

**SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mn-Fe MEDIANTE EL MÉTODO DE AUTO
COMBUSTIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA EN AGUAS
RESIDUALES**

**NATHALIA CASTRO CARREÑO
WILSON JAVIER ROJAS CHITIVA**

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENERIA QUIMICA
BOGOTA D.C.
2018**

**SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mn-Fe MEDIANTE EL MÉTODO DE AUTO
COMBUSTIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA EN AGUAS
RESIDUALES**

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

**Director,
ALEJANDRO PEREZ FLOREZ
Químico**

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C.
2018**

Nota de aceptación

Orientador Ing. Fernando Moreno

**Ing. Sandra Liliana Mesa Espitia.
Jurado 1**

**Ing. Elizabeth Torres
Jurado 2**

Bogotá D.C, Febrero de 2018

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

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

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.

DEDICATORIA

A Dios, por bendecirme en todo este largo camino y permitirme compartir este logro con mis seres queridos.

A mis padres, Wilson y Carmen Rosa, quienes me han apoyado en cualquier decisión que he tomado, su gran ejemplo, los valores que me han inculcado fue aquello que me impulso a seguir adelante frente a cualquier adversidad.

A mis hermanos, Hernan y Camilo, quienes en los momentos que me sentía cansado, eran mi fuente de apoyo y empuje para lo que hacía falta. Al grupo de investigación de la Javeriana, en especial a Alejandro, quien aparte de ser mi director lo considero como un gran amigo, quien brindo en mí esa confianza para poder hacer las cosas de la mejor manera, brindándome su conocimiento y gran afecto.

A todos mis amigos, quienes fueron parte de todo este proceso que de una u otra manera fueron parte de este logro.

Wilson Javier Rojas Chitiva

DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y darme la voluntad cada día y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Mi madre María Belén Carreño, por darme la vida, quererme mucho, creer en mí y porque siempre me apoyaste. A mi Padre José Efraín Castro, por darme tantas enseñanzas y amor y ser un ejemplo de esfuerzo y sacrificio en la conquista de esta meta. Papás, gracias por darme una carrera para mi futuro y una excelente educación, todo esto se lo debo a ustedes.

Mi abuela Ana Eugenia Reyes (QEPD), por quererme y apoyarme siempre, durante mis noches de trabajo acompañaste mi ser y siempre pensaba en ti, esto también se lo debo a ella.

Mis hermanos, Anderson y Andrea, por estar conmigo, guiarme protegerme y apoyarme siempre, los quiero mucho.

Mis sobrinos, María José, Juan camilo y Martin para que vean en mí un ejemplo a seguir, los amo.

Mi Director de trabajo. Doctor Alejandro Pérez Flores, quien con su gentileza y conocimientos confió en mí, y me enseñó lo maravilloso del estudio científico durante esta investigación y me transmitió enseñanzas como amigo y profesional.

Todos mis amigos, Natalia, Wilson, William, Laura, Sebastián, Steven, Camila por compartir los buenos y malos momentos.

Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son.

Nathalia Castro Carreño

CONTENIDO

| | pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 19 |
| OBJETIVOS | 20 |
| 1. MARCO TEÒRICO | 21 |
| 1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA | 21 |
| 1.2 MARCO LEGAL | 24 |
| 1.1.3 Tipos de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales | 24 |
| 1.3 OXIDACIÓN HÚMEDA NO CATALÍTICA Y OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA (WAO Y CWAO) | 28 |
| 1.3.1 Oxidación húmeda no catalítica (Wet Air Oxidation) | 28 |
| 1.3.2 Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation) | 29 |
| 1.4 COLORANTES | 30 |
| 1.4.1 Cristal violeta (CV) | 33 |
| 1.5 CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA (CWAO) | 35 |
| 1.5.1 Óxidos mixtos como catalizadores | 36 |
| 1.5.1.1 Catalizadores de Hierro | 36 |
| 1.5.1.2 Catalizadores de Manganeseo | 37 |
| 1.6 SÍNTESIS DE CATALIZADORES | 38 |
| 1.6.1 Auto-combustión | 39 |
| 1.7 ESTUDIO CINÉTICO | 44 |
| 1.7.1 Orden de reacción | 45 |
| 2. SÍNTESIS DE SOLIDOS | 47 |
| 2.1 SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS | 48 |
| 2.2 EFECTO COOPERATIVO ENTRE Mn-Fe | 49 |
| 2.3 PROCEDIMIENTO | 50 |
| 2.4 CONCLUSIONES | 52 |
| 3. CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS ÓXIDOS SINTETIZADOS | 53 |
| 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES. | 53 |

| | |
|---|----|
| 3.1.1 Difracción de rayos X (DRX) | 53 |
| 3.1.2 Espectrofotometria de absorción atómica A.A | 54 |
| 3.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR) | 55 |
| 3.1.4 Evaluación de actividad catalítica | 56 |
| 3.1.5 Seguimiento de la degradacion del cristal violeta | 56 |
| 3.1.6 Medicion de selectividad | 57 |
| 3.1.7 Demanda química de oxigeno (DQO) | 58 |
| 3.1 RESULTADOS. | 59 |
| 3.2.1 Caracterizacion de los catalizadores. | 59 |
| 3.2.1.1 Difraccion de rayos x(DRX) | 59 |
| 3.2.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR) | 61 |
| 3.2.1.3 Absorción atómica | 63 |
| 3.3.1. Evaluación de actividad catalitica | 64 |
| 3.3.1.1 Remoción del cristal violeta | 64 |
| 3.3.2 Selectividad. | 66 |
| 3.3.2.1 Carbono Orgánico Total - TOC | 66 |
| 3.3.2.2 Efecto oxidativo vs adsorción | 69 |
| 3.3.2.3 Demanda Química de Oxigeno (DQO) | 69 |
| 3.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO | 71 |
| 4. CONCLUSIONES | 74 |
| 5. RECOMENDACIONES | 75 |
| BIBLIOGRAFIA | 76 |
| ANEXOS | 82 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Relaciones molares para la síntesis de los catalizadores. | 48 |
| Tabla 2. Tamaño partícula de los sólidos | 61 |
| Tabla 3. Análisis químico de los sólidos sintetizados en ppm (%) | 64 |
| Tabla 4. Selección del sólido con mejores características | 71 |

LISTA DE GRAFICAS

| | pág. |
|--|------|
| Grafica 1. Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de Mn-Fe | 60 |
| Grafica 2. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) | 62 |
| Grafica 3. Porcentaje de degradación Cristal Violeta | 65 |
| Grafica 4. Porcentaje materia orgánica total vs tiempo | 67 |
| Grafica 5. Efecto oxidativo y adsorción en materia orgánica. | 69 |
| Grafica 6. DQO % | 70 |
| Grafica 7. Orden de reacción 0 para la reacción de degradación de colorante | 72 |
| Grafica 8. Replicas absorbancia en el tiempo, catalizadores Mn-Fe 1:1 | 73 |

LISTA DE CUADROS

pág.

| | |
|---|----|
| Cuadