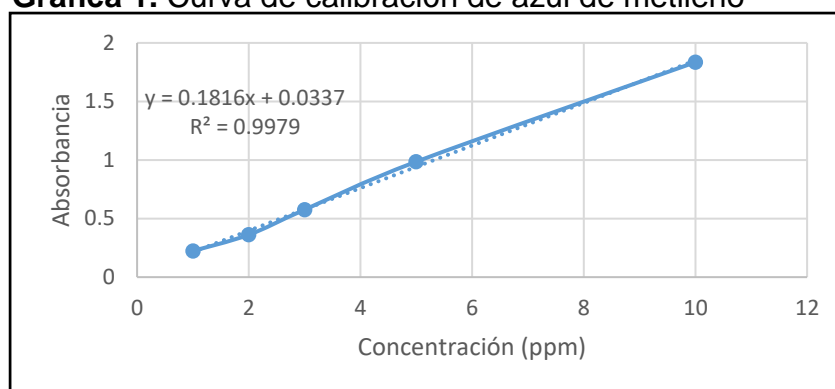
Tabla 4. Datos para la construcción de la curva de calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia
1	0,224
2	0,362
3	0,576
5	0,986
10	1,835

Fuente. Elaboración propia

Una vez tabulados los datos obtenidos de las absorbancias a diferentes concentraciones de azul de metileno, se procedió a graficar absorbancia en función de la concentración como se muestra en la gráfica a continuación.

Gráfica 1. Curva de calibración de azul de metileno



Fuente. Elaboración propia.

En la gráfica 1, se puede observar que se obtuvo un ajuste lineal con un R^2 de 0,9979, lo cual indica que hay una gran asociación entre las variables analizadas y de esta forma es factible utilizar la ecuación de la recta para encontrar la concentración deseada.

Ecuación 5. Ecuación obtenida de la curva de calibración.

$$\text{Absorbancia} = 0,1816 \text{ Concentración (ppm)} + 0,0337$$

Fuente. Elaboración propia.

Posteriormente, se determina la absorbancia de la muestra de agua real, la cual da un valor de 0,502. Una vez teniendo estos datos se procede a despejar y reemplazar en la ecuación 4 para encontrar la concentración de la muestra de agua real como se muestra a continuación.

Ecuación 6. Concentración en ppm de la muestra de agua real.

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{0,502 - 0,0337}{0,1816} = 2,5787 \text{ ppm}$$

Fuente. Elaboración propia.

Una vez conociendo la concentración de azul de metileno de la muestra de agua real a tratar, la cual es de 2,5787 ppm, se determina que las muestras de agua a replicar tendrán una concentración de azul de metileno de 10 ppm teniendo en cuenta un margen de error muy por encima de la concentración hallada ya que en la industria se pueden llegar a encontrar concentraciones de este contaminante que exceden la concentración obtenida de la muestra de agua real en sus desperdicios. Es importante resaltar que para llevar a cabo la evaluación de la degradación de AM, se prepararan muestras de agua sintéticas para tener controlada la concentración del colorante y el pH al que se encuentra la muestra de agua real, para de esta forma evitar que otros factores como pueden ser trazas de otros colorantes, carga biológica u otros contaminantes que no se analizaron de la muestra afecten la degradación ya que el proyecto tiene como finalidad eliminar la molécula de AM del medio.

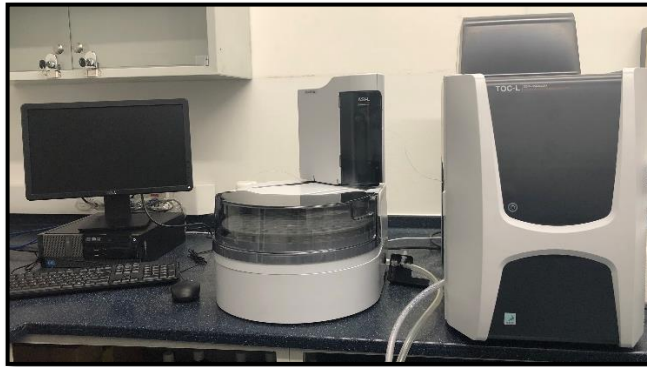
2.2 ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Otro de los parámetros establecidos para evaluar la calidad de agua y la degradación del azul de metileno presente en la muestra de agua real fue el análisis del carbono orgánico total (TOC). Este se llevó a cabo en un analizador modelo TOC-L CPH como se muestra en la imagen 4, el cual emplea un detector infrarrojo no dispersivo para cuantificar el dióxido de carbono generado por la muestra.

Para llevar a cabo el análisis es necesario introducir la muestra, con un flujo de aire constante de 150 mL/min y un 99,9% de pureza, a un horno de combustión a una temperatura de operación de aproximadamente 720°C, el cual contiene un catalizador de Pt/Al₂O₃. Este equipo mide el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC), y la diferencia que se registra de estos dos datos es el carbono orgánico total (TOC). Es importante tener en cuenta la variación del valor del IC después del tratamiento, ya que este nos permite apreciar si efectivamente hubo una mineralización de los componentes orgánicos presentes y no una adsorción de estos.

Para la determinación de este valor el equipo inyecta la muestra a una cámara la cual contiene una solución de ácido fosfórico al 20% en volumen, donde posteriormente el CO₂ se desprende de sales inorgánicas presentes en la muestra como carbonatos y bicarbonatos.

Imagen 6. Analizador modelo TOC-L CPH.



Fuente. Elaboración propia.

El valor de TC hace referencia a cada una de las moléculas de carbono presentes en la muestra, como el contaminante a analizar es un colorante remanente de un agua real, el valor obtenido señala la necesidad aún de un proceso de remoción de esta molécula y bajar los contenidos de materia orgánica presentes en estas aguas residuales.

Tabla 5. Resultados análisis del carbono orgánico total (TOC).

	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)
Muestra de agua previa al tratamiento de CWPO.	112,0	112,9	0,9133

Fuente. Elaboración propia.

2.3 ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar un compuesto orgánico presente en un cuerpo de agua por medio de reacciones químicas, dicha cantidad se mide en mg de O₂/L. Para la medición de este parámetro es necesario preparar la muestra agregando en un tubo de ensayo las sustancias descritas en la tabla a continuación.

Tabla 6. Preparación muestra DQO.

Sustancia	Unidades	Cantidad
Muestra	μL	0,200
Sulfato de Mercurio	g	0,03
Dicromato de Potasio	μL	0,800
Agua destilada	mL	1,5
Ácido sulfúrico	mL	2,5

Fuente. Elaboración propia.

La muestra se introduce en un reactor HANNA HI839800 durante 2 horas a una temperatura de 150°C debido a que es la especificación del equipo, el cual emplea un método de digestión, posteriormente se enfría la muestra para llevarla a un fotómetro HI83099 para la determinación del valor del DQO por colorimetría.

Imagen 7. Equipo HANNA HI839800 y Fotómetro HI83099.



Fuente. HANNA INSTRUMENTS. Productos. Disponible en la web: <https://www.hannachile.com/productos/producto/hi-839800-calentador-de-probetas-dqo-con-capacidad-para-25-viales>. Consultado en (12/02/2019).

Teniendo en cuenta la normatividad colombiana, según la resolución 631 del 2015, por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público, en el artículo 14 en el cual se especifican los parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas – ArnD de actividades asociadas con servicios y otras actividades, específicamente de tratamiento y disposición de residuos (Anexo A), se establece que el límite máximo permisible para el DQO es de 2000mg/L O₂. Comparando este valor con el obtenido del agua real que es 3027mg/L O₂, se evidencia que esta muestra se encuentra fuera del límite permisible, por lo cual no es apta para vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.

2.5 SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES

Todos los cuerpos de agua natural sin tratar, tienen tres tipos de sólidos no sedimentables; los suspendidos, coloidales y los disueltos. Los sólidos suspendidos, los cuales serán analizados en la muestra de agua real, “hacen referencia al material particulado que se mantiene en suspensión en las corrientes de agua superficial y/o residual”⁴². Estos sólidos son transportados gracias a la

⁴² COLOMBIA, DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. Sistema de información del Medio Ambiente. Ficha técnica, 2003.

acción de arrastre y soporte del movimiento del agua; los más pequeños (>0.01mm) no sedimentan rápidamente y se consideran sólidos no sedimentables, mientras que los más grandes (<0.01mm) son generalmente sedimentables⁴³.

Su determinación se lleva a cabo mediante un análisis gravimétrico de la muestra de agua real previa al tratamiento, en donde se retienen las partículas sólidas presentes en un papel filtro por el cual se hace pasar la muestra homogénea; el residuo que queda retenido se seca a 105°C por 12 horas. El incremento del peso del papel filtro representa la cantidad de sólidos suspendidos totales (SST) como se muestra a continuación.

Ecuación 7. Sólidos suspendidos totales previo al tratamiento.

$$SST = \frac{40089,9mg - 38085,4mg}{0,02L} = 100225 \text{ mg/L}$$

Fuente. Elaboración propia.

Teniendo en cuenta la normatividad colombiana, según la resolución 631 del 2015 la cual establece que el límite máximo permisible para los sólidos suspendidos totales (SST) es de 400mg/L, lo que nos indica que la muestra de agua real a tratar excede el límite máximo permisible para tratamiento y disposición de residuos.

2.6 TURBIDEZ

La turbidez es la propiedad óptica de una suspensión que hace que la luz sea reemitida y no transmitida a través de esta⁴⁴. En aguas crudas, esta propiedad determina la presencia de materia suspendida y coloidal como materia orgánica e inorgánica dividida finamente.

Elevados niveles de turbidez (>5 UNT), pueden proteger a los microorganismos de los efectos de desinfección de los diferentes tratamientos, así mismo, puede llegar a estimular la proliferación de bacterias y aumentar la demanda de cloro. Por estos motivos es importante que la turbidez sea menor a 5 UNT para que de esta forma los procesos de desinfección sean eficaces y así mismo, disminuyen los riesgos de

⁴³ COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Determinación de sólidos suspendidos totales en agua secados a 103-105°C [en línea]. Laboratorio de calidad ambiental.

⁴⁴ COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Turbiedad por nefelometría (método B) [en línea]. Programa de fisicoquímica ambiental.

que el agua transporte toxinas que se manifiesten en diversas enfermedades crónicas⁴⁵.

Para la determinación de la turbiedad de la muestra antes del tratamiento, se utilizó un turbidímetro HANNA HI 98703 diseñado para medir baja turbiedad, con detectores de luz dispersa localizada a 90° del haz incidente. El reporte del equipo frente a la turbidez de la muestra previa al tratamiento fue de 0,49 unidades de turbiedad nefelométrica (NTU) en una dilución 1/100 mL de la muestra.

En cuanto a la normatividad colombiana, según la resolución 2115 del 2007 por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, en el artículo 2°, en donde se establecen los valores máximos aceptables para la turbiedad el cual es de 2 NTU. Con respecto a este parámetro, se puede observar que el valor obtenido de la muestra de agua real de 0,49 NTU se encuentra entre los límites establecidos para este parámetro.

2.7 COLOR APARENTE

El color de una muestra de agua depende de las sustancias disueltas y suspendidas que esta contenga. Se clasifica como color real aquel que depende únicamente del agua y sus partículas disueltas, mientras que el color aparente tiene en cuenta también las partículas en suspensión por lo que se determina en la muestra de agua real sin filtrarla o centrifugarla.

En este caso, se determinó el color aparente de la muestra de agua previo al tratamiento mediante un método espectrofotométrico en donde el color es determinado a partir de la cantidad de luz transmitida a través de la muestra tomando como blanco agua destilada, para este caso el equipo arrojó un valor de 23 unidades de platino cobalto (PCU) de una dilución 1/100 mL de la muestra de agua real.

En cuanto a este parámetro, en la resolución 631 del 2015 no se establece un valor máximo permisible, mientras que en la resolución 2115 del 2007 se establece que el valor máximo aceptable de color aparente para el agua de consumo humano es de 15PCU. Tomando en cuenta el límite máximo permisible de la última resolución mencionada, se puede observar que el valor de color aparente de la muestra de agua real sobrepasa este parámetro.

⁴⁵ MARCO, Leandro, et al. La turbidez como indicador básico de calidad de aguas potabilizadas a partir de fuentes superficiales. Propuestas a propósito del estudio del sistema de potabilización y distribución en la ciudad de Concepción del Uruguay (Entre Ríos, Argentina). En: Higiene y Sanidad Ambiental. 2004. Vol. 4, p. 72-82.

2.8 CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO TOTAL (PT)

El fósforo es un elemento esencial para la vida siendo este un factor clave limitador de nutrientes para los organismos que habitan en los diferentes cuerpos de agua, sin embargo, la presencia de este elemento junto con el Nitrógeno contribuye a la eutrofización de lagos y otros cuerpos de agua.

La presencia de este elemento en aguas naturales y residuales se encuentra exclusivamente como fosfatos, los cuales se clasifican en ortofosfatos, fosfatos condensados y fosfatos orgánicos⁴⁶. El origen de estos compuestos es el lixiviado de los terrenos que atraviesa el efluente o bien por contaminación orgánica; además, actualmente la contaminación por fósforo artificial ha aumentado debido al uso de detergente polifosfatados.

El fósforo total es una medida de la concentración del fósforo que se encuentra biológicamente disponible en el cuerpo de agua analizado, ya que no todo el fósforo presente está realmente disponible como nutriente para los organismos.

La normativa colombiana establece límites para la concentración de fósforo soluble según la resolución 2115 de 2007, en el artículo 7° en donde se disponen las características químicas que tienen consecuencias económicas e indirectas sobre la salud humana se establece que el valor aceptable para la concentración de fosfatos en el agua para consumo humano (potable) debe ser menor o igual a 0,5mg/L de PO^{-3} . En cuanto a la concentración de fósforo total (PT) no existe un límite máximo permisible en la normatividad colombiana. Para este caso, la concentración de fósforo soluble en la muestra de agua real previo al tratamiento fue de 0,51mg/L de PO^{-3} en una dilución 1/100mL, la cual fue medida en el equipo HANNA HI839800 y Fotómetro HI83099 que se muestra en la imagen 7, llenando un dial con la muestra de agua real previo al tratamiento de CWPO y colocándolo al interior del equipo el cual arroja el resultado de manera inmediata.

2.9 CONDUCTIVIDAD

La conductividad es la propiedad que poseen las soluciones acuosas de conducir la corriente eléctrica. Esta propiedad depende de la presencia de iones, su concentración, movilidad, valencia y de la temperatura de la medición. Por lo tanto, al haber moléculas orgánicas no disociadas presentes en el agua hacen que la conductividad disminuya; como, por ejemplo, el agua pura tiene muy poca conductividad, lo que representa una pequeña cantidad de sólidos disueltos⁴⁷.

⁴⁶ COLOMBIA, DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. Sistema de información del medio ambiente. Ficha técnica, 2005.

⁴⁷ COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Conductividad eléctrica en agua. Laboratorio de calidad ambiental. Julio, 2006.

En la normatividad colombiana no se establecen valores máximos permisibles para este parámetro, por lo cual se toma en cuenta la normatividad argentina, la cual mediante la resolución 35/96 sobre normas de calidad de aguas y efluentes establece que el límite máximo permisible para la conductividad es de 2500 μ S/cm, así mismo establecen un límite recomendable para este parámetro el cual tiene un valor de 1600 μ S/cm.

El valor determinado para la conductividad de la muestra de agua real previa al tratamiento fue de 356 μ S/cm; al comparar este valor con la normatividad argentina se puede observar que está por debajo del límite recomendado para este parámetro. De acuerdo con la caracterización de la muestra de agua real previa al tratamiento, cuyos resultados se presentan en este capítulo, se establece que comparando los valores obtenidos de DQO junto con el de SST con la resolución colombiana 631 del 2015, ambos valores sobrepasan el límite máximo permisible para estos parámetros. Sumado a esto, el color aparente de la muestra, comparado con la resolución colombiana 2115 del 2007, también sobrepasa el límite máximo para este parámetro; sin embargo, cabe mencionar que esta resolución establece los parámetros del agua para consumo humano mas no para vertimientos. Debido a lo anteriormente mencionado, se busca reducir estos valores por debajo del límite máximo permisible para cada uno mediante el tratamiento de CWPO.

Por otro lado, en cuanto a los resultados obtenidos del TOC y la cromatografía de gases, se espera comparar estos resultados con los valores obtenidos de la caracterización después de haber realizado el tratamiento propuesto, para determinar el porcentaje de mineralización alcanzado, así como los posibles compuestos generados a partir de los rompimientos de la molécula de azul de metileno.

Tabla 7. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua antes del tratamiento.

Parámetro	Unidades	Valor antes	Límite máximo permisible
TOC	mg/L	112.0	NA
TC	mg/L	112.9	NA
IC	mg/L	0.9133	NA
DQO	mg/L O ₂	3027	2000
SST	mg/L	100225	400
Turbidez	NTU	0.69	2
Color aparente	PCU	23	15
Fosforo total	mg/L PO ⁻³	0.51	NA
pH		8	
Conductividad	μ S/cm	536	2500

Fuente. Elaboración propia.

3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, se destacan las reacciones tipo Fenton; donde la activación del peróxido de hidrógeno mediante el uso de un catalizador permite la obtención de radicales libres de hidroxilo, los cuales se encargan de degradar y mineralizar el contaminante a tratar.

Este tipo de reacción ha sido uno de los métodos con mejores resultados de remoción y mineralización de contaminantes debido a su gran eficacia en tiempos realmente cortos, logrando bajos costos de implementación y escalado ya que la mayoría de estas reacciones se lleva a cabo en condiciones moderadas. Debido a lo anterior, se han desarrollado y modificado diversas alternativas para la síntesis de catalizadores en estado sólido y su caracterización con el fin de mejorar la actividad, selectividad y estabilidad, al igual que la reducción de materia prima y tiempos de producción.

Los catalizadores en estado sólido constan de dos características básicas, por un lado, se encuentra el soporte, el cual consiste en un óxido o una mezcla de ellos que permiten la facilidad de los procesos de adsorción y mejora de la disposición de los metales sobre esta, y la segunda conocida como el sitio activo o la fase activa, la cual representa las propiedades catalíticas del mismo.

Existen numerosas técnicas para la síntesis de este tipo de catalizadores, entre los más comunes se encuentran la coprecipitación, sol-gel, impregnación, reducción, micro emulsión inversa y técnicas de autocombustión, con lo que se busca maximizar el área superficial, la porosidad y la dispersión del sólido, para con esto, lograr aumentar la velocidad de reacción y disminuir el tiempo de degradación de los contaminantes.

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores, se seleccionó la técnica de autocombustión para la obtención de los sólidos que se emplearon en las reacciones de CWPO. Inicialmente se sinterizaran sólidos con fase activa de Fe, Cu y Mn, los cuales se evaluarán en experimentos separados para de esta forma escoger los dos mejores y realizar las respectivas mezclas para evaluar un posible efecto cooperativo entre dichos catalizadores.

3.1 TÉCNICA DE AUTOCOMBUSTIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS

Se seleccionó la técnica de autocombustión para la síntesis de los catalizadores, siendo esta una técnica novedosa la cual permite la generación directa de óxidos mixtos con buena distribución y dispersión de fases activas, así como buenas propiedades texturales.

La síntesis se lleva a cabo empleando nitratos metálicos, los cuales actúan como comburentes junto con glicina la cual actúa como combustible. Este tipo de reacción se realiza en un medio acuoso, el cual permite que todos los reactantes se mezclen a nivel molecular, de la misma forma, se utilizan altas temperaturas contribuyendo a la síntesis de productos de alta pureza y cristalinidad. Sumado a esto, la síntesis de sólidos se lleva a cabo en cuestión de horas, y la formación de varios gases permiten la inhibición del crecimiento del tamaño de las partículas y favorecen la síntesis de los sólidos con grandes áreas superficiales⁴⁸.

3.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN

Se seleccionaron los metales Cu y Fe debido a que, según Pamyly L. dos Santos y colaboradores⁴⁹, se encontró que estos son los más adecuados para llevar a cabo la degradación de azul de metileno de soluciones acuosas. Por otro lado, se escogió el Mn debido a tratamientos previos de degradación del Cristal Violeta mediante catálisis oxidativa húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) realizados en el laboratorio de investigación en tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana desarrollados por Paula Riaño⁵⁰ y Katherin Archila⁵¹.

Los óxidos mixtos de Mn Cu y/o Fe, fueron preparados por la técnica de autocombustión a partir de los nitratos de $MgN_2O_6 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, junto con la glicina (H_2NCH_2COOH). Se sintetizaron óxidos mixtos de Mn, Cu, Fe y mezclas de Fe/Cu con relaciones molares (1:1), (1:2) y (2:1) respectivamente con una concentración de 2,5mM/g de sólido, esta concentración fue seleccionada debido a los resultados obtenidos en procesos anteriores llevados a cabo en la Línea de investigación en

⁴⁸ CASTAÑO, María Haidy; MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol. En: Ciencias químicas. Marzo, 2015.

⁴⁹ DOS SANTOS, Pamyly L., et al. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Diciembre, 2016. vol. 424, p. 194-202.

⁵⁰ RIAÑO, Paula Fernanda. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de Ingeniería Química, 2018.

⁵¹ ARCHILA, Katherin Gissela. Catalizadores de Ni y Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxido de doble capa para la degradación del cristal violeta en solución. Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2016. 127p.

tecnología ambiental y de materiales de la Pontificia Universidad Javeriana⁵². Cabe aclarar que la mezcla Mn/Cu fue descartada ya que tras un tratamiento previo se determinó que no logra degradar el azul de metileno.

Tabla 8. Relaciones estequiométricas para la preparación de los catalizadores

Catalizador	Al(g)	Mg(g)	Glicina (g)	Fe(g)	Cu(g)	Mn(g)
Fe	7,5	3,8	7,5	4,0	0	0
Cu	7,5	3,8	7,5	0	2,42	0
Mn	7,5	3,8	7,5	0	0	2,51
Fe/Cu (1:1)	7,5	3,8	7,5	2,0	1,2	0
Fe/Cu (1:2)	7,5	3,8	7,5	1,0	1,81	0
Fe/Cu (2:1)	7,5	3,8	7,5	3,0	0,6	0

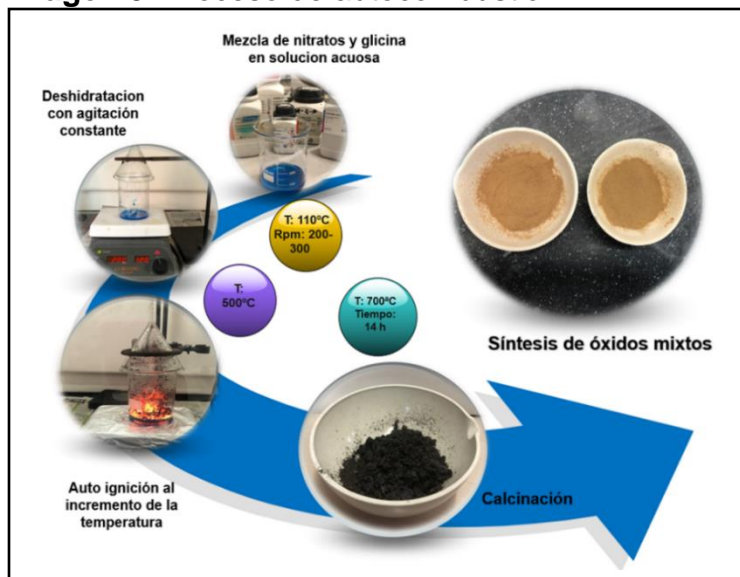
Fuente. Elaboración propia.

Para la preparación de los catalizadores mencionados en la tabla 8 por el método de autocombustión, se mezclaron los nitratos con las relaciones estequiométricas presentadas en la tabla 8, además de la glicina que se adiciono, se agregaron 25mL de agua para homogenizar la mezcla y que las moléculas del sitio activo se dispersen adecuadamente por la superficie del sólido para esto fue necesario una agitación constante de 300 rpm en una plancha de calentamiento.

Posteriormente, la solución obtenida se llevó a 110°C manteniendo la agitación para la eliminación del agua en la solución hasta la formación de un gel. Una vez se obtuvo el gel, la solución se llevó a 500°C proporcionando un choque térmico hasta que ocurrió la ignición formando el óxido respectivo y los productos gaseosos. Los óxidos obtenidos fueron calcinados a 700°C durante 14 horas, para retirar residuos de glicina presentes. Una vez obtenidos los sólidos del proceso de calcinación, fueron macerados para homogenizar el tamaño y ser empleados posteriormente en las reacciones (Imagen 8).

⁵² Ibid.

Imagen 8. Proceso de autocombustión.



Fuente: RIAÑO, Paula F. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrogeno (cwpo) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Ingeniero Químico. Bogota D.C.: Fundacion Universidad de America. Facultad de ingenierias. Departamento de ingeniería Química, 2018. 97 p.

La síntesis de catalizadores mediante el método de autocombustión permitió la obtención de sólidos mixtos en menor tiempo a comparación de métodos tradicionales como por ejemplo la coprecipitación, en donde el tiempo aproximado para la obtención del sólido es de 62 horas⁵³, mientras que, por el método seleccionado, el sólido se obtuvo en aproximadamente 18 horas.

⁵³ *Ibíd.*, p. 3.

Imagen 9. Catalizador de Fe.



Fuente. Elaboración propia.

La concentración del catalizador se estableció en 2,5mM/g de sólido, tomando como base investigaciones previas realizadas dentro de la línea de investigación ITAM de la PUJ. Esta proporción molar de 2,5mM/g de sólido, permite que la fase activa del catalizador se encuentre completamente dispersa dentro del soporte del sólido, obteniendo una mayor actividad catalítica.

Las cantidades de los sólidos sintetizados obtenidos se presentan en la tabla a continuación:

Tabla 9. Cantidad de catalizador obtenido.

Catalizador	Cantidad obtenida (g)
Fe	1,9543
Cu	1,3443
Mn	3,4688
Fe/Cu (1:1)	2,7166
Fe/Cu (1:2)	2,9623
Fe/Cu (2:1)	3,3420

Fuente. Elaboración propia.

4. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para analizar la actividad catalítica del proceso de mineralización del azul de metileno mediante oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno a condiciones ambiente, es indispensable tener en cuenta ciertos factores que se encuentran directamente relacionados con la velocidad de la reacción como lo son la eficiencia de los sólidos sintetizados con respecto a su actividad en tiempos de degradación, selectividad hacia otras sustancias presentes o mineralización total, al igual que la manera de correlacionarlas con los resultados y análisis observados durante la caracterización, de modo que se logre encontrar el catalizador más completo en términos de degradación del azul de metileno.

4.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para llevar a cabo la fase de reacción fue indispensable simular la muestra de agua real, empleando 200mL de agua destilada junto con 2mg de AM, obteniendo así una muestra a una concentración de 10ppm. Es importante resaltar que al utilizar este tipo de agua para la preparación de las muestras, se garantiza que el único contaminante presente será la molécula de AM, de esta forma se evalúa la selectividad del catalizador hacia la molécula de AM y no se verá afectado por la presencia de otros contaminantes como lo es el caso de la muestra de agua real, ya que el propósito de esta experimentación es determinar si efectivamente los catalizadores evaluados degradan la molécula de AM. Para esto, se empleó un beaker de 400mL para simular un reactor tipo semi batch, se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica de los sólidos con las condiciones de reacción presentadas en la siguiente tabla.

Tabla 10. Condiciones de operación.

Variable	Cantidad
Volumen de muestra	200mL
Concentración de AM	10ppm
Cantidad de catalizador	0,5g
Concentración de catalizador	2,5mM/g de solido
Volumen de H ₂ O ₂	25mL
Concentración de H ₂ O ₂	30%w/w
Flujo de aire	2mL/min
Agitación	300rpm
Temperatura de operación	30°C
Presión de operación	Atmosférica

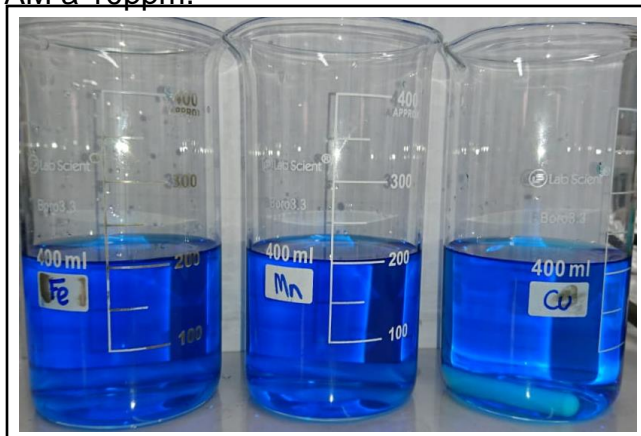
Fuente. Elaboración propia.

La concentración de AM de 10ppm se estableció para mantener un margen de error por encima con respecto a la concentración de la muestra de agua real como ya se mencionó anteriormente presentada en la ecuación 5. El volumen y la concentración

de H_2O_2 junto con la cantidad de catalizador a utilizar fueron seleccionados teniendo en cuenta el artículo de Almeida da Silva⁵⁴. La presión y la temperatura fueron establecidas de esta forma para así llevar a cabo la reacción a condiciones ambiente para disminuir los costos de operación si se piensa en un futuro escalado.

4.1.1 Efecto del metal como catalizador. Para analizar el efecto del metal empelado en la preparación de cada uno de los catalizadores, se tomaron 3 muestras, cada una con 200mL de la muestra de agua sintética de azul de metileno a 10 ppm preparada previamente como se observa en la imagen 10.

Imagen 10. Muestras de agua sintética de AM a 10ppm.



Fuente. Elaboración propia.

A cada uno de los beakers se le adicionaron 0,5g de cada catalizador previamente sintetizado (Mn, Fe y Cu), con el fin de evaluar la actividad de cada uno por separado. Cada beaker se llevó a una plancha de calentamiento para mantener la temperatura de 30°C y la agitación de 300rpm constantes.

Como primera medida, se dejó estabilizar el catalizador durante 30 minutos junto con la solución sintética de azul de metileno y posteriormente se le agregó el peróxido de hidrogeno y el flujo de aire⁵⁵.

El seguimiento de la reacción se hizo a través de la técnica de colorimetría con un espectrofotómetro UV Thermo Scientific GENESYS 20, tomando muestras de 3 mL cada 30 minutos, las cuales fueron centrifugadas durante 10 minutos a 40rpm para garantizar la ausencia de sólidos en la lectura de la absorbancia.

⁵⁴ ALMEIDA DA SILVA, Lindara, et al. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. En: Catalysis Today. Julio, 2017. vol. 289, p. 237-248.

⁵⁵ ARCHILA, Op. cit. p, 127.

Al notar que los resultados obtenidos de absorbancia eran erróneos debido a que registraban un valor superior al inicial, se determinó que el error se presentaba debido a que en la alícuota quedaba presente peróxido de hidrogeno sin reaccionar, lo cual genera un burbujeo afectando la lectura de la absorbancia de la muestra. Para esto, se le adicionaron 0,05g de Tiosulfato de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a cada alícuota tomada antes de centrifugar la muestra, facilitando la neutralización el H_2O_2 en exceso presente en la muestra y de esta forma facilitando la lectura de la absorbancia⁵⁶.

Una vez obtenidos los datos de las absorbancias de las muestras a diferentes tiempos se procedió a determinar el porcentaje de degradación mediante la ecuación 7 mostrando los resultados de los 3 catalizadores utilizados (Mn, Cu y Fe) en la gráfica 2.

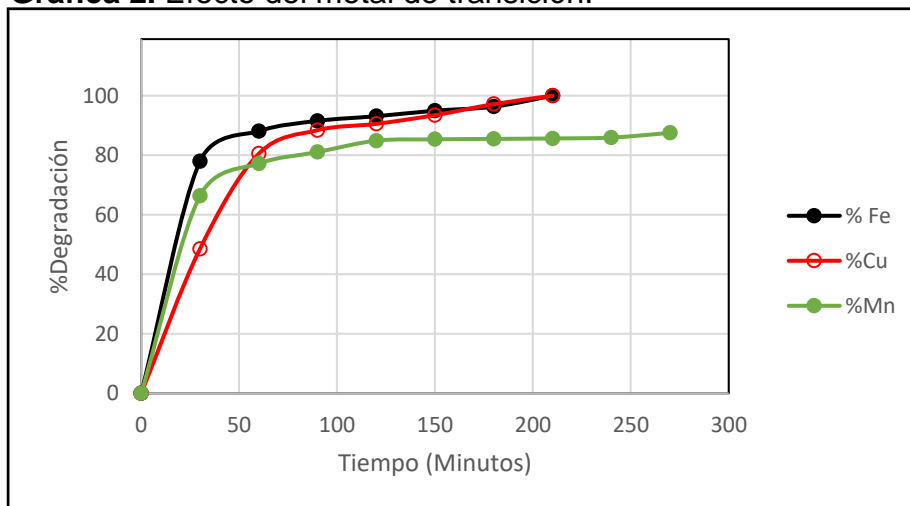
Ecuación 8. Porcentaje de degradación de azul de metileno

$$\% \text{ Degradación} = 100 - \left[\frac{A(t) * 100}{A_0} \right]$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde A(t) es la absorbancia en un tiempo determinado de la reacción y A₀ es la absorbancia inicial.

Gráfica 2. Efecto del metal de transición.



Fuente. Elaboración propia.

⁵⁶ GUZMÁN, José, et al. Evaluation of Solar PhotoFenton and Ozone Based Processes as Citrus Wastewater Pre-treatments. En: Separation and Purification Technology. Marzo, 2016. Vol. 164, p. 155-162.

En los resultados de la oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrógeno plasmados en la gráfica 2, se observa que tanto el catalizador de hierro como el de cobre degradaron en un 100% el azul de metileno a los 210min de reacción; sin embargo, se evidencia que la curva del hierro tiene una mayor pendiente comparada con la de cobre, lo que significa que su velocidad de reacción es mayor. Por otro lado, se puede observar que el manganeso no alcanzó una degradación completa del contaminante, ya que en un tiempo de 270 minutos solo alcanza el 87,5% de degradación y por este motivo se descarta como una posible fase activa para el tratamiento.

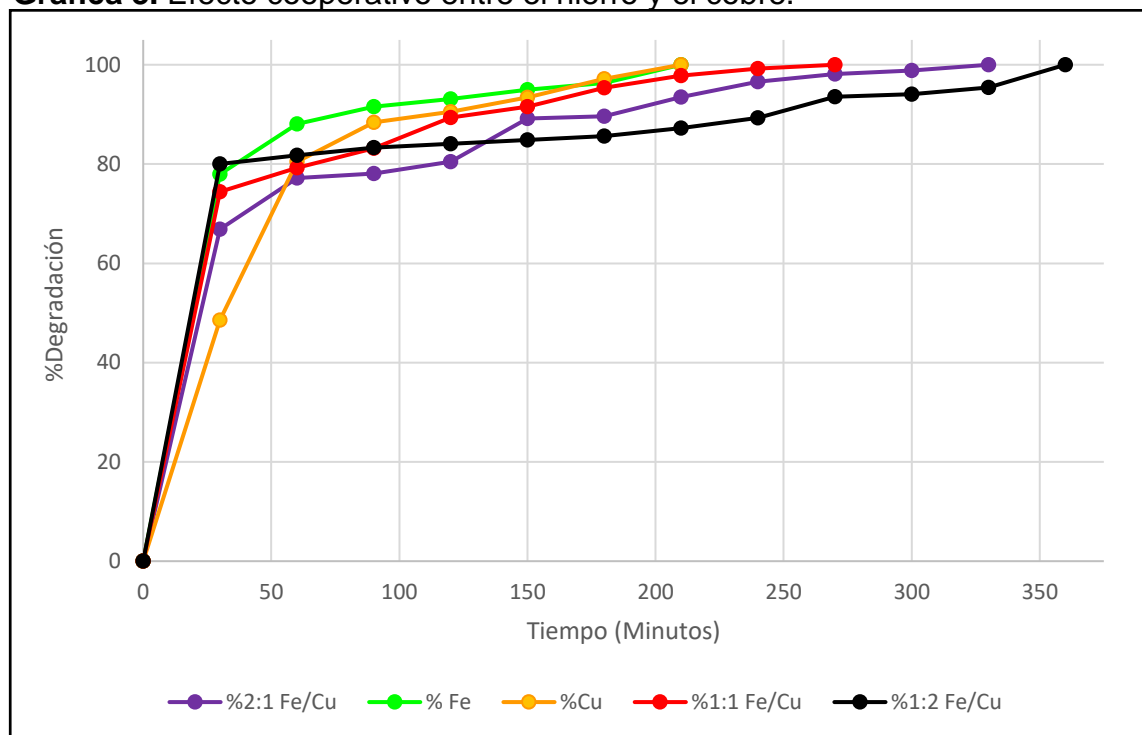
Imagen 11. Resultado de la evaluación del metal de transición



Fuente. Elaboración propia

4.1.2 Efecto cooperativo. A partir de los resultados de la fase activa, se procede a analizar el posible efecto cooperativo de los dos metales de transición con mejor porcentaje de degradación, los cuales fueron hierro y cobre. Para esto, se sintetizaron 3 sólidos de una mezcla de Fe y Cu con diferentes relaciones molares, 1:1, 1:2 y 2:1 manteniendo la concentración de 2,5mM/g de sólido. Para determinar el mejor sólido, se evaluó la degradación de azul de metileno a las condiciones especificadas en la tabla 6, cuyos resultados se muestran en la gráfica a continuación.

Gráfica 3. Efecto cooperativo entre el hierro y el cobre.

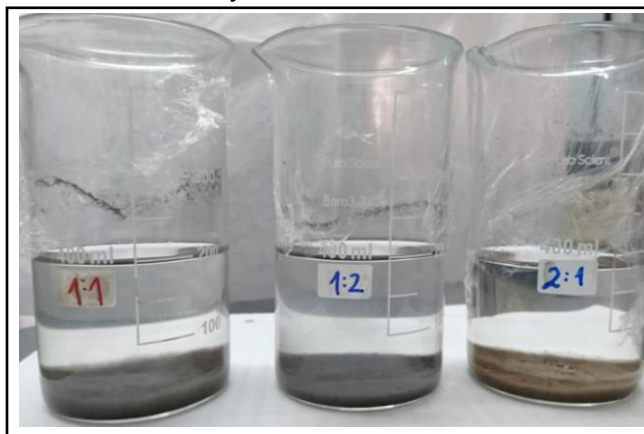


Fuente. Elaboración propia.

En los resultados presentados en la gráfica 3, se observa claramente que la curva con la mayor pendiente es la del catalizador sintetizado únicamente con Fe como fase activa, alcanzando la degradación completa de la molécula de AM a los 210min de reacción, lo que evidencia que no hay un efecto cooperativo entre el Fe y el Cu, no existe una correlación en la que el uso de las fases mixtas optimice las características fisicoquímicas y las propiedades catalíticas en comparación con el sistema exclusivamente de Fe o Cu, ya que la relación que más rápido alcanza la degradación completa del contaminante es la 1:1 Fe/Cu en un tiempo de 280 minutos, es decir, 70 minutos más que los sólidos que solo presentan como fase activa uno de los dos metales.

Por otro lado, se evidencia que las pendientes de las 3 curvas mostradas en la gráfica 3, no difieren mucho entre sí ya que la mayor diferencia entre las 3 pendientes es de 0,44; sin embargo, en este caso la mezcla 1:2, la cual alcanza una mayor pendiente, es la que más tiempo toma para alcanzar el 100% de la degradación de azul de metileno. Por este motivo, se descarta el uso de posibles mezclas entre el Fe y Cu para la eliminación del azul de metileno de la muestra de agua real y se descarta un efecto cooperativo entre estos dos metales.

Imagen 12. Resultado de la evaluación de las mezclas de Fe y Cu.



Fuente. Elaboración propia.

Debido a los resultados obtenidos y presentados en las gráficas 2 y 3, se determinó que la fase activa con mayor selectividad hacia la molécula de AM es el Fe, alcanzando un 100% de degradación a los 210min de reacción, con una velocidad de reacción mayor a la de la reacción llevada a cabo con el catalizador de Cu el cual arrojó también buenos resultados en comparación con el resto de sólidos analizados.

4.1.3 Efecto de la variación de Peróxido de Hidrógeno y cantidad de catalizador en la reacción. Al observar que aún finalizada la reacción de degradación, se generaba un burbujeo después de haber retirado el flujo de aire, se determinó que existía un exceso de H_2O_2 sobrante en las reacciones analizadas, por tal motivo se hace necesario disminuir el volumen empleado, el cual inicialmente fue establecido en 25mL. Igualmente, como se seleccionó la fase activa Fe como mejor catalizador también se evaluó la cantidad de catalizador a utilizar.

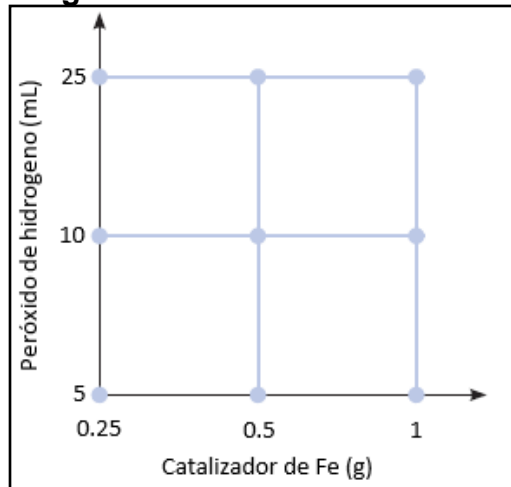
Se esperaba que al aumentar la cantidad de catalizador y el volumen de H_2O_2 empleados en la reacción, esta aumentara su velocidad debido a que habrá una mayor interacción entre las moléculas orgánicas y el oxidante, sin embargo, grandes cantidades de H_2O_2 y de Fe^{2+} limitan el porcentaje de degradación del contaminante, ya que se favorecen las reacciones secundarias⁵⁷. Sumado a esto, el exceso de H_2O_2 que permanece en el medio, posterior al tratamiento aporta toxicidad, lo que obliga a encontrar la cantidad adecuada de H_2O_2 para evitar exceder los límites

⁵⁷ RUBIO, Ainoa. Aplicación del proceso fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. En: Ingeniería y competitividad. Junio, 2014. Vol. 16, no. 2, p. 216.

establecidos de toxicidad para vertimientos industriales ya que se piensa en un futuro el escalado⁵⁸.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se plantea un diseño experimental de tipo factorial 2^3 , en donde se busca disminuir el volumen de peróxido de hidrógeno y de la misma forma encontrar la cantidad de catalizador a la cual se oxida todo el H_2O_2 sin necesidad de generar reacciones secundarias, mejorando los tiempos de degradación de azul de metileno.

Imagen 13. Diseño factorial 3^2 .



Fuente. Elaboración propia.

Para ello se tomaron 2 factores con 3 niveles cada uno, con un total de 9 experimentos en donde se evaluaron todas las combinaciones posibles, como se muestra en la tabla a continuación.

⁵⁸ SALAS C, G. Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil. En: Revista de investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2010. Vol. 13, No. 1, p. 36.

Tabla 11. Diseño factorial 3².

Volumen de H₂O₂ 30%W/W			
Cantidad de catalizador de Fe	25mL de H₂O₂	10mL de H₂O₂	5mL de H₂O₂
1g de Fe	Experimento 1	Experimento 4	Experimento 7
0,5g de Fe	Experimento 2	Experimento 5	Experimento 8
0,25g de Fe	Experimento 3	Experimento 6	Experimento 9

Fuente. Elaboración propia.

Al igual que en los experimentos realizados anteriormente se plantean las mismas condiciones de operación presentadas en la tabla 10, a excepción del volumen de H₂O₂ y la cantidad de catalizador las cuáles serán las variables independientes de la experimentación. Como el objetivo del diseño es disminuir el volumen de H₂O₂ y encontrar la mejor relación carga de catalizador/volumen de H₂O₂ se decide doblar la carga del sólido utilizando 1g de catalizador de Fe y de igual forma reducir la carga a la mitad empleando 0,5g de catalizador de Fe. En cuanto al volumen de H₂O₂, se toman valores de 10mL y 5mL disminuyendo el valor establecido inicialmente.

De igual forma se emplea la técnica de colorimetría utilizando el espectrofotómetro UV donde se obtendrá un valor de absorbancia, la cual será la variable dependiente. Se procede a analizar cada 30 minutos alícuotas de 3mL en ausencia de sólidos; cabe aclarar que se establece un tiempo máximo de 210 minutos ya que este fue el tiempo en el que la reacción alcanzo el 100% de degradación. La variable respuesta de la experimentación será la concentración de azul de metileno removida de la muestra. Dicho esto, se procedió a realizar los experimentos descritos anteriormente.

Para garantizar la reproducibilidad de los experimentos fue necesario realizar un duplicado de cada uno de estos, seguido a esto se procede a realizar un promedio entre los resultados obtenidos de cada experimento con el fin de asegurar un buen

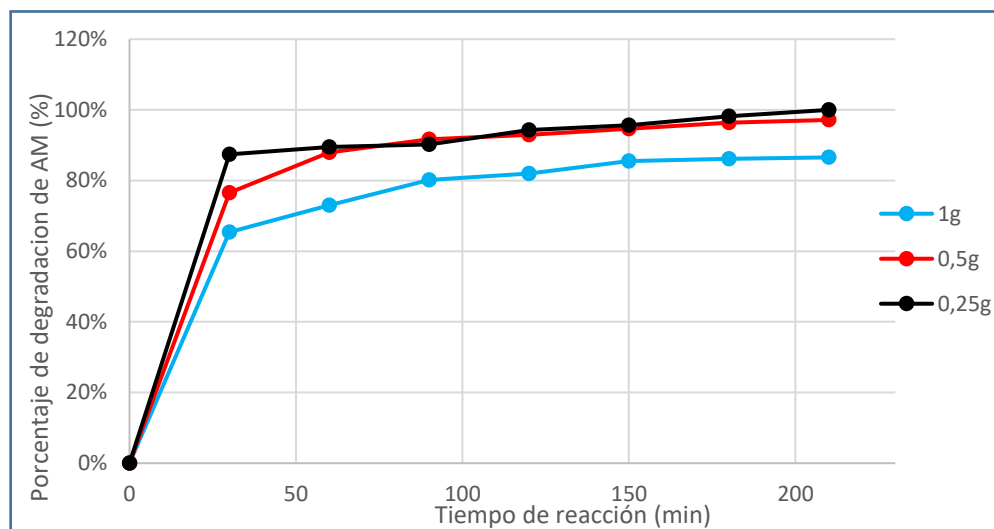
manejo de datos minimizando el error aleatorio el cual nace del hecho de la variabilidad inherente al muestreo y al trabajo experimental.

Así mismo, como se mencionó anteriormente con la ecuación 7 y junto con los datos promedio, se procede a determinar el porcentaje de degradación del azul de metileno de cada uno de los experimentos.

Para analizar estos resultados existen diferentes opciones entre las cuales se contemplaron algunas como; un análisis de varianza (ANOVA) o el método gráfico.

Al revisar cuidadosamente los datos obtenidos de la experimentación se encontró que no hay una variabilidad significativa entre los datos debido a que el comportamiento de los 9 experimentos fue relativamente parecido y en 6 de ellos los porcentajes de degradación alcanzados sobrepasaron el 90%, por este motivo se determinó que el método más adecuado para analizar los resultados obtenidos del diseño de experimentos planteado es con graficas de porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción.

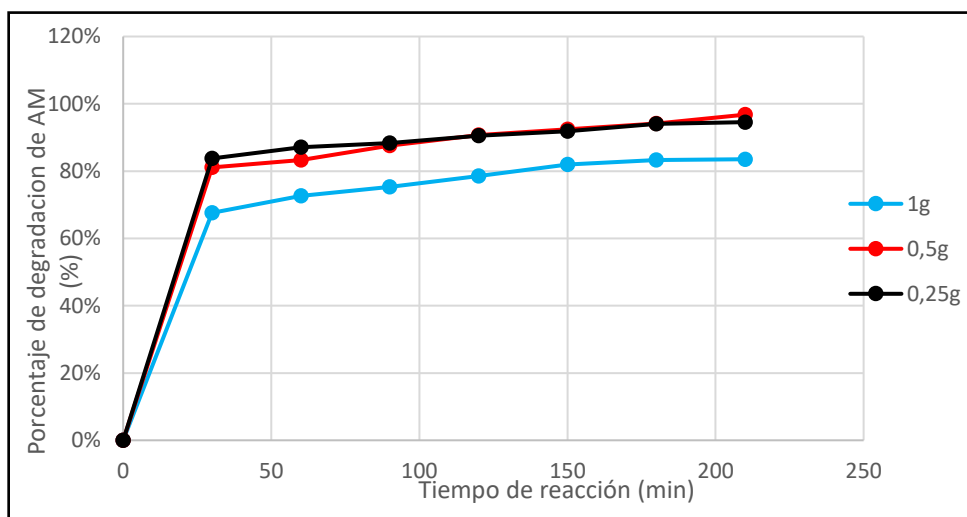
Gráfica 4. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 1, 2 y 3.



Fuente. Elaboración propia.

Como se evidencia en la gráfica 4, en los 3 experimentos se adicionaron 25mL de peróxido de hidrogeno a la muestra de agua sintética contaminada con AM, pero la cantidad de catalizador utilizado en los tres experimentos fue diferente para evaluar la relación entre la carga de catalizador y el volumen de peróxido, como era de esperarse la curva con mayor pendiente es la de 0,25g de catalizador lo cual significa que la velocidad de reacción es mayor que en las otras ya que al reducir la carga del catalizador la reacción se hace más selectiva hacia la degradación del contaminante y no favorece reacciones secundarias.

Gráfica 5. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 4, 5 y 6.

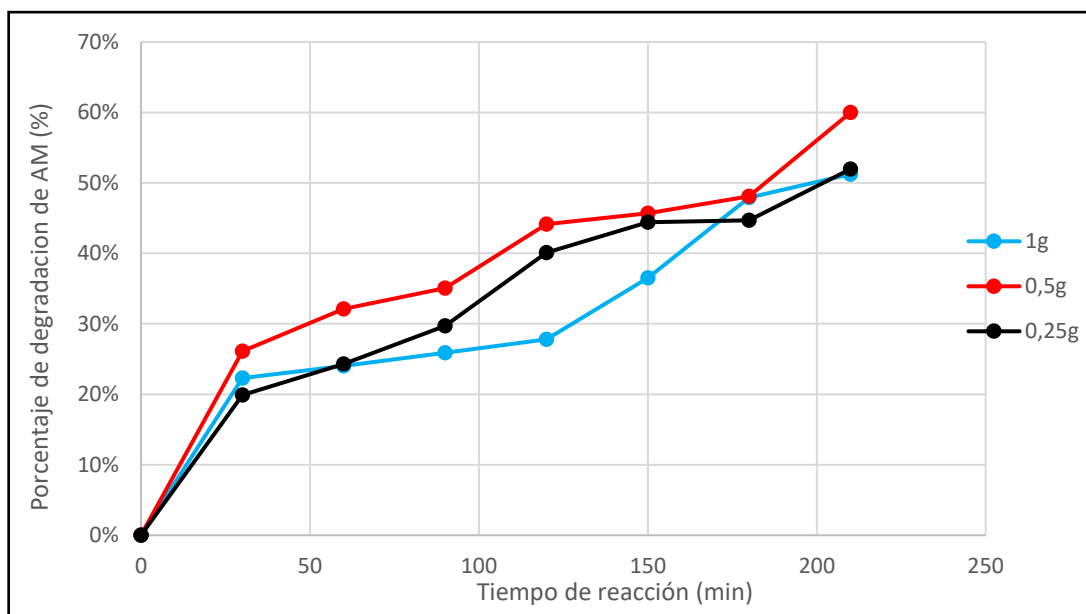


Fuente. Elaboración propia.

Al reducir el volumen de peróxido de hidrogeno a 10mL y emplear las mismas cantidades de catalizador que en los tres experimentos anteriores no se refleja un cambio significativo en ninguna de las curvas, al igual que antes la curva con la mayor pendiente es la de 0,25g de catalizador, aunque con 0,5g se alcanzó el porcentaje de degradación más alto; la de 0,25g estuvo bastante cerca del mismo resultado difiriendo en un 2,2% uno del otro.

Debido a la necesidad de un futuro escalado del proceso, es de suma importancia el factor económico, por ello, del grupo de experimentos variando cantidades y porcentajes de peróxido de hidrógeno, se determinó que el mejor sistema es el que solo utiliza 10mL de peróxido de hidrogeno y tan solo 0,25g de catalizador puesto que este presenta mayores ventajas económicas en comparación con los otros dos experimentos.

Gráfica 6. Porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de reacción, experimentos 7, 8 y 9.



Fuente. Elaboración propia.

Al reducir a 5mL el volumen de H_2O_2 , ninguna de las reacciones supera el 65% de degradación por lo que se descarta la opción de reducir a menos de 10mL el volumen de H_2O_2 .

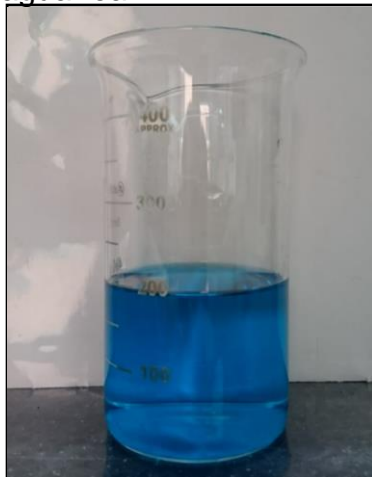
Una vez analizados los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados se determinó que las mejores condiciones de operación son las de los experimentos 3, 5 y 6 debido a que en estos se evidencia una degradación total del contaminante, aunque como se mencionó anteriormente el experimento 6 presenta algunas ventajas sobre los experimentos 3 y 5 como lo es una disminución en la cantidad de catalizador empleado y en el volumen de H_2O_2 lo cual reduce costos de operación y otros problemas como el exceso de peróxido remanente en las alícuotas tomadas a lo largo del muestreo.

En este caso, se evidencia que al aumentar la carga de catalizador se limita el porcentaje de degradación de AM favoreciendo reacciones secundarias indeseadas lo que indica que es factible que se disminuya aún más la carga del catalizador empleado en la reacción. Por otro lado, en cuanto al H_2O_2 se logró disminuir su volumen en un 60%, estableciendo la mejor relación carga de catalizador/Volumen de H_2O_2 en 0,25g de Fe y 10mL de H_2O_2 logrando el 95% de degradación de AM en 210 minutos de reacción.

4.2 EFECTO DE LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN CON LA MUESTRA DE AGUA REAL

Una vez seleccionadas las mejores condiciones de operación, en cuanto a cantidad de catalizador y volumen de H_2O_2 a utilizar para lograr la degradación completa de azul de metileno, se procede a evaluar la reacción en la muestra de agua real.

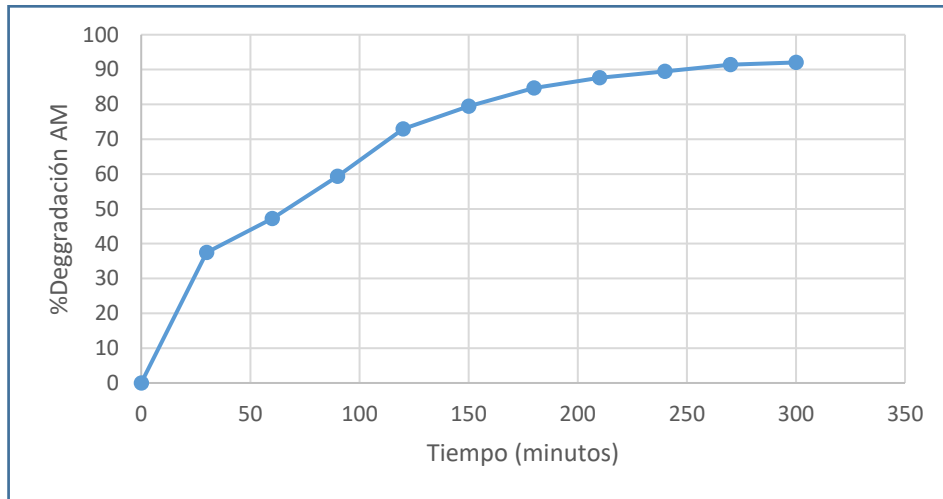
Imagen 14. Muestra de agua real



Fuente. Elaboración propia

La evaluación de la degradación de azul de metileno en la muestra de agua real se realiza de la misma forma que con las soluciones sintéticas, tomando muestras de absorbancia en intervalos de tiempo de 30 minutos para tener un seguimiento de la reacción cuyos resultados de degradación se muestran en la gráfica 7. Para llevar a cabo esta reacción se utilizaron 0,25 g de catalizador de Fe y 10 mL de H_2O_2 , disminuyendo de esta forma en un 60% el volumen de H_2O_2 utilizado en un principio.

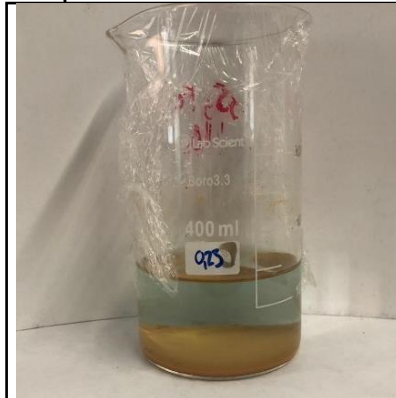
Gráfica 7. Degradación de azul de metileno del agua real mediante CWPO



Fuente. Elaboración propia.

En la gráfica 7 se puede observar que se logró una degradación del 92% de azul de metileno de la muestra de agua real, sin embargo, comparando los resultados que se muestran en la gráfica 2 con la reacción llevada a cabo en la solución sintética de 10ppm de AM a las mismas condiciones de operación, se determina que en la muestra de agua real hay un incremento en el tiempo de reacción de 90 minutos. Este incremento en el tiempo de reacción se debe a la complejidad de tratar un agua real. Con base a la procedencia de la muestra se espera la presencia de diversos contaminantes como material microbiológico, los cuales pueden disminuir la selectividad del catalizador seleccionado frente a la molécula de azul de metileno generando reacciones secundarias no deseadas o bien impidiendo la mineralización completa del contaminante obteniendo productos diferentes a los esperados de esta reacción (CO_2 y H_2O).

Imagen 15. Muestra de agua real posterior al tratamiento.



Fuente. Elaboración propia.

4.2.1 Caracterización del agua real después del tratamiento de oxidación. Es necesario realizar nuevamente los mismos análisis mencionados en el capítulo 2 a la muestra de agua real después del tratamiento CWPO debido a los cambios que esta presenta en su composición debido a la degradación del AM que se evidenció anteriormente, los resultados se presentan en la tabla 12 a continuación.

Tabla 12. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua antes y después del tratamiento.

Parámetro	Unidades	Valor antes	Valor después	Límite máximo permisible
TOC	mg/L	112,0	40,47	NA
TC	mg/L	112,9	44,74	NA
IC	mg/L	0,9133	4,272	NA
DQO	mg/L O ₂	3027	1378	2000
SST	mg/L	100225	1460	400
Turbidez	NTU	0,69	0,49	2
Color aparente	PCU	23	15	15
Fosforo total	mg/L PO ⁻³	0,51	0,34	NA
pH		8	8,9	
Conductividad	μS/cm	536	1425	2500

Fuente. Elaboración propia.

Como era de esperarse el valor del TOC bajó en un 63,7% debido a la generación de CO₂ mediante el rompimiento de la molécula de AM. En cuanto al TC, se observa casi el mismo porcentaje de disminución que el TOC. Por otro lado, el IC es un indicador claro de la formación de nuevos compuestos inorgánicos como lo son ácidos y amidas representando la mineralización de la molécula contaminante, siendo este un resultado satisfactorio ya que se evidencia el proceso de oxidación de la molécula contaminante y no de adsorción, lo cual era una de las posibles alternativas por las que podía desviarse el proceso por la alta porosidad que presenta la fase activa del Fe.

También cabe resaltar que el DQO bajó en un 54,5% alcanzando un valor menor al del límite máximo permisible para vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas, lo cual significa que la muestra de agua tratada ya no requiere una cantidad tan alta de oxígeno para oxidar los compuestos orgánicos presentes en ella, siendo este otro factor importante para corroborar la actividad catalítica del proceso CWPO llevado a cabo.

Como se evidencia en la tabla 15 el resto de los parámetros presentaron una disminución considerable a excepción de la conductividad, siendo los sólidos suspendidos totales, el que presenta la mayor reducción pasando de un valor de 100225mg/L a tan solo 1460mg/L, aunque no alcance a estar dentro de los límites máximos permisibles es un resultado satisfactorio para el proceso, de igual forma

se esperaría que con un tratamiento posterior este valor alcance el límite ya que se encuentra bastante cerca de este, si en dicho tratamiento se logra la disminución de este parámetro el resto de ellos (turbidez, color aparente y fósforo total) también alcanzarían valores menores a los presentados en esta ocasión, aunque estos ya se encuentran dentro de la norma para vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas. Por último, cabe resaltar que el aumento en el valor de la conductividad se debe a la disociación de las moléculas orgánicas presentes en la muestra de agua real producto del rompimiento del AM.

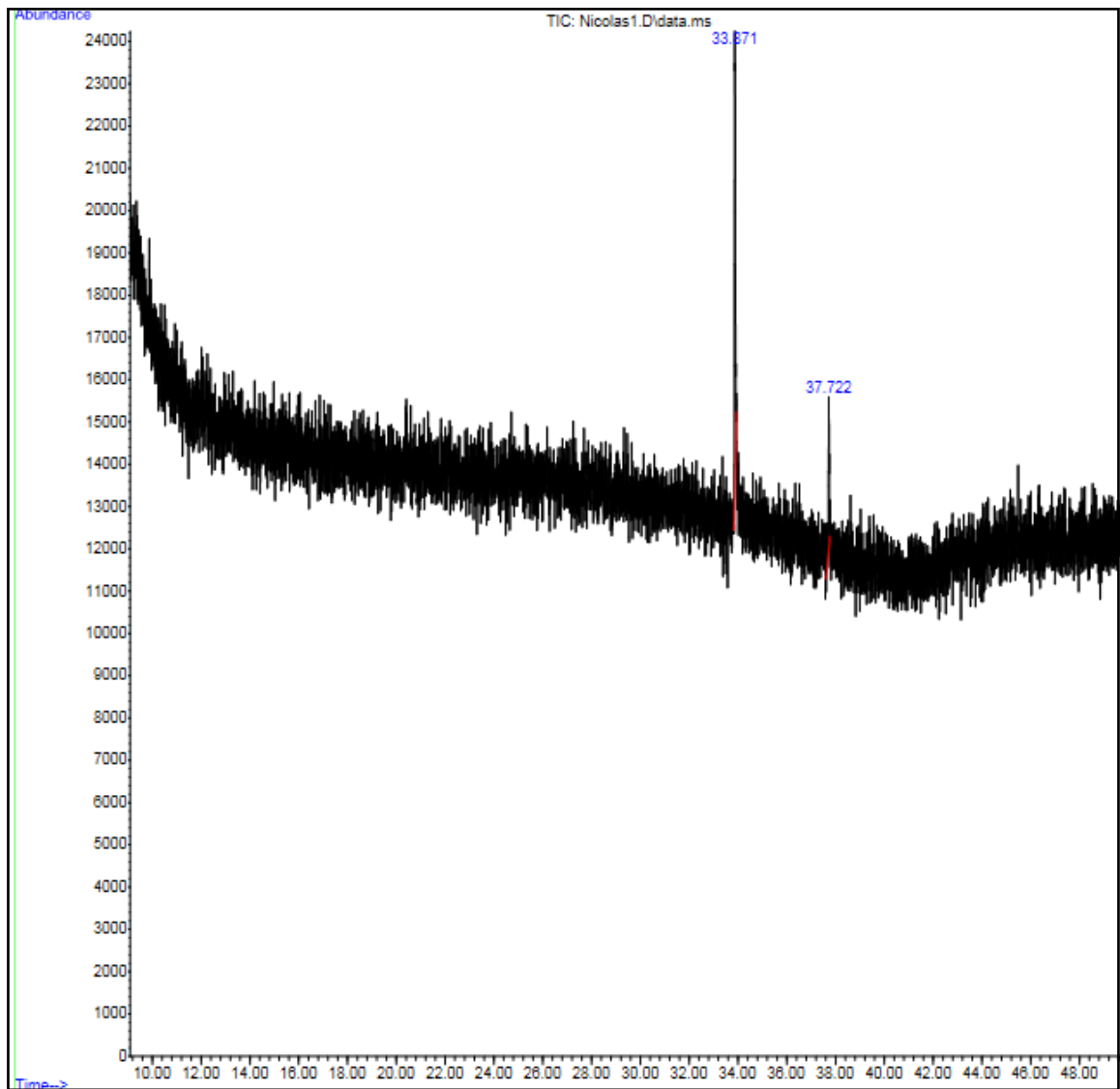
4.3 ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Para llevar a cabo el análisis de cromatografía de gases es indispensable preparar correctamente las muestras para ser introducidas al equipo, para ello es necesario lavar y secar muy bien los viales en donde se introducirá la muestra debido a que cualquier traza de humedad puede alterar el resultado arrojado por el equipo, para el lavado se utiliza agua destilada, agua acidulada y por último agua tipo 1, esto para garantizar la inocuidad del ensayo. Posteriormente, se agregan unas gotas de acetona al vial limpio y se lleva al horno a 80°C para retirar la humedad, pasados 20min se retiran los viales del horno y se procede a extraer la muestra con diclorometano para separar la fase acuosa, para ello es necesario agregar la muestra y el diclorometano en una proporción 1:10 al embudo de separación de fases, esperar 30 minutos aproximadamente hasta que se diferencie una fase de la otra, posteriormente se vierte 1,5mL en el vial, después se le agrega 0,1g de sulfato de magnesio el cual remueve todas las trazas de humedad que puedan estar presentes en la muestra. Con las muestras listas se procede a pasarlas por el equipo CG-MS Agilent 5975 el cual emplea una columna DB5 de 60m de largo, 0,25mm de ancho.

La temperatura de la columna fue programada con tres rampas de calentamiento: la primera temperatura de 40°C se mantiene por 4min; luego se sube hasta 80°C con una velocidad de 4°C/min y se mantiene por 2min y, finalmente, a 320°C a 8°C/min y se mantiene por 9min. El He fue usado como gas de arrastre manteniendo un flujo de 5,79mL/min; la temperatura del inyector se mantiene a 220°C, con un volumen de inyección de muestra de 1µL. La relación masa carga evaluada para este método esta entre 10 hasta los 300m/z.⁵⁹

⁵⁹ ARCHILA. Op. cit., p. 127.

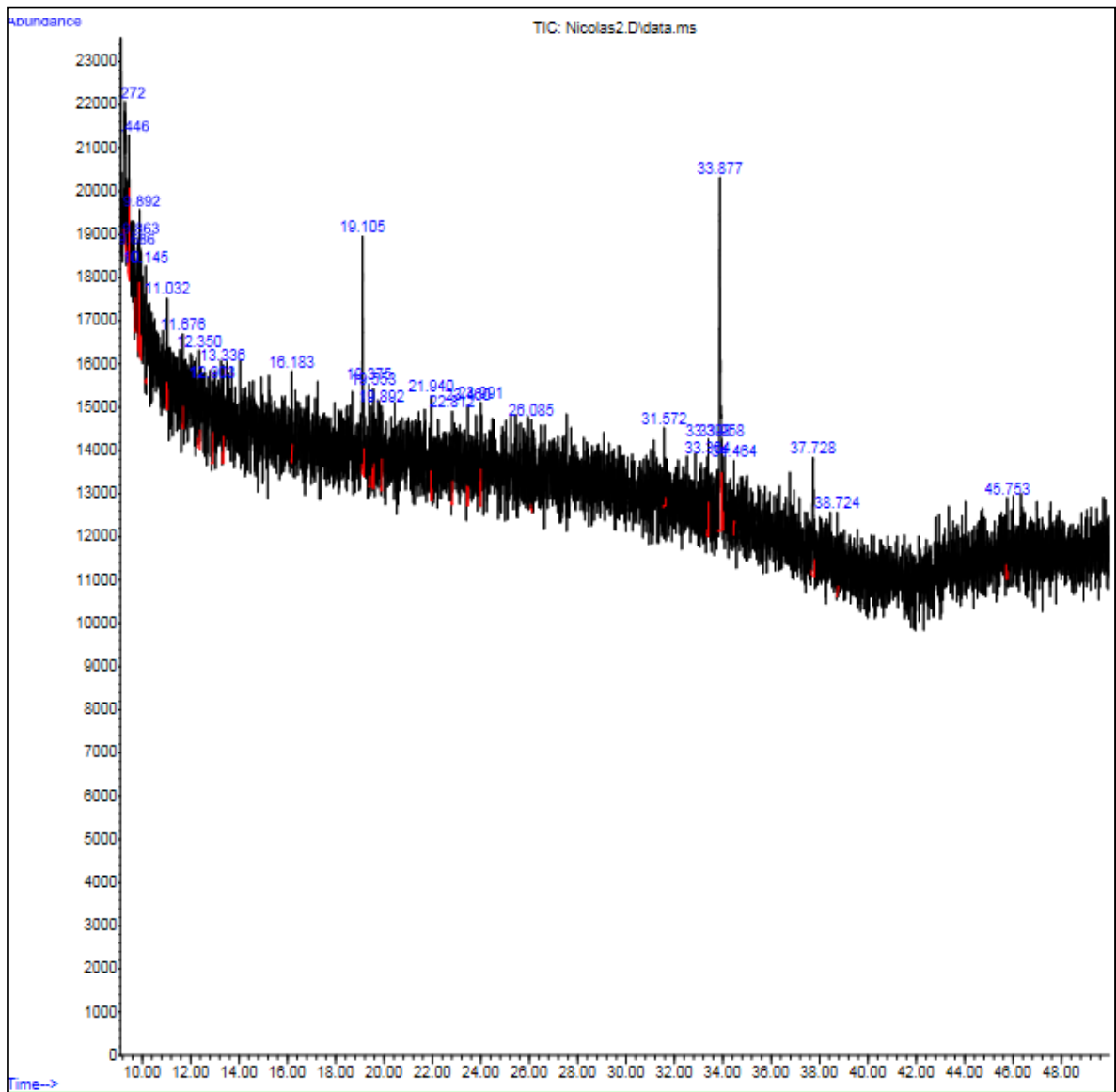
Imagen 16. Resultados de la cromatografía de gases previo al tratamiento CWPO.



Fuente. Elaboración propia.

En la imagen 16 se presenta una gráfica la cual representa la abundancia en función del tiempo, las cuales corresponden a los resultados de la cromatografía de gases realizada al agua real antes del tratamiento CWPO. En la gráfica se evidencia la aparición de dos picos predominantes, el primero de ellos hace referencia a un ftalato, principal componente del plástico debido al material utilizado para la prueba y el segundo pico predominante hace referencia a la molécula de AM presente en el agua.

Imagen 17. Resultado de la cromatografía de gases posterior al tratamiento CWPO.

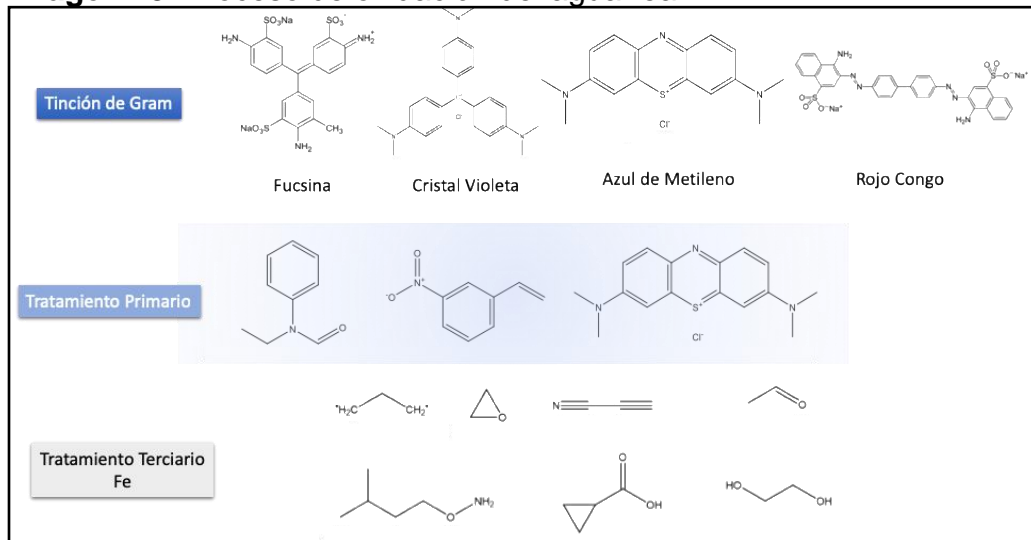


Fuente. Elaboración propia.

En la imagen 17 se observa que hay mayor cantidad de picos predominantes presentes que en la imagen 16, esto debido a que, durante el tratamiento de oxidación realizado al agua real, el catalizador de Fe junto con el H_2O_2 degradaron la molécula de AM hasta obtener compuestos de cadenas más cortas y por ende más fáciles de degradar junto con la generación de CO_2 y H_2O , resultado que una vez más corrobora la eficacia del tratamiento realizado al mineralizar la molécula de AM. Cabe mencionar que los picos generados en los resultados de la cromatografía de gases fueron identificados gracias a bases de datos que trae consigo el equipo empleado para la prueba, estos resultados se pueden observar en el anexo E.

Este análisis se realizó con el fin de determinar si hubo degradación de la molécula de AM y no adsorción de la misma en el catalizador, debido a que esta era una de las opciones gracias a la morfología del sólido la cual es altamente porosa. De la misma forma este análisis proporciona información acerca del tipo de rompimientos que sufrió la molécula de AM a lo largo del proceso.

Imagen 18. Proceso de oxidación del agua real.



Fuente. Elaboración propia.

Después de un tratamiento primario realizado en las instalaciones del grupo ITAM de la PUJ, queda todavía remanente el colorante azul de metileno junto con otras moléculas de gran tamaño, resultantes de la mineralización de otros colorantes como la fucsina, cristal violeta y rojo congo. Después del proceso de oxidación por CWPO utilizando el catalizador de hierro, es apreciable la oxidación de estas moléculas a subproductos de cadenas cortas (mineralización) y de menor toxicidad. Este resultado nuevamente ratifica el éxito del proceso de oxidación haciendo uso de un catalizador de Fe sintetizado por autocombustión y que el proceso se rige principalmente por fenómenos de oxidación y no de adsorción.

5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores empleados en diferentes procesos sufren algunas modificaciones en sus propiedades, consecuencia de los tratamientos térmicos y procesos de oxidación-reducción a los cuales son sometidos, por ende, estos deben ser previamente analizados por diferentes pruebas para determinar las características tanto físicas como químicas, además se debe conocer cualitativamente y cuantitativamente como está constituido el catalizador tanto internamente como en la superficie, es por esto que la caracterización de los sólidos es indispensable en este trabajo, debido a que esta proporcionará tres tipos de información esencial.

"i) la composición y estructura química, que permite el análisis y determinación de las proporciones de cada una de las fases previa a los tratamientos, siendo un método indirecto para observar pérdidas en la síntesis, ii) textura, por medio de la cual se obtiene características como la forma y el tamaño, área superficial y disparidad de la fase activa y por último iii) la actividad y selectividad catalítica la cual proporciona una medida cuantitativa de que tanto un sólido acelera una reacción y que tan establece permanece bajos los parámetros de operación"⁶⁰.

A pesar de que las técnicas de caracterización que se pueden emplear son muy diversas, se han decidido seleccionar las que proporcionan mayor información relevante para el proceso de oxidación, de acuerdo con esto se han escogido las siguientes pruebas: Análisis por difracción de rayos X (DRX), análisis por reducción a temperatura programada (TPR-H₂), análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Cabe aclarar que dichas pruebas se le practicaran únicamente al catalizador de Fe el cual arrojó los resultados más favorables en la evaluación de la actividad catalítica.

5.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta prueba consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra que se desea caracterizar, variando el ángulo de incidencia para calcular la intensidad de los rayos reflejados, estos se encuentran en un rango desde 10⁻⁵ hasta 100Å.

El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (1912), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Por otro lado, este método también arroja datos relevantes como el tamaño de partícula a través del empleo de la ecuación de Debye- Scherrer que se muestra a continuación.

⁶⁰TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. CONCEPTOS GENERALES. [Anónimo] [en línea]

Ecuación 9. Ecuación de Debye-Scherrer.

$$\tau = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde τ es el tamaño de partícula, K es el factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la línea de amplitud a la mitad del máximo de intensidad Δ (2θ) y θ es el ángulo de Bragg.

Para este caso en particular se realizó la prueba para caracterizar e identificar cualitativamente el sólido con mejor actividad catalítica en cuanto a la degradación de AM que en este caso fue el de Fe.

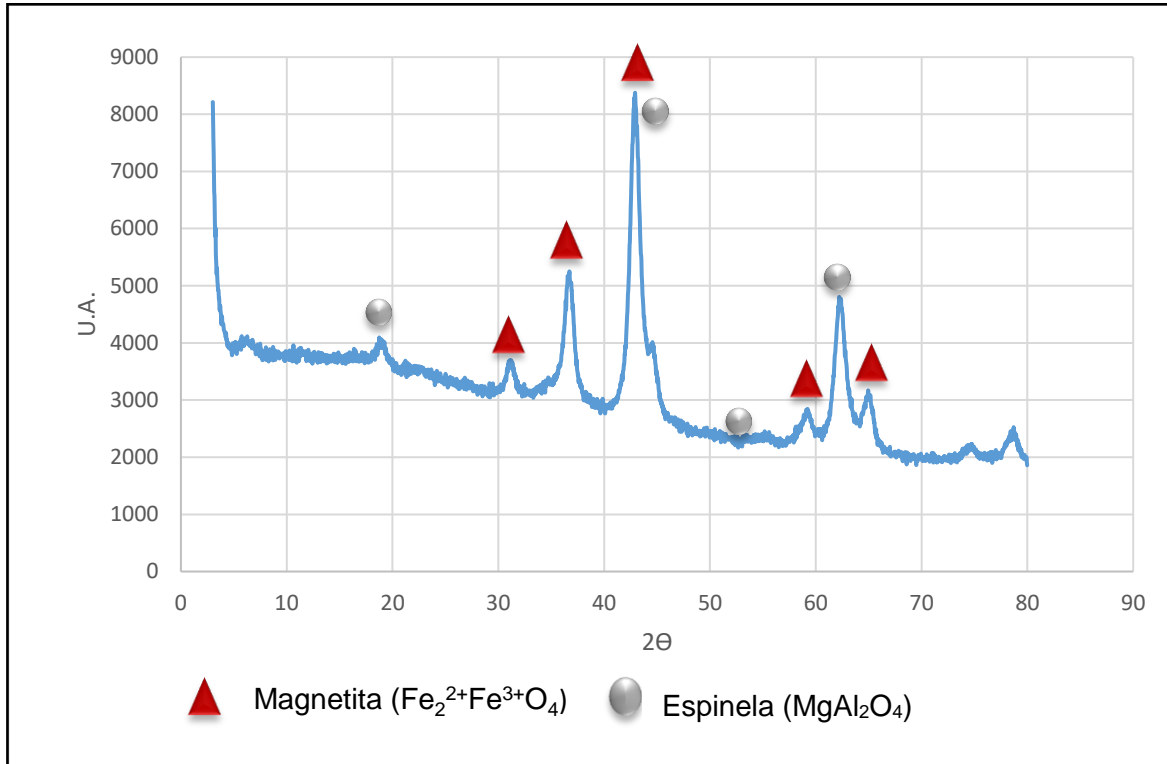
Para el análisis de DRX siguiendo el método de polvo se emplea un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, el cual utiliza la radiación $K\alpha$ de Cu con una longitud de onda de 1.5418Å. Se selecciona una velocidad angular de 1 °/min, un tamaño de paso de 0.02° θ , un tiempo de paso de 70s y se realiza un barrido en una distancia 2θ que se encuentra entre 2°-180°. Los patrones de difracción fueron identificados por comparación con la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Como se muestra en la gráfica 8, en el perfil de difracción del óxido mixto de hierro se encuentran diferentes fases activas características de este tipo de sólidos, principalmente la Espinela ($MgAl_2O_4$) y la Magnetita (Fe_3O_4) son las más relevantes ya que son los picos que más se destacan de la gráfica 8, en el caso de la espinela ($MgAl_2O_4$) se destacan los planos $^{\circ}2\theta$ de 18.4, 43.9, 54.9 y 62.2°; y para la magnetita (Fe_3O_4) se encuentra en los planos $^{\circ}2\theta$ de 30.8, 36.5, 42.8 58.6 y 64.5°.

La fase Magnetita es la fase que predomina en este óxido mixto y es la señalada en la literatura como la más activa en procesos de oxidación⁶¹. En este sólido, se tiene en cuenta el plano correspondiente a $^{\circ}2\theta$ de 42.8° para determinar el tamaño de cristalito de acuerdo con la ecuación 8.

⁶¹ ARCHILLA. Op. cit., p. 127.

Gráfica 8. Perfil de difracción del óxido mixto de Fe 2,5mMol/g de sólido.



Fuente. Elaboración propia.

Tabla 13. Tamaño de cristalito de Fe.

Sólido	FMWH	τ Fe (nm)
Fe 10mMol	0.674	2

Fuente. Elaboración propia.

5.2 ANÁLISIS POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H₂)

Esta técnica es empleada para la caracterización química de sólidos, siempre y cuando éstos sean óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Por medio de esta técnica es posible identificar las fases del metal así como las interacciones de éste con el soporte, y determinar la temperatura de reducción del catalizador y la reducibilidad de este⁶².

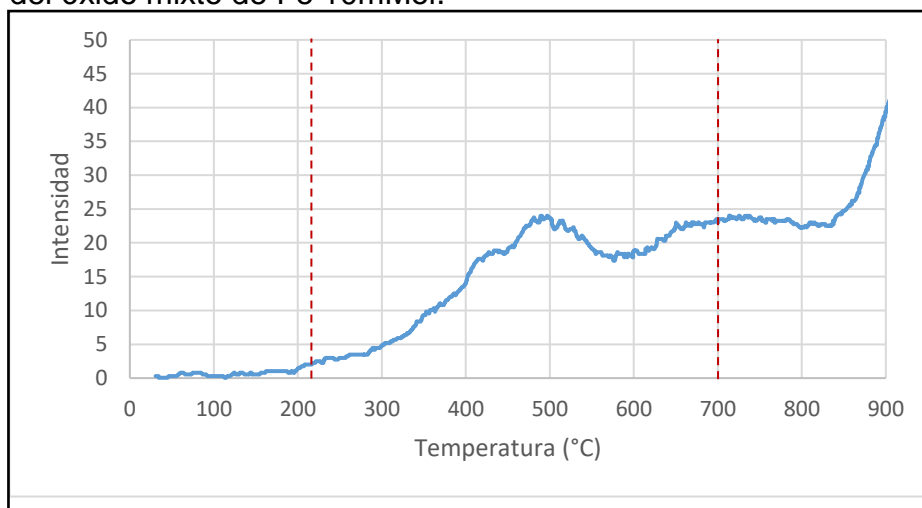
⁶² IZQUIERDO, Oihane. Producción de Hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Trabajo de Grado (Pregrado en ingeniería química). País Vasco: Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Ingeniería Química, 2014. p. 15

Se fundamenta en la reducción de un sólido mediante un gas, normalmente hidrógeno, al aumentar la temperatura del sistema. Mediante este proceso se logra determinar la cantidad total de hidrógeno consumido. Los ensayos de TPR- H_2 se realizarán, con un detector de conductividad térmica (TCD) y usando un reactor de cuarzo.

Los perfiles de TPR- H_2 se tomaron en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME provisto de un detector de conductividad térmica (Figura 2.4). Los materiales (0.100g) fueron tamizados y sometidos a un proceso de desgasificación durante una hora a 500°C en presencia de Ar y luego reducidos con una mezcla al 10% (v/v) H_2/Ar con un flujo de 30mLmin^{-1} y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 1000°C . Este análisis refleja características químicas y estructurales de un sólido, mediante el análisis de los efectos térmicos de las especies reducibles.

De esta forma se determinó la reducibilidad del catalizador de óxido mixto de Fe a 10mMol el cual presentó la mayor actividad catalítica como se mencionó anteriormente.

Gráfica 9. Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del óxido mixto de Fe 10mMol .



Fuente. Elaboración propia.

En el perfil de TPR- H_2 del Fe mostrado en la gráfica 9, se evidencia un perfil bastante ancho asociado a los múltiples estados de oxidación y diferentes ambientes químicos que presenta el hierro. Se observan claramente dos zonas de reducibilidad para el hierro desde 220°C hasta 700°C que corresponden a la reducción del Fe^{3+} al Fe^{2+} , del Fe^{2+} al Fe^+ , y del Fe^+ al Fe^0 y a temperaturas superiores a

700°C, se encuentran las especies fuertemente enlazadas al soporte⁶³. Es necesario resaltar que los diferentes estados de oxidación vistos en el perfil, son los que permiten el buen comportamiento de este catalizador en la oxidación de colorantes.

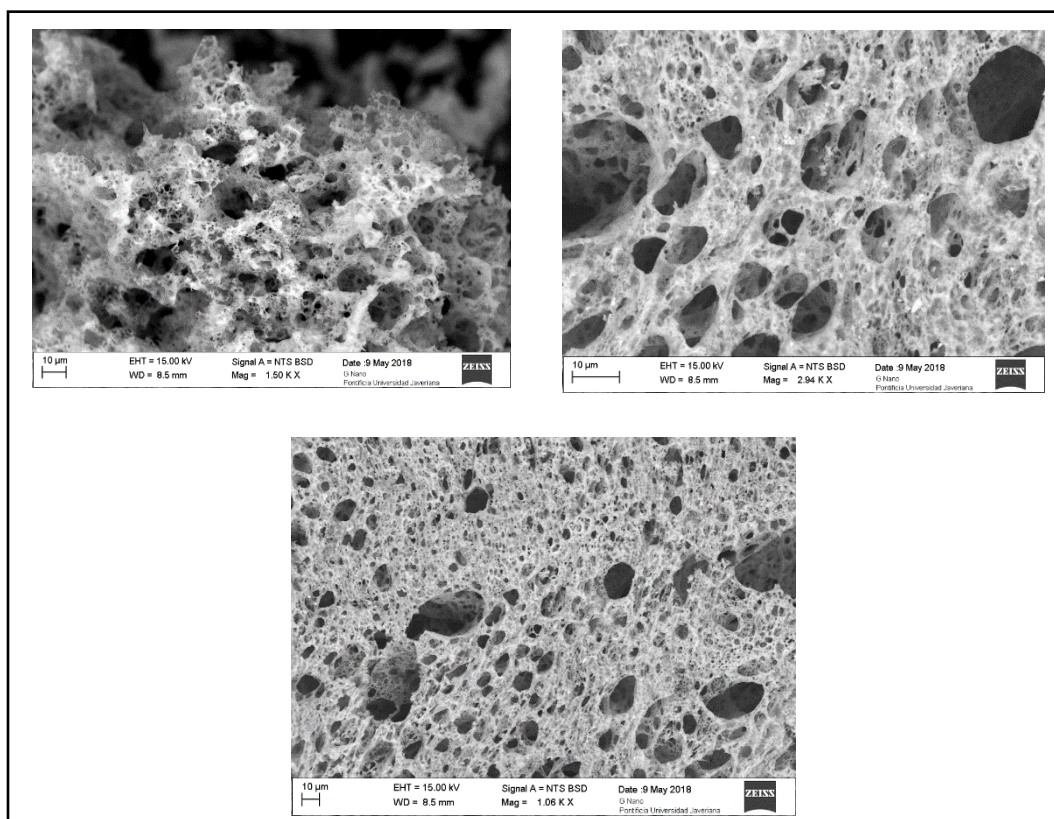
5.3 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para llevar a cabo la técnica de SEM se debe hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra del sólido, posteriormente registrar los resultados arrojados por el equipo. El haz de electrones se desplaza horizontal y verticalmente por la muestra haciendo que la posición en la que se encuentre el haz coincida con la aparición de un brillo en un punto de la pantalla del equipo. Las muestras deben ser fijadas a cintas de grafito que a su vez están adheridas a unos soportes de latón, después de haber sometido las muestras a desecación si son lo suficientemente conductoras, estas pueden ser analizadas directamente en el microscopio, pero si por el contrario no son conductoras deben ser sometidas a un baño de oro en una metalizadora durante 4 minutos con una corriente de 25 mA.

Para el estudio de la morfología de los sólidos y el análisis cuantitativo de los mismos se empleó un equipo JEOL 6400F dotado con un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y a un voltaje de 35kV. El análisis porcentual de los elementos se realizó usando el software EDXcontrol. Se tomaron fotografías con distintos aumentos sobre áreas representativas de la muestra; igualmente, se realizaron los análisis por cartografía de los elementos representativos para su correspondiente comparación.

⁶³ SUN, Yonggang, et al. Catalytic oxidation performances of typical oxygenated volatile organic compounds (acetone and acetaldehyde) over MAIO (M = Mn, Co, Ni, Fe) hydrotalcite-derived oxides. En: Catalysis Today. Marzo, 2018. p. 1-9.

Imagen 19. Resultados SEM.



Fuente. Elaboración propia.

El sólido de hierro presenta alta porosidad como se evidencia en la imagen 18, esto debido a las pérdidas exuberantes de energía en forma de vapor de agua y los gases presentes en la preparación, los cuales ocupan espacios que posteriormente quedan vacíos al terminar la síntesis haciendo parte de los poros del catalizador⁶⁴. La morfología altamente porosa, será la encargada de ayudar a adsorber el AM y permitir que éste se movilice a los sitios activos donde se producirá el rompimiento de la molécula como de sus subproductos.

5.4 ANÁLISIS QUÍMICO (EDS)

El análisis químico determina la efectividad en el proceso de síntesis del óxido mixto, en el que se evidencia la presencia de Fe, Mg y Al, los cuales fueron empleados para la preparación del óxido mixto de Fe por el método de autocombustión cuyos resultados se muestran a continuación. Cabe mencionar que en el sólido sintetizado

⁶⁴ ZHANG, Jian-li. Preparation of layered K/Mg-Fe-Al catalysts and its catalytic performances in CO hydrogenation. En: Journal of fuel chemistry and technology. Diciembre, 2017. vol. 45, no. 12, p. 1489-1498.

no se encuentran composiciones de agua ni de glicina ya que, como se mencionó anteriormente estos son eliminados gracias a las altas temperaturas de calcinación.

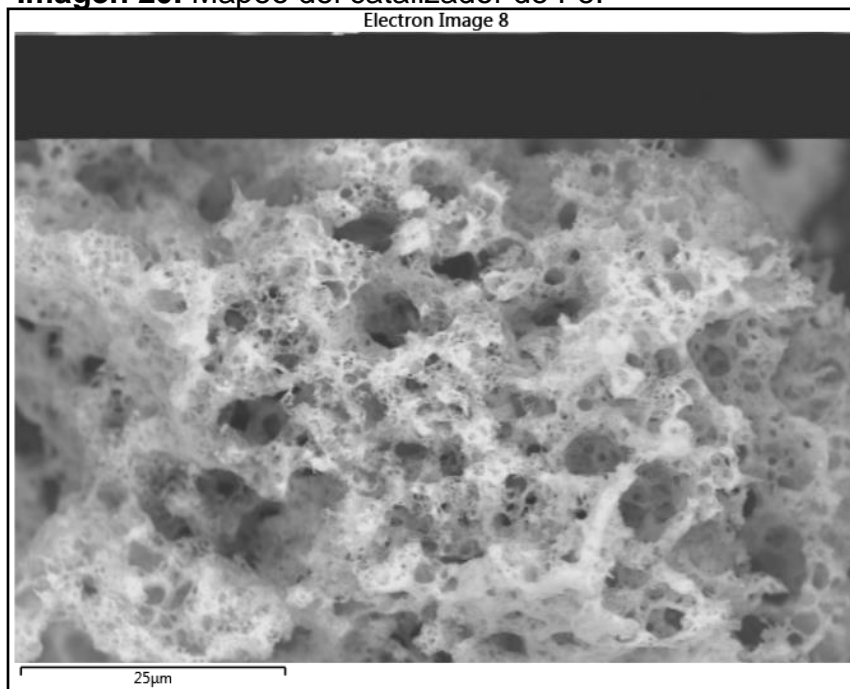
Tabla 14. Análisis químico del catalizador de Fe.

Element	Line Type	Apparent Concentration	Wt%
C	K series	3,58	18,27
O	K series	48,09	43,25
Mg	K series	10,47	11,15
Al	K series	6,77	9,87
K	K series	0,05	0,05
Fe	K series	9,43	10,41
Total:			100

Fuente. Elaboración propia.

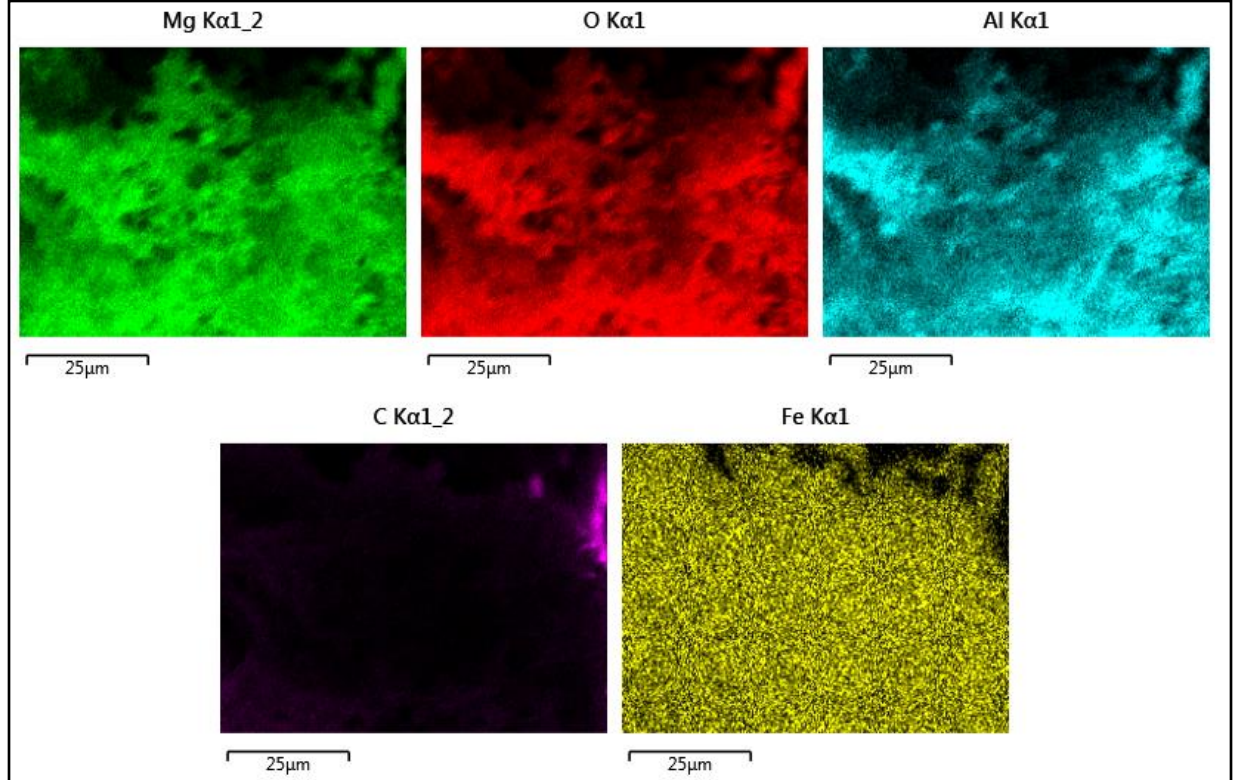
Por medio de la técnica de SEM, también se puede verificar la distribución de los elementos en superficie por medio de un mapeo, la cual es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos ya que arroja la distribución de cada componente presente en la superficie del óxido sintetizado, de igual forma la posible dispersión de la fase activa empleada que para este caso en específico es de Fe.

Imagen 20. Mapeo del catalizador de Fe.



Fuente. Elaboración propia.

Imagen 21. Mapeo del catalizador de Fe por componente.



Fuente. Elaboración propia.

En la imagen 20, se evidencia que el Mg y el Al, se encuentran en la misma fase, indicando la efectividad de estos metales para producir soluciones sólidas tipo espinela como se detallado en el análisis DRX, mientras que el Fe se encuentra más disperso y distribuido en la superficie del sólido lo cual permite una mejor interacción con las moléculas del medio en el que se encuentre, como se evidenció en el perfil de TPR-H₂.

De acuerdo con la caracterización realizada, mediante las diferentes técnicas empleadas, se encontró que el catalizador de Fe presenta a la magnetita como fase predominante en el sólido, de acuerdo con los resultados del DRX. Por otra parte los resultados del TPR, muestran los diferentes estados de oxidación del Fe a lo largo del perfil de reducción pasando de un estado de oxidación Fe⁺³ hasta Fe⁰. Mediante los resultados del SEM, los cuales se muestran en la imagen 18, se observa que el sólido de Fe es altamente poroso lo cual ayuda a adsorber las moléculas contaminantes movilizándolas hacia los sitios activos en donde se genera el rompimiento de ellas. Por medio del mapeo realizado, se evidencio que la fase activa de Fe se encuentra completamente dispersa sobre toda la superficie del sólido sintetizado haciendo fácil su interacción con el medio.

6. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La cinética química se encarga de estudiar las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo. La velocidad de reacción se puede definir como la velocidad a la cual la concentración de un reactivo desciende o la de un producto aumenta en función del tiempo en el cual se lleve a cabo la reacción, por lo tanto, esta depende de la naturaleza y la concentración de los reactivos, la temperatura y los catalizadores empleados⁶⁵. De forma experimental, la cinética de una reacción química se puede expresar por medio de su ley de velocidad, la cual expresa la velocidad en función de las concentraciones de los productos o reactivos de la reacción, normalmente expresada de la siguiente forma.

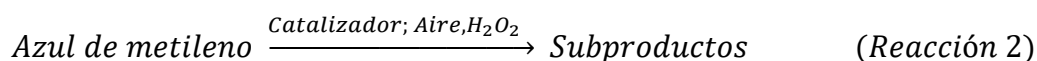
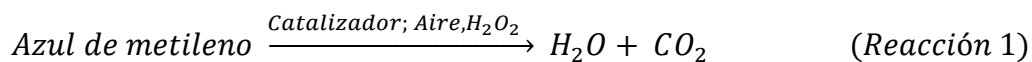
Ecuación 10. Ley de velocidad general

$$v = k[\text{Reactivos}]^x$$

Fuente. Elaboración propia.

Donde k , representa la constante de velocidad, la cual depende de factores como la temperatura y x el orden de reacción. De acuerdo con lo anteriormente mencionado, para la determinación de la ley de velocidad de la degradación de azul de metileno en CWPO con un catalizador de hierro de forma experimental, se realiza mediante el seguimiento de la disminución de la concentración de azul de metileno en la muestra de agua real tratada a las condiciones especificadas en capítulos anteriores, mediante la determinación de la absorbancia en intervalos de tiempo de 30 minutos mediante espectrofotometría UV. Para ello, se plantea la reacción 1 como una reacción de tipo ideal, teniendo en cuenta las condiciones y parámetros de reacción en la cual como reactivo se tiene el azul de metileno, con presencia de un catalizador de hierro, aire, peróxido de hidrógeno y como productos finales se espera la mineralización completa hasta la obtención de H_2O y CO_2 . Sin embargo, la mineralización completa del contaminante se obtiene a largos tiempos de reacción; sumado a esto, al tratar un agua real en donde hay presencia de otro tipo de contaminantes puede existir generación de subproductos o reacciones secundarias no deseadas, por ello se evaluó el rompimiento de la molécula de azul de metileno destacando que en el desarrollo experimental se consiguió la degradación completa de esta, con una mineralización del 63,7% resultado que se observa en la caracterización del agua real después del tratamiento de oxidación, por lo que se plantea la reacción 2 como la reacción llevada a cabo durante el proceso.

⁶⁵ UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. FACULTAD DE FARMACIA. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas [en línea]. p. 109.



6.1 ORDEN DE REACCIÓN

El orden de reacción representa las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones que se van a analizar, estableciendo una relación directamente proporcional entre la velocidad y la concentración. Para determinar el orden de la reacción de degradación de azul de metileno de la muestra de agua real mediante CWPO empleando un óxido mixto de Fe a las condiciones mencionadas en la tabla 10, se procedió a seguir la reacción de degradación mediante la toma de la absorbancia de la muestra cada 30 minutos, como se mencionó anteriormente. A partir de la ecuación 5, se determinó la concentración de la muestra en cada tiempo tomado como se muestra en la siguiente tabla.

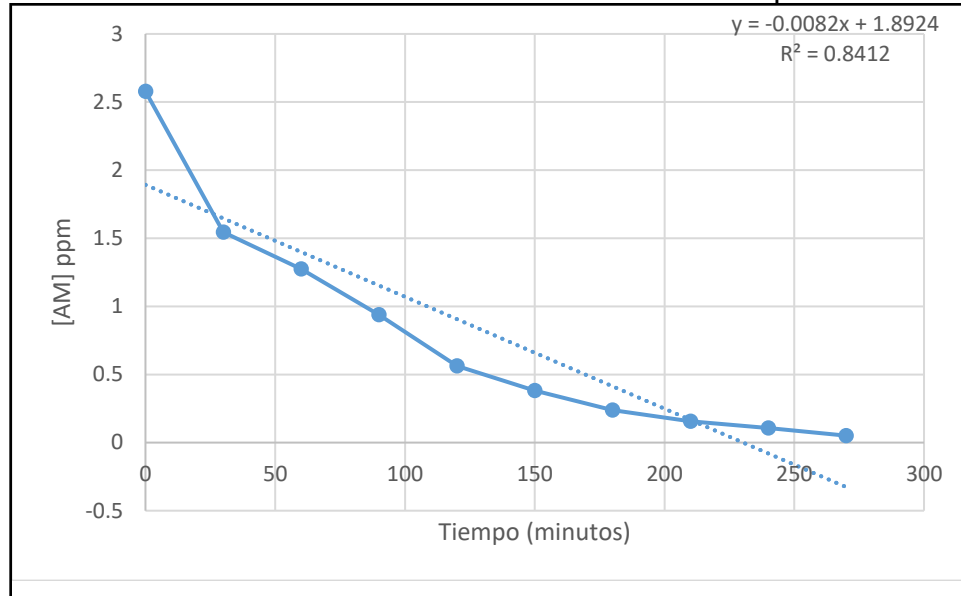
Tabla 15. Seguimiento de la reacción de degradación de azul de metileno en la muestra de agua real.

t (min)	Absorbancia	[AM] (ppm)
0	0,502	2,57874449
30	0,314	1,5435022
60	0,265	1,27367841
90	0,204	0,93777533
120	0,136	0,56332599
150	0,103	0,38160793
180	0,077	0,23843612
210	0,062	0,155837
240	0,053	0,10627753
270	0,043	0,05121145
300	0,04	0,03469163

Fuente. Elaboración propia.

Una vez obtenida la concentración de azul de metileno en cada tiempo analizado, se procede a establecer una ecuación concentración – tiempo, partiendo de las formas integradas de la ley de velocidad mostradas en la imagen 3, ya que de esta forma se calcula la concentración de reactivo que quedará después de determinado tiempo o bien, el tiempo necesario para que determinada cantidad de reactivo se consuma. Como primera instancia, se supone un orden de reacción cero, para lo que se grafica la concentración de azul de metileno en función del tiempo como se muestra en la gráfica 10.

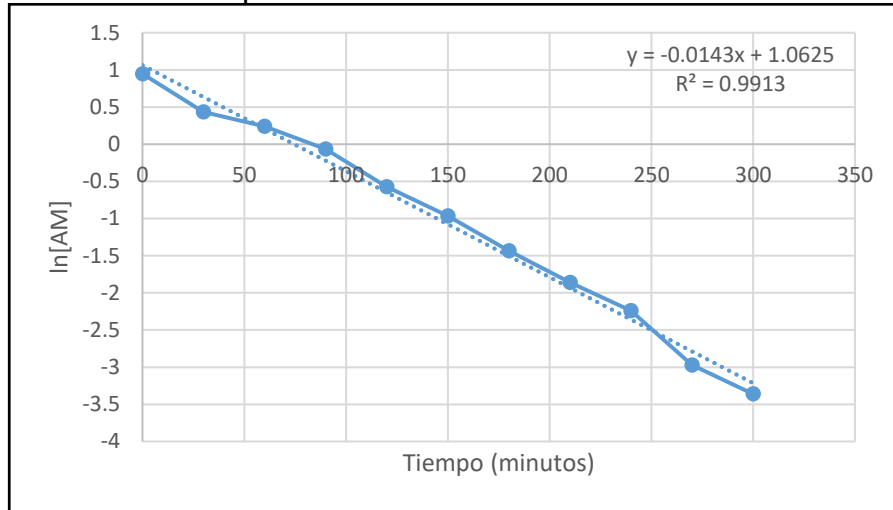
Gráfica 10. Concentración de AM en función del tiempo.



Fuente. Elaboración propia.

En este caso se puede observar que la concentración de azul de metileno no disminuye de modo lineal respecto al tiempo con un coeficiente de correlación de 0,8412, lo que no sugiere una validez significativa para determinar que la reacción de degradación de azul de metileno en la muestra de agua real es de orden cero. Por este motivo, se plantea la reacción de primer y segundo orden para determinar un posible orden de reacción superior. Suponiendo una reacción de primer orden, se procede a graficar el logaritmo natural de la concentración de azul de metileno en función del tiempo de reacción como se muestra en la gráfica 11.

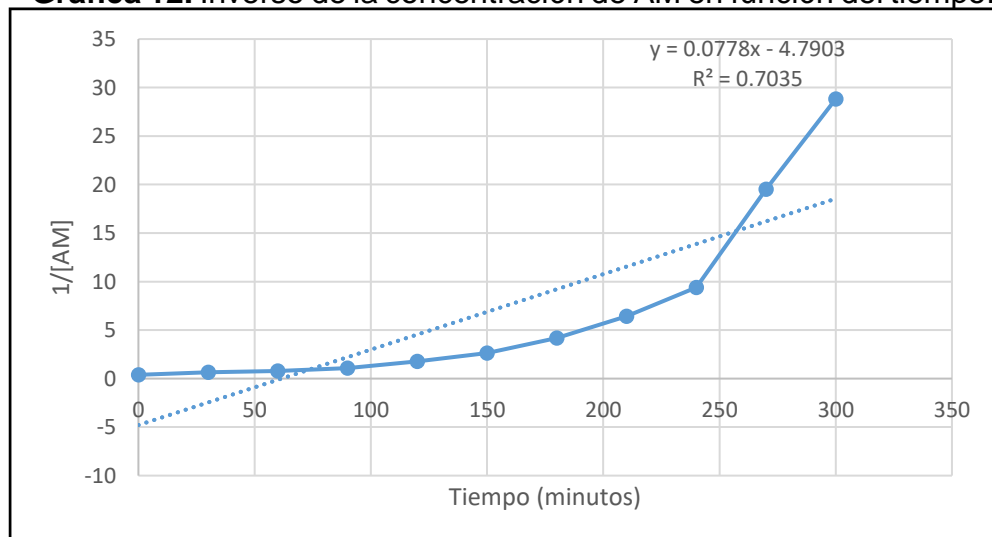
Gráfica 11. Logaritmo natural de la concentración de AM en función del tiempo



Fuente. Elaboración propia.

En este caso es evidente que la reacción de degradación de azul de metileno es de primer orden, debido a que el comportamiento del logaritmo natural de la concentración en función del tiempo de reacción es de forma lineal, arrojando un coeficiente de correlación de 0,9913. Lo que concuerda con el tipo de reacción llevada a cabo ya que la cinética de primer orden obedece a reacciones de desaparición. Sin embargo, es necesario evaluar un posible segundo orden de reacción, para ratificar el resultado obtenido de la gráfica 11. Se procede a graficar el inverso de la concentración de azul de metileno en función del tiempo de reacción como se muestra en la gráfica 12.

Gráfica 12. Inverso de la concentración de AM en función del tiempo.



Fuente. Elaboración propia.

En este caso, al igual que en el anterior, se puede evidenciar que la reacción no es de segundo orden ya que, al evaluar el comportamiento del inverso de la concentración de azul de metileno en función del tiempo, no aumenta de manera lineal, obteniendo un coeficiente de correlación de 0,7035 haciendo que este orden de reacción se descarte como una posible opción.

6.2 CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

La constante de velocidad de reacción representa la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las variables que la afectan, principalmente la concentración. Experimentalmente, este término corresponde a la pendiente de la ecuación de la recta que se genera al determinar el orden de reacción, en este caso orden 0, cuya ecuación de la recta tiene una pendiente de 0,0143. De esta forma se puede establecer finalmente la expresión que representa la velocidad de degradación del azul de metileno de la muestra de agua real tratada presentada en la ecuación 10.

Ecuación 11. Velocidad de degradación de AM de la muestra de agua real

$$-r_{AM} = 0.0143 \text{ min}^{-1}[\text{AM}]^1$$

Fuente. Elaboración propia.

Esta especificación de la velocidad de degradación de azul de metileno de una muestra de agua real será la base de estudio para la implementación de un sistema de tratamiento de aguas residuales para tratar las aguas provenientes del laboratorio de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana sede Bogotá.

Teniendo en cuenta el resultado de la degradación de azul de metileno en la muestra de agua real con el mejor catalizador encontrado, se determinó la ecuación de velocidad conforme los parámetros de la constante de velocidad y un orden de reacción uno, lo que concuerda con el orden de reacción determinado para una muestra sintética de AM en el trabajo de Ibrahim A. Salem y Mohamed S. El-Maazawi quienes también encontraron una cinética de primer orden para la reacción de degradación de azul de metileno mediante una reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno⁶⁶. De acuerdo con la ecuación de velocidad de degradación de azul de metileno obtenida, representada en la ecuación 8, se debe tener en cuenta que la reacción que se llevó a cabo no logró la mineralización completa del contaminante analizado, obteniendo subproductos y posibles reacciones

⁶⁶ SALEM, Ibrahim A. and EL-MAAZAWI, Mohamed S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces. En: Chemosphere. Noviembre, 2000. vol. 41, p. 1173-1180.

secundarias. Por lo tanto, la ecuación 8 representa la base para el estudio de futuras investigaciones en las cuales se logre la completa mineralización de la molécula de azul de metileno hasta obtener CO_2 y H_2O .

Por otro lado, los resultados obtenidos tanto de las constantes como del factor de correlación, evidencian que la velocidad de reacción encontrada depende tanto de la concentración como de la temperatura y el catalizador empleado. Por lo tanto, sería erróneo suponer que todos los catalizadores analizados en el presente trabajo se ajustan de la misma manera al evaluarlos con la muestra de agua real con un modelo de primer orden; por lo cual, para cada caso se deben realizar los ensayos cinéticos pertinentes.

7. CONCLUSIONES

- ✓ De acuerdo con los parámetros evaluados en la caracterización del agua real previo al tratamiento CWPO, se determinó el estado inicial del agua para tener un punto de comparación al finalizar el tratamiento de oxidación. Durante la caracterización se encontró que parámetros como DQO, SST y color aparente se encuentran por encima del límite máximo permisible según el artículo 14 de la resolución 631 del 2015. De igual forma, mediante una curva de calibración de AM se estableció la concentración inicial del agua real de 2,57ppm.
- ✓ Mediante la reacción de CWPO, se determinó que el sólido con mayor selectividad hacia el contaminante analizado fue el de Fe degradándolo en un 100% en un tiempo de 210min. Esto concuerda con los resultados obtenidos de la caracterización de este óxido mixto en donde se evidencia que su morfología es bastante porosa como lo muestra el resultado de SEM y de igual forma se muestra que la fase activa Fe se encuentra bien dispersa sobre la superficie del sólido como lo señala el perfil de TPR-H₂ y del mapeo por SEM, aumentando la interacción con el medio y por ende con la molécula de azul de metileno.
- ✓ Se planteó un diseño de experimentos factorial 2³, con dos factores y tres niveles encontrando que las mejores condiciones son las del experimento 6 en donde se utilizaron 0,25g de catalizador de Fe y 10mL de peróxido de hidrogeno disminuyendo un 50% la carga del catalizador y en un 60% el volumen de peróxido, siendo esto un resultado favorable en términos económicos pensando en un futuro escalado del proceso.
- ✓ Se encontró que con el tratamiento al cual fue sometida la muestra de agua real se logró un disminución del 63,7% del carbono orgánico total (TOC) junto con un incremento del carbono inorgánico (IC), lo que demuestra que la molécula orgánica del contaminante fue mineralizada por el catalizador y no adsorbida por este, resultado que puede ser corroborado con la cromatografía de gases en donde se observan los posibles rompimientos que la molécula de azul de metileno sufrió a lo largo del proceso. Cabe resaltar, que la demanda química de oxígeno (DQO), disminuyó en un 54,5% alcanzando un valor menor al establecido por la norma para vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas.
- ✓ Los parámetros como, turbidez, color aparente, y fosforo total disminuyeron a valores aceptables por la normatividad colombiana. Otros parámetros como la conductividad y el pH aumentaron, pero sin exceder el límite máximo permisible para los mismos. Cabe mencionar, que los sólidos suspendidos totales (SST), tuvieron una disminución del 98%; sin embargo, este valor alcanzado sigue excediendo el límite máximo permisible.

- ✓ A partir de los datos obtenidos de la evaluación catalítica de la muestra de agua real, se determinó que esta reacción obedece a un primer orden. De igual forma, se determinó la constante de velocidad la cual tiene un valor de $0,0143\text{min}^{-1}$.

8. RECOMENDACIONES

- ✓ Experimentar la zona entre 10 y 25mL de H₂O₂ para determinar si existe una mejor interacción entre la cantidad de catalizador de Fe y el volumen de H₂O₂ utilizado así como también evaluar el tamaño de partícula y el efecto que tiene la concentración inicial de la muestra problema.
- ✓ Seguir avanzando en la degradación de la muestra de agua real hasta lograr cumplir todos los parámetros establecidos por la norma colombiana mediante la resolución 631 del 2015 para vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas al alcantarillado público.
- ✓ Escalar el proceso a un reactor semibatch de 1L para evaluar la viabilidad técnico-financiera de este.

BIBLIOGRAFÍA

ABDELLAOUI, Mohammed y BARRAULT, Jöel. Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées *Fe-Al] ou [Cu-Al]. Tesis de Doctorado. Poitiers: Université de Poitiers, 1999.

ALMEIDA DA SILVA, Lindara, et al. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. En: Catalysis Today. Julio, 2017. vol. 289, p. 237-248.

ARCHILA, Katherin Gissela. Catalizadores de Ni y Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxido de doble capa para la degradación del cristal violeta en solución. Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2016. 127p.

ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. Universidad Politécnica de Valencia, p. 2-4.

AVERY, H. E. Cinética química básica y mecanismos de reacción. Barcelona: Editorial Reverté, 1982. p. 10.

BALDI, Marco, et al. Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 1998. Vol. 16, no. 1, p. 43-51.

BARRAULT, J., et al. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. Vol. 130, p. 749-754.

CARBALLO SUÁREZ, Luis María. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería. Bogotá D.C., 2002.

CASTAÑO ROBAYO, María Haidy. Óxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidación de COVs. Tesis de Doctorado en Ciencias-Química. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2014. 213 p.

CASTAÑO, Maria Haidy; MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol. En: Ciencias químicas. Marzo, 2015.

COLOMBIA, DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. Sistema de información del Medio Ambiente. Ficha técnica, 2003.

COLOMBIA, DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. Sistema de información del medio ambiente. Ficha técnica, 2005.

COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Determinación de sólidos suspendidos totales en agua secados a 103-105°C [en línea]. Laboratorio de calidad ambiental.

COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Conductividad eléctrica en agua. Laboratorio de calidad ambiental. Julio, 2006.

COLOMBIA, INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Turbiedad por nefelometría (método B) [en línea]. Programa de fisicoquímica ambiental.

CTR SCIENTIFIC. Hoja de datos de seguridad Azul de Metileno. [en línea].

DEBELLEFONTAINE, H., et al. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. En: Environmental Pollution. Octubre, 1996. Vol. 92, no. 2, p. 155-164.

FOGLER, H.S. Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera Edición, 2001.

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA – PRÁCTICA 4. [Anónimo] [en línea], p. 1-4.

GUÉLOU, E., et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Applied Catalysis B: Environmental. Diciembre, 2003. Vol. 44, p.1-8.

GUO, Xiaoming, et al. Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. En: Journal of Catalysis. Mayo, 2010. Vol. 271, no. 2, p. 178-185.

GUZMÁN, José, et al. Evaluation of Solar PhotoFenton and Ozone Based Processes as Citrus Wastewater Pre-treatments. En: Separation and Purification Technology. Marzo, 2016. Vol. 164, p. 155-162.

HAN, Jing, et al. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. En: Applied Catalysis A: General. Agosto, 2016. p. 72-80.

HARRIS, Gordon M. Cinética Química. Boston: D.C. Heath and Company, 1973. p. 2.

HANNA INSTRUMENTS. Productos. Disponible en la web: <https://www.hannachile.com/productos/producto/hi-839800-calentador-de-probetas-dqo-con-capacidad-para-25-viales>. Consultado el (12/02/2019).

INCHAURRONDO, N.S., et al. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. En: Chemical Engineering Journal. Agosto, 2012. Vol.198-199, p. 426-434.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

IZQUIERDO, Oihane. Producción de Hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Trabajo de Grado (Pregrado en ingeniería química). País Vasco: Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Ingeniería Química, 2014. p. 15

LI, Peng, et al. Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods. En: Applied Catalysis B: Environmental. Enero, 2011. Vol. 101, no. 3-4, p. 570-579.

MARCO, Leandro, et al. La turbidez como indicador básico de calidad de aguas potabilizadas a partir de fuentes superficiales. Propuestas a propósito del estudio del sistema de potabilización y distribución en la ciudad de Concepción del Uruguay (Entre Ríos, Argentina). En: Higiene y Sanidad Ambiental. 2004. Vol. 4, p. 72-82.

MATILAINEN, Anu y SILLANPÄÄ, Mika. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. En: Chemosphere. Junio, 2010. Vol. 80, no. 4, p. 351-365.

MENGFAN, Gao, et al. Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Octubre, 2016. Vol. 67, p. 355-361.

MOLINA, C.B., et al. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. En: Water Science Technology. Abril, 2010. Vol. 61, p. 2161–2168.

NAVALON, S.; ALVARO, M. and GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: Applied Catalysis B: Environmental. Mayo, 2010. Vol. 99, p. 1-26.

NDOLOMINGO, Matmuene Joe and MEIJBOOM, Reinout. Kinetic analysis of catalytic oxidation of methylene blue over γ -Al₂O₃ supported copper nanoparticles. En: Applied Catalysis A: General. Agosto, 2015. 1 p.

NGUYEN, Chi Hieu, FU, Chun-Chieh and JUANG, Ruey-Shin. Degradation of methylene blue and metyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for wáter reuse: Efficiency and degradation pathways. En: Journal of Cleaner Production. Agosto, 2018. vol. 202, p. 413-427.

NOYOLA, Adalberto, et al. Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas [en línea]. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de ingeniería, 2013.

PEÑELA, Gustavo y MORATÓ, Jordi. Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas [en línea].

PUENTES, Daniel. Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. Trabajo de grado Maestría en ciencias con orientación en procesos sustentables. Nuevo León.: Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de ciencias químicas, 2010. 96 p.

RIAÑO, Paula Fernanda. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de Ingeniería Química, 2018.

RODRIGEZ NARVAEZ, Oscar M, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. En: Chemical Engineering Journal. Abril, 2017. p. 361-380.

ROMINA AVILA, Cintia. Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de *Agave salmiana* como biosorbente. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas, Ingeniería y Medicina. Programas multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, 2011. p 47-48.

ROSAS CASTOR, José Martín. Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Tesis de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos sustentables. Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas, 2012. 5 p.

RUBIO, Ainoa. Aplicación del proceso fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. En: Ingeniería y competitividad. Junio, 2014. Vol. 16, no. 2, p. 216.

SALAS C, G. Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil. En: Revista de investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2010. Vol. 13, No. 1, p. 36.

SALEM, Ibrahim A. and EL-MAAZAWI, Mohamed S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces. En: Chemosphere. Noviembre, 2000. vol. 41, p. 1173-1180.

SANTOS-JUANES, L., et al. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 2011. p. 316-323.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES [Anónimo] [en línea], 2010.

SUN, Yonggang, et al. Catalytic oxidation performances of typical oxygenated volatile organic compounds (acetone and acetaldehyde) over MAIO (M = Mn, Co, Ni, Fe) hydrotalcite-derived oxides. En: Catalysis Today. Marzo, 2018. p. 1-9.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. CONCEPTOS GENERALES. [Anónimo] [en línea]

TEJEDOR, Ascención. Química Orgánica Industrial. La industria de los colorantes y pigmentos [en línea], 2011.

TIMOFEEVA, M.N., et al. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. En: Applied Catalysis B: Environmental. Mayo, 2009. Vol. 90, p. 618-627.

Tratamiento de aguas residuales mixtas para más de 100.000 habitantes equivalentes [Anónimo] [en línea]. 26 p.

TZEDAKIS, T.; SAVALL, A. y CLIFTON, M.J. The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes. En: Journal of Applied Electrochemistry. Noviembre, 1989. Vol. 19, no. 6, p. 911-921.

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. FACULTAD DE FARMACIA. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas [en línea]. p. 109.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. Degradación de colorantes (Azul de metileno) por reacción de Fenton Electroquímico. Anfolitos espontáneos [en línea]. Investigación experimental. Folio de inscripción: 2898316.

VALLET, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense De Madrid. Facultad De Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química, 2013. 24 p.

VILASECA, M. Mercè. Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos. Memoria para optar al grado de Doctora. Catalunya: Universidad Politècnica de Catalunya. Departamento de ingeniería textil y papelera, 2015. 7 p.

ZHANG, Jian-li. Preparation of layered K/Mg-Fe-Al catalysts and its catalytic performances in CO hydrogenation. En: Journal of fuel chemistry and technology. Diciembre, 2017. vol. 45, no. 12, p. 1489-1498.

ZHU, Linlin, et al. Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite for Methane Combustion. En: Chinese Journal of Catalysis. Agosto, 2010. Vol. 31, no. 8, p. 1006-1012.

XU, Aihua, et al. Influence of partial replacement of Cu by Fe on the CWO of phenol in the $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Fe}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel catalysts. En: Catalysis Communications. Agosto, 2006. Vol. 7, no. 8, p. 513-517

ANEXOS

ANEXO A.
ARTÍCULO 14 DE LA RESOLUCIÓN 631 DEL 2015.

SERVICIOS Y OTRAS ACTIVIDADES

PARÁMETRO	UNIDADES	GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA	TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	RECICLAJE DE MATERIALES PLÁSTICOS Y SIMILARES	RECICLAJE DE TAMBORES
Generales					
pH	Unidades de pH	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	200,00	2.000,00	500,00	1.000,00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	150,00	600,00	200,00	600,00
Sólidos Suspendedos Totales (SST)	mg/L	100,00	400,00	200,00	150,00
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	5,00	5,00	1,00	1,00
Grasas y Aceites	mg/L	20,00	50,00	20,00	20,00
Compuestos Semivolátiles Fenólicos	mg/L		Análisis y Reporte		
Fenoles	mg/L	0,20	0,20	0,20	0,20
Formaldehído	mg/L			Análisis y Reporte	
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Hidrocarburos					
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10,00	10,00	10,00	10,00
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	mg/L		Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	mg/L		Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles (AOX)	mg/L		Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Compuestos de Fósforo					
Fósforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Ortofosfatos (PO ₄ ³⁻)	mg/L		Análisis y Reporte		
Compuestos de Nitrógeno					
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L		Análisis y Reporte		
Nitritos (N-NO ₂ ⁻)	mg/L		Análisis y Reporte		
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L		Análisis y Reporte		
Nitrógeno Total (N)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Iones					
Cianuro Total (CN ⁻)	mg/L		0,50	1,00	1,00
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	250,00	500,00		Análisis y Reporte
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	250,00	600,00		Análisis y Reporte
Sulfuros (S ²⁻)	mg/L		Análisis y Reporte		
Metales y Metaloides					
Aluminio (Al)	mg/L		3,00		
Arsénico (As)	mg/L	0,50	0,10		0,10

PARÁMETRO	UNIDADES	GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA	TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	RECICLAJE DE MATERIALES PLÁSTICOS Y SIMILARES	RECICLAJE DE TAMBORES
Bario (Ba)	mg/L		2,00		
Berilio (Be)	mg/L		Análisis y Reporte		
Boro (B)	mg/L		Análisis y Reporte		
Cadmio (Cd)	mg/L	0,10	0,05	0,10	0,10
Cinc (Zn)	mg/L	3,00	3,00	3,00	3,00
Cobalto (Co)	mg/L		Análisis y Reporte		
Cobre (Cu)	mg/L	1,00	1,00	1,00	1,00
Cromo (Cr)	mg/L	0,50	0,50	0,50	0,50
Estaño (Sn)	mg/L		Análisis y Reporte	2,00	2,00
Hierro (Fe)	mg/L	1,00		3,00	3,00
Litio (Li)	mg/L		Análisis y Reporte		
Manganeso (Mn)	mg/L		Análisis y Reporte		
Mercurio (Hg)	mg/L	0,005	0,01	0,02	0,02
Molibdeno (Mo)	mg/L		Análisis y Reporte		
Níquel (Ni)	mg/L	0,50	0,50	0,50	0,50
Plata (Ag)	mg/L			0,20	0,20
Plomo (Pb)	mg/L	0,50	0,20	0,20	0,20
Selenio (Se)	mg/L		0,20		
Vanadio (V)	mg/L		1,00		
Otros Parámetros para Análisis y Reporte					
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Cálcica	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm)	m ⁻¹	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte

ANEXO B.
TABLAS DE RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

ABSORBANCIA TOMA 1			
25 mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.409	1.405	1.409
30	0.492	0.31	0.172
60	0.384	0.168	0.149
90	0.289	0.119	0.137
120	0.253	0.097	0.072
150	0.209	0.071	0.066
180	0.2	0.052	0.031
210	0.191	0.043	0

ABSORBANCIA TOMA 1			
10 mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.640	1.640	1.640
30	0.526	0.298	0.266
60	0.433	0.267	0.204
90	0.401	0.203	0.184
120	0.345	0.154	0.156
150	0.291	0.126	0.134
180	0.269	0.097	0.102
210	0.267	0.067	0.09

ABSORBANCIA TOMA 1			
5 mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.626	1.626	1.626
30	1.252	1.192	1.287
60	1.235	1.102	1.222
90	1.205	1.056	1.143
120	1.174	0.903	0.974
150	1.032	0.879	0.908
180	0.847	0.839	0.902
210	0.793	0.632	0.755

ANEXO C.
TABLAS DE RESULTADOS DE LOS DUPLICADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

ABSORBANCIA TOMA 2			
25 mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.590	1.590	1.590
30	0.519	0.312	0.257
60	0.45	0.272	0.214
90	0.398	0.198	0.192
120	0.347	0.145	0.149
150	0.291	0.118	0.129
180	0.272	0.091	0.09
210	0.265	0.037	0.086

ABSORBANCIA TOMA 2			
10 mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.590	1.590	1.590
30	0.519	0.312	0.257
60	0.45	0.272	0.214
90	0.398	0.198	0.192
120	0.347	0.145	0.149
150	0.291	0.118	0.129
180	0.272	0.091	0.09
210	0.265	0.037	0.086

ABSORBANCIA TOMA 2			
5mL H₂O₂			
t	1g	0,5g	0,25g
0	1.615	1.615	1.615
30	1.267	1.202	1.31
60	1.241	1.098	1.231
90	1.198	1.048	1.135
120	1.176	0.907	0.968
150	1.058	0.881	0.894
180	0.852	0.843	0.891
210	0.767	0.665	0.802

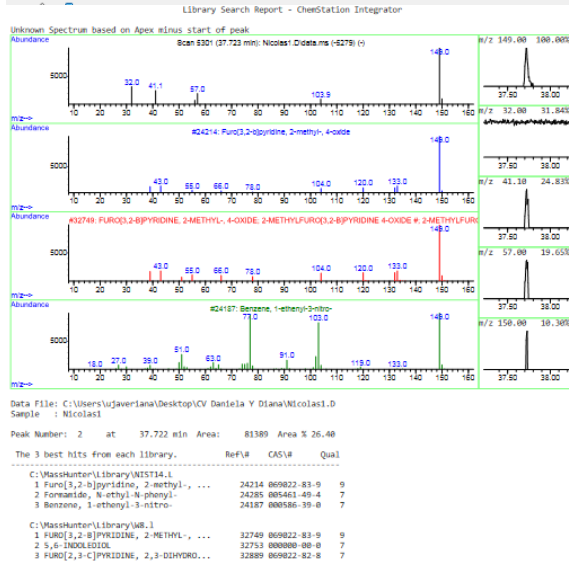
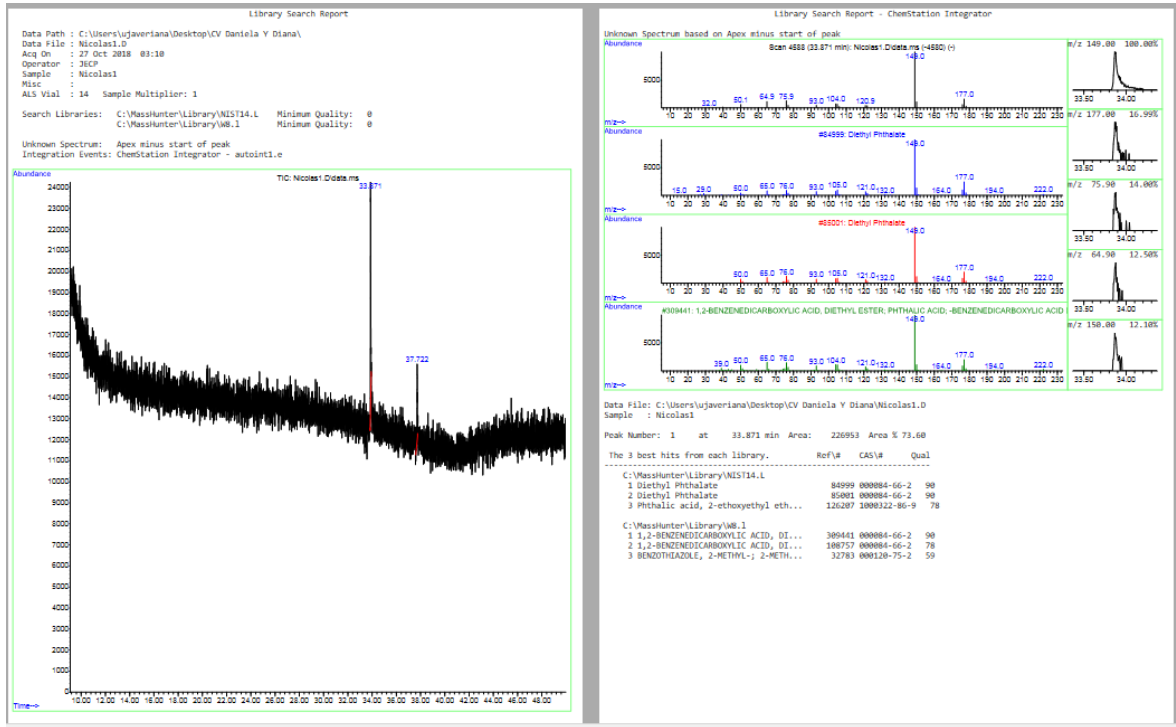
**ANEXO D.
RESULTADOS DE LOS PROMEDIOS DE LAS ABSORBANCIAS**

25 mL H₂O₂						
Absorbancia promedio				% de degradación (%)		
t	1g	0,5g	0,25g	1g	0,5g	0,25g
0	1.410	1.408	1.410	0	0	0%
30	0.488	0.330	0.178	65.4	76.6	87.4
60	0.380	0.170	0.148	73.0	88.0	89.5
90	0.280	0.117	0.138	80.2	91.7	90.2
120	0.254	0.099	0.081	82.0	93.0	94.3
150	0.204	0.076	0.061	85.5	94.6	95.7
180	0.196	0.052	0.025	86.1	96.3	98.2
210	0.190	0.040	0.000	86.6	97.2	100.0

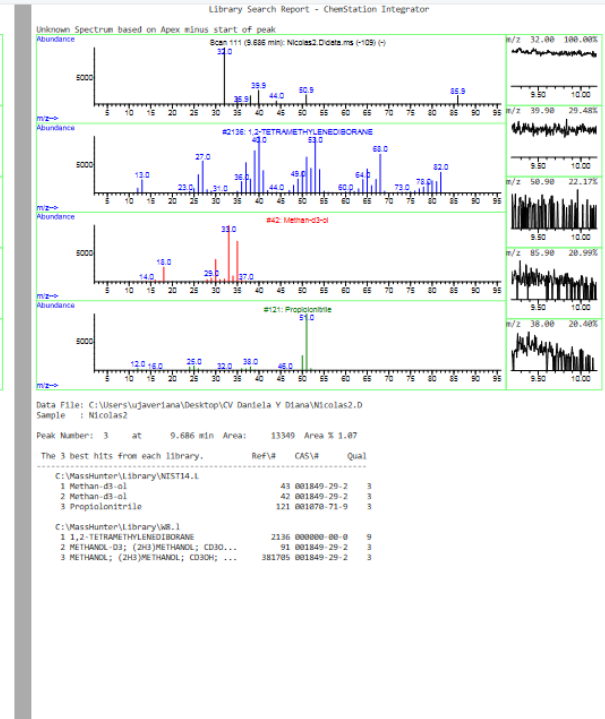
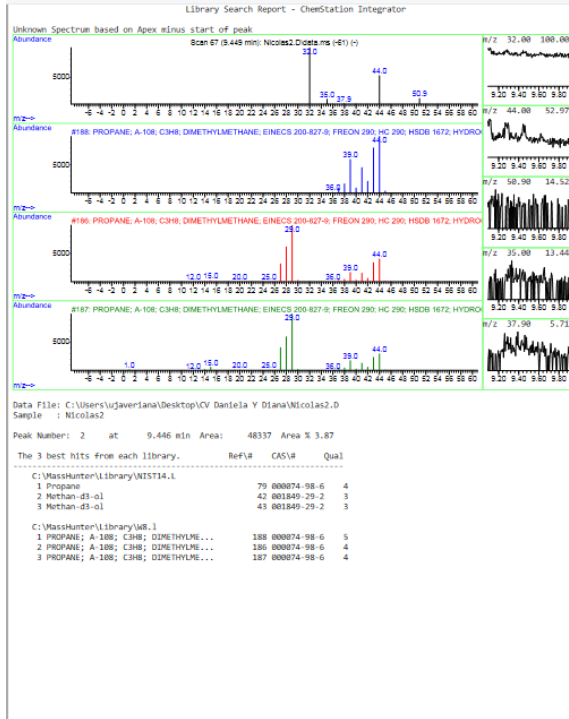
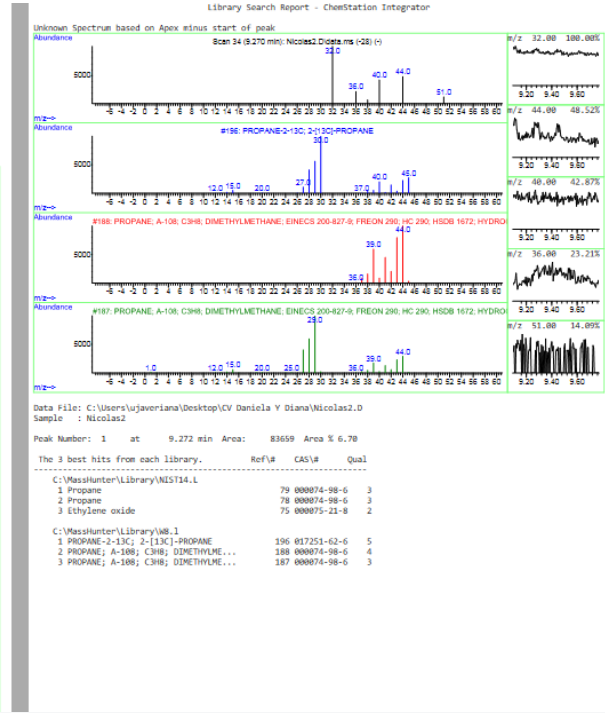
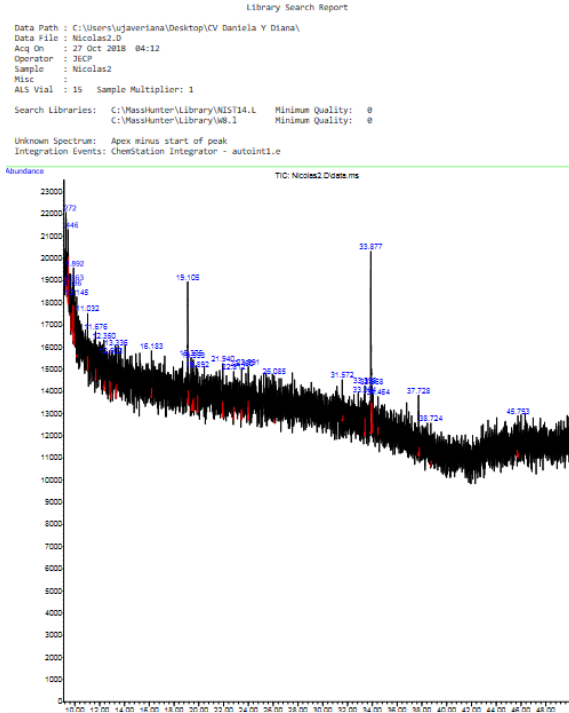
10 mL H₂O₂						
Absorbancia promedio				% de degradación (%)		
t	1g	0,5g	0,25g	1g	0,5g	0,25g
0	1.615	1.615	1.615	0	0	0
30	0.523	0.305	0.262	67.6	81.1	83.8
60	0.442	0.270	0.209	72.7	83.3	87.1
90	0.400	0.201	0.188	75.3	87.6	88.4
120	0.346	0.150	0.153	78.6	90.7	90.6
150	0.291	0.122	0.132	82.0	92.4	91.9
180	0.271	0.094	0.096	83.2	94.2	94.1
210	0.266	0.052	0.088	83.5	96.8	94.6

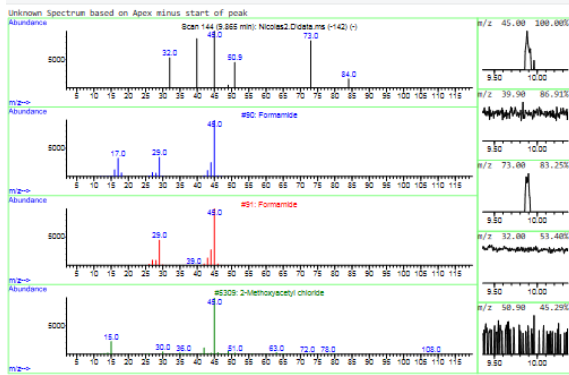
5 mL H ₂ O ₂						
Absorbancia promedio			% de degradación (%)			
t	1g	0,5g	0,25g	1g	0,5g	0,25g
0	1.621	1.621	1.621	0	0	0
30	1.260	1.197	1.299	22.3	26.1	19.9
60	1.238	1.100	1.227	24.0	32.1	24.39
90	1.202	1.052	1.139	25.9	35.1	29.79
120	1.175	0.905	0.971	27.8	44.2	40.1
150	1.045	0.880	0.901	36.5	45.7	44.4
180	0.850	0.841	0.897	47.9	48.1	44.7
210	0.780	0.649	0.779	51.2	60.0	52.0

ANEXO E. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES PREVIO AL TRATAMIENTO.



ANEXO F. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES POSTERIOR AL TRATAMIENTO.



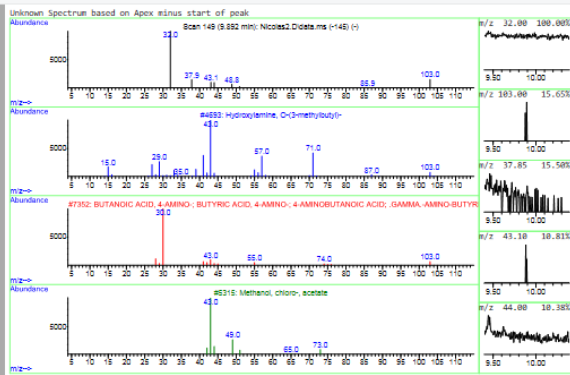


Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 4 at 9.863 min Area: 14639 Area % 1.17

The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	90	000075-12-7	2
1	Formamide		
2	Formamide	91 000075-12-7	2
3	2-Methoxyacetyl chloride	5309 1000411-09-1	2
C:\MassHunter\Library\W8.L	201	000075-12-7	2
1	FORMAMIDE; AT3-15357; AMID KYSEL...		
2	FORMAMIDE; AT3-15357; AMID KYSEL...	205 000075-12-7	2
3	PROPENE-3,3,3-DI; PROPENE 3,3,3-...	147 001517-51-7	2

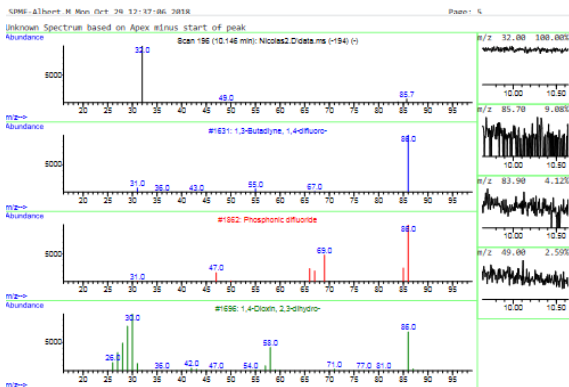


Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 5 at 9.892 min Area: 86449 Area % 6.93

The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	4693	019411-65-5	3
1	Hydroxyamine, O-(3-methylbutyl)-		
2	Thiazolidine, 3-methyl-	4666 052288-80-8	2
3	Methanol, chloro-, acetate	5315 000625-56-9	2
C:\MassHunter\Library\W8.L	7352	000056-12-2	3
1	BUTANOIC ACID, 4-AMINO-; BUTYRIC...		
2	2-PROPANONE, 1-CHLORO-; 1-CHLORO...	4126 000078-95-5	2
3	METHANE, CHLOROMETHOXY-; CHLOROM...	1980 000167-30-2	2



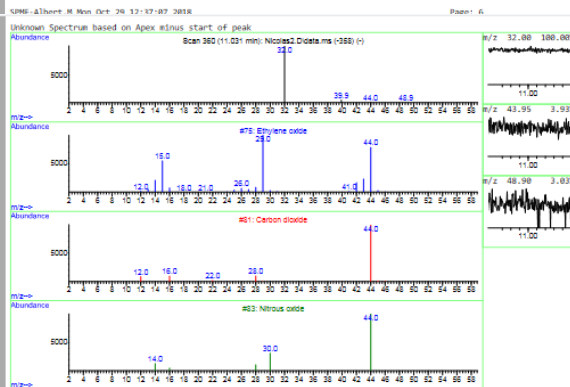
SPME-Albert_M Mon Oct 29 12:37:07 2018

Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 6 at 10.145 min Area: 16451 Area % 1.32

The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1631	004788-23-4	2
1	1,3-Butadiene, 1,4-difluoro-		
2	Phosphoric difluoride	1862 014939-34-5	2
3	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	1696 000543-75-9	2
C:\MassHunter\Library\W8.L	2808	016421-52-6	2
1	3H-TETRAZOL-5-OL; 2-TETRAZOLIN-5...		
2	PHOSPHONIC DIFLUORIDE; H50W 2782...	3281 014939-34-5	2
3	2-PYRIDYLIDINE-N-O, (R)-; (SR)-...	2764 000253-79-2	2



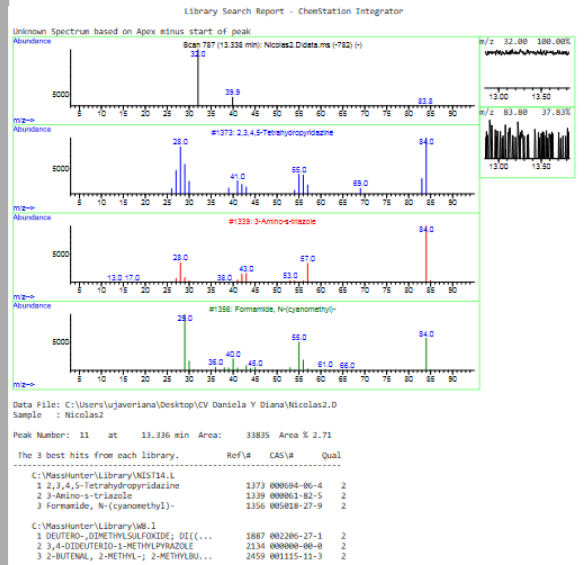
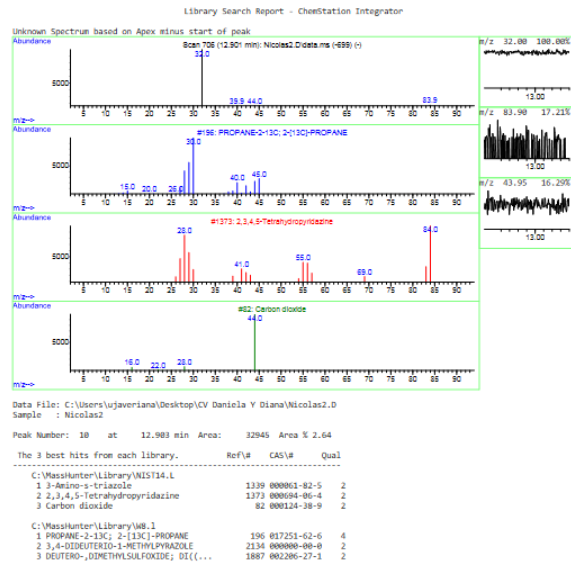
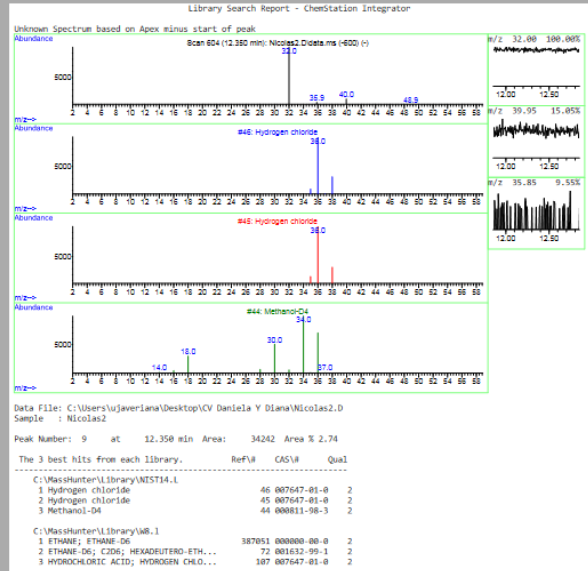
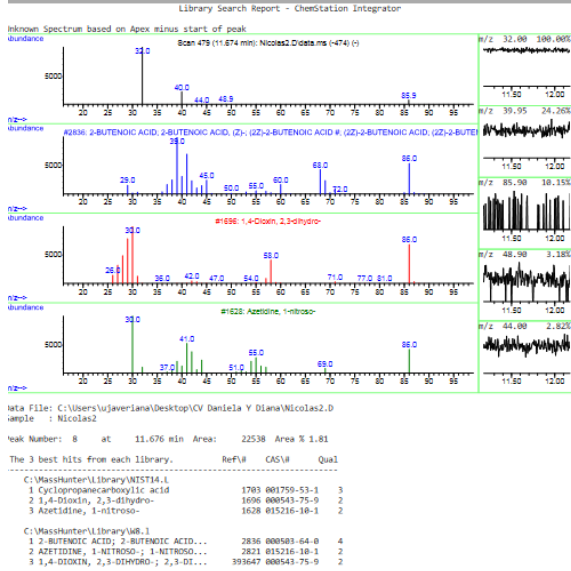
SPME-Albert_M Mon Oct 29 12:37:07 2018

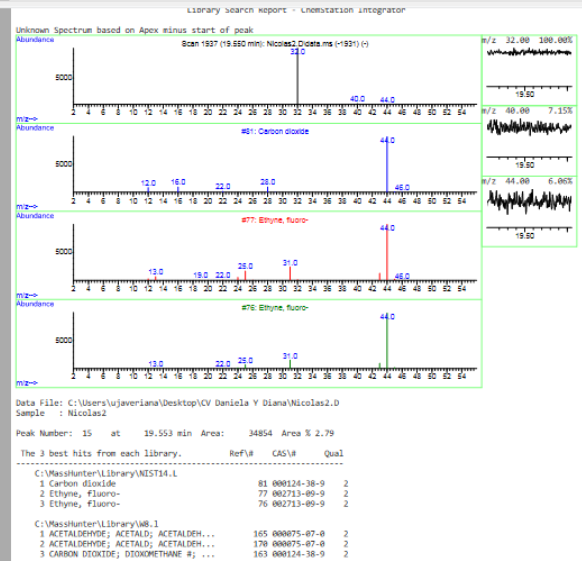
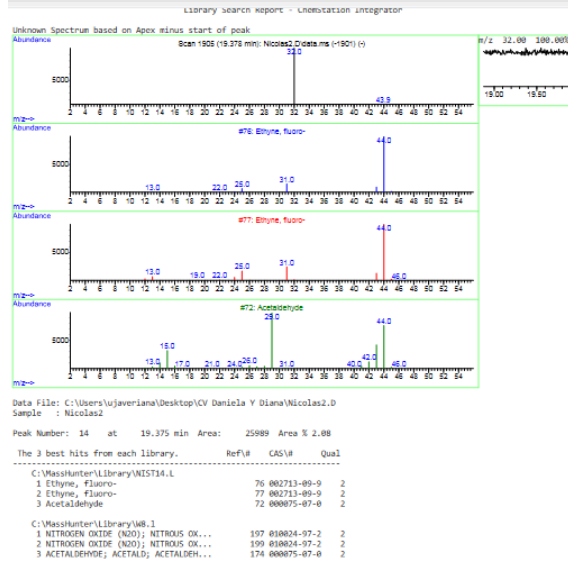
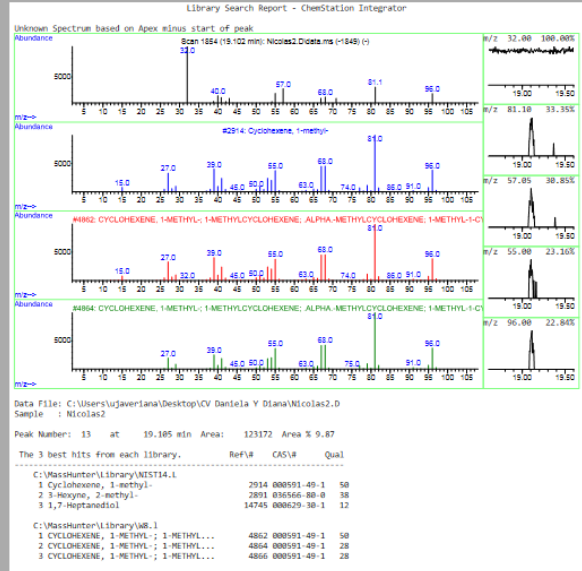
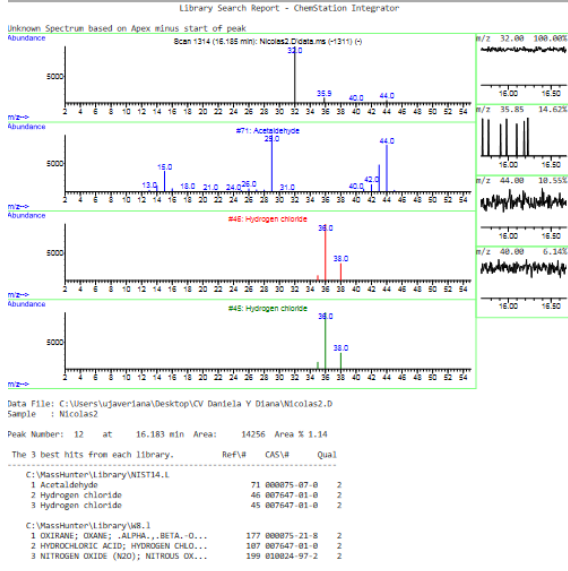
Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

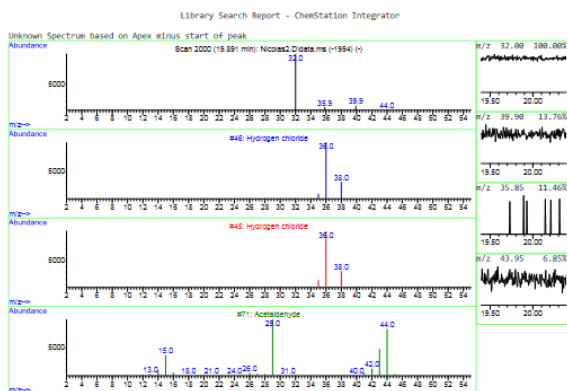
Peak Number: 7 at 11.031 min Area: 22478 Area % 1.80

The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	75	000075-21-8	2
1	Ethylene oxide		
2	Carbon dioxide	81 000124-38-9	2
3	Nitrous oxide	81 010024-97-2	2
C:\MassHunter\Library\W8.L	174	000075-07-0	2
1	ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...		
2	OXIRANE; OXANE; ALPHA-, BETA-, O...	178 000075-21-8	2
3	CARBON DIOXIDE; DIOXIRANE #; ...	163 000124-38-9	2





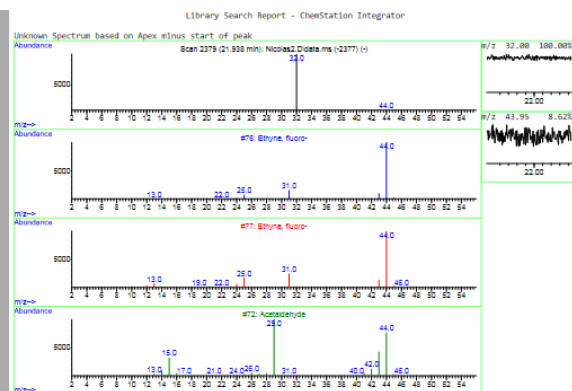


Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 16 at 19.892 min Area: 25209 Area % 2.02

The 3 best hits from each library.

Library	RefId	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	46	007647-01-0	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	45	007647-01-0	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	71	000075-07-0	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1	ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	ETHANE-D6; C2D6; HEXADEUTERO-ETH...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	3	HYDROCHLORIC ACID; HYDROGEN CHLO...	2

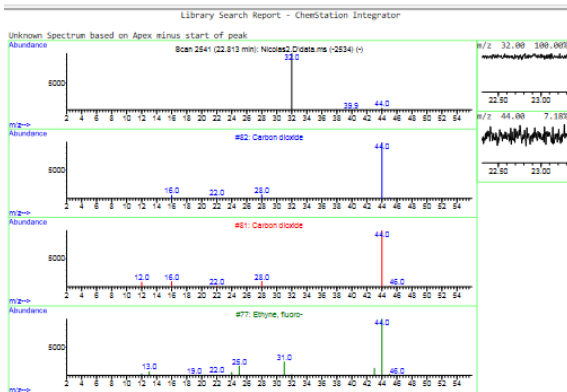


Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 17 at 21.940 min Area: 26789 Area % 2.15

The 3 best hits from each library.

Library	RefId	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	76	002713-09-9	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	77	002713-09-9	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	72	000075-07-0	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1	NITROGEN OXIDE (N2O); NITROUS OX...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	NITROGEN OXIDE (N2O); NITROUS OX...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	3	ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	2

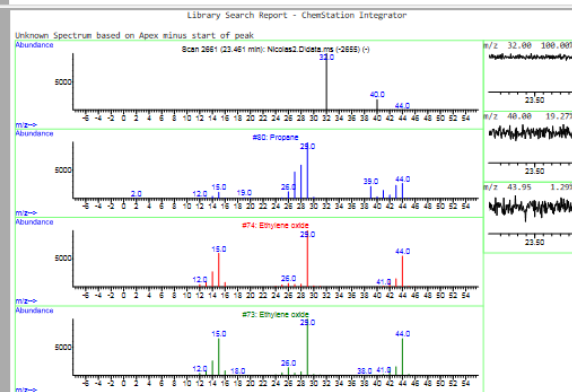


Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 18 at 22.812 min Area: 30885 Area % 2.47

The 3 best hits from each library.

Library	RefId	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	82	000124-38-0	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1	Carbon dioxide	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	Carbon dioxide	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	77	002713-09-9	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1	NITROGEN OXIDE (N2O); NITROUS OX...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	2
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	3	OXIRANE; OXANE; ,ALPHA.,,BETA.,,O...	2

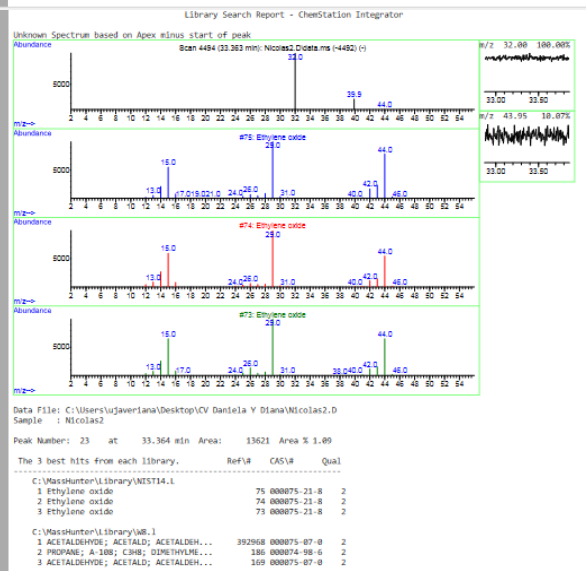
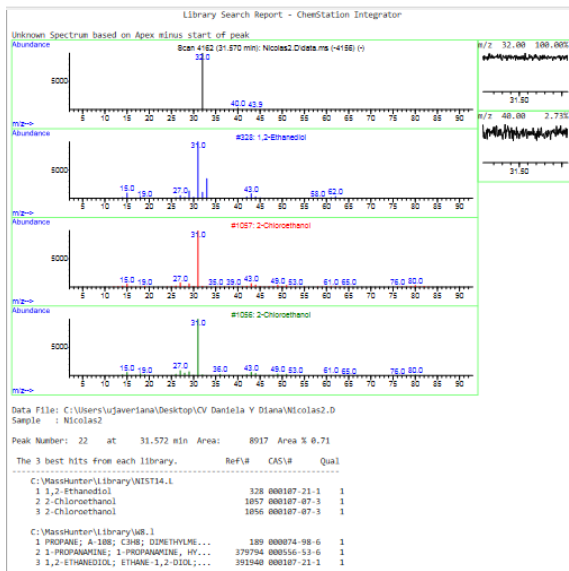
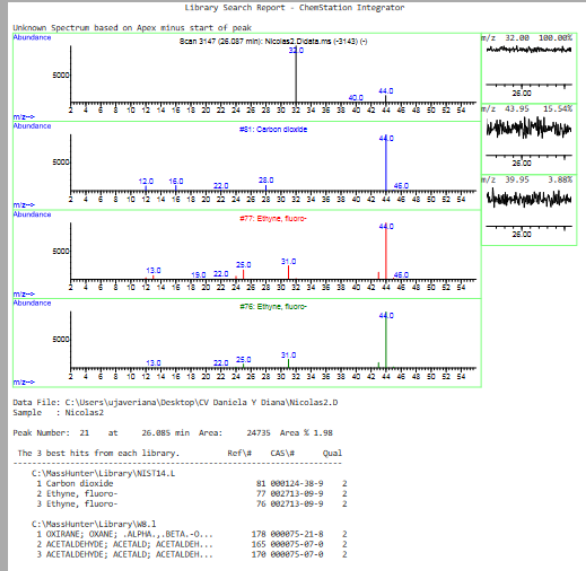
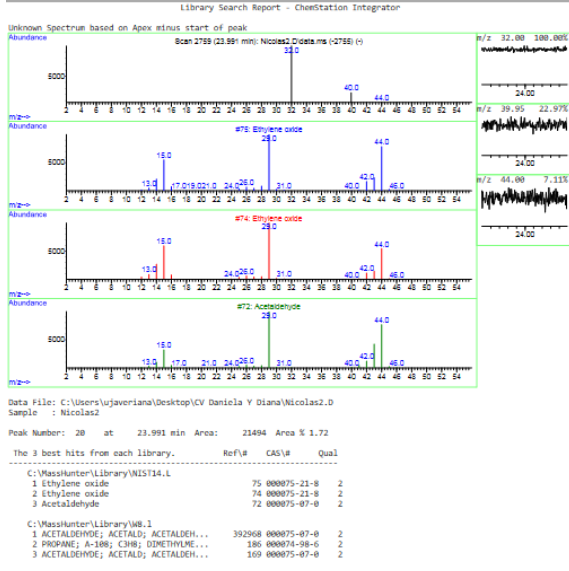


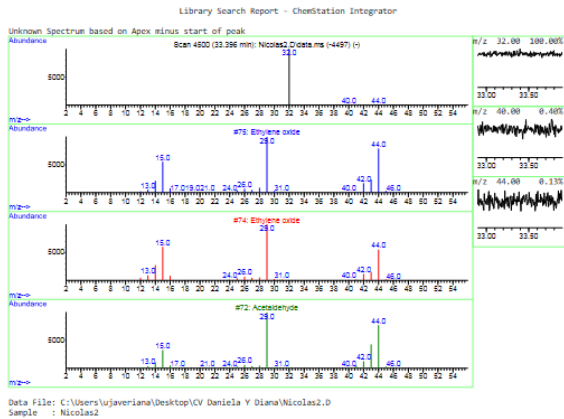
Data File: C:\Users\ujaveriana\Desktop\CV Daniela Y Diana\Nicolas2.D
Sample : Nicolas2

Peak Number: 19 at 23.468 min Area: 27197 Area % 2.18

The 3 best hits from each library.

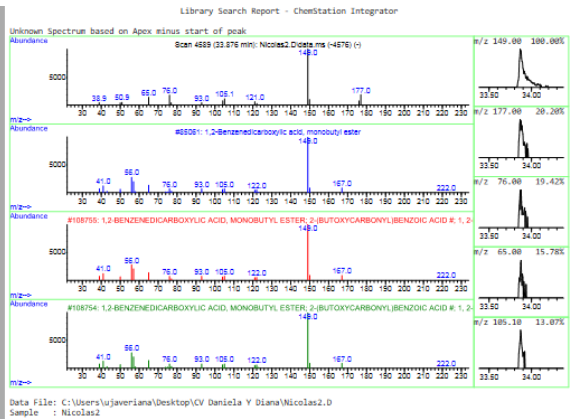
Library	RefId	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	80	000074-98-6	1
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	Ethylene oxide	1
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	3	Ethylene oxide	1
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	1	ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	1
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	2	PROPANE; A-108; C3H8; DIMETHYLME...	1
C:\MassHunter\Library\NIST14.L	3	PROPANE; A-108; C3H8; DIMETHYLME...	1





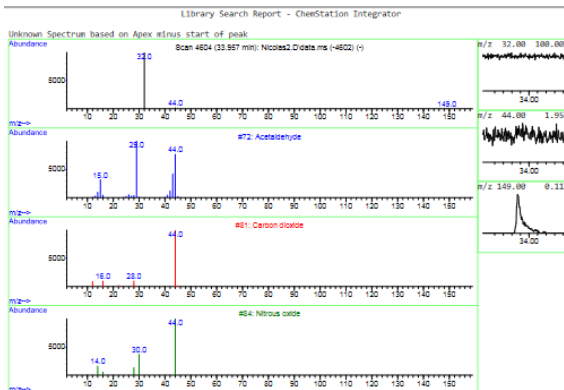
The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L			
1 Ethylene oxide	75	000075-21-8	2
2 Ethylene oxide	74	000075-21-8	2
3 Acetaldehyde	72	000075-07-0	2
C:\MassHunter\Library\NIB.L			
1 ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	392968	000075-07-0	2
2 PROPANE; A-180; CWS; DETHYME...	186	000074-98-6	2
3 ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	169	000075-07-0	2



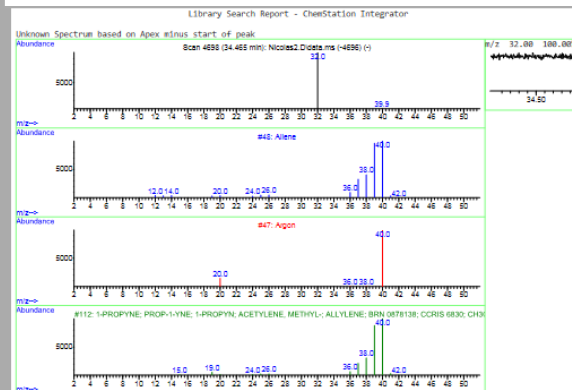
The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L			
1 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mo...	85061	000131-70-4	59
2 2-(3-Methylbut-3-enyloxy)carbon...	96382	113793-37-6	53
3 2-((Pent-4-enyloxy)carbonyl)benz...	96376	190184-82-8	59
C:\MassHunter\Library\NIB.L			
1 1,2-BENZENEDICARBOXYLIC ACID, MO...	108755	000131-70-4	59
2 1,2-BENZENEDICARBOXYLIC ACID, MO...	108754	000131-70-4	59
3 3-KETO-4-AZA-2,3-DIHYDROBENZOPYRAN	32765	005466-88-6	53



The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L			
1 Acetaldehyde	72	000075-07-0	2
2 Carbon dioxide	81	000124-38-9	2
3 Nitrous oxide	84	010024-97-2	2
C:\MassHunter\Library\NIB.L			
1 CARBON DIOXIDE; DIOXIMETHANE #; ...	162	000124-38-9	2
2 OXIRANE; OXANE; .ALPHA.; .BETA.-O...	177	000075-21-8	2
3 ACETALDEHYDE; ACETALD; ACETALDEH...	174	000075-07-0	2



The 3 best hits from each library.

Library	Ref#	CAS#	Qual
C:\MassHunter\Library\NIST14.L			
1 Allene	48	000463-49-0	2
2 Argon	47	007440-37-1	2
3 Acetonitrile, hydroxy-	193	000187-16-4	1
C:\MassHunter\Library\NIB.L			
1 1-PROPENE; PROP-1-YNE; 1-PROPYN; ...	112	000074-99-7	2
2 1-PROPENE; PROP-1-YNE; 1-PROPYN; ...	392897	000074-99-7	2
3 1-PROPENE; PROP-1-YNE; 1-PROPYN; ...	111	000074-99-7	2

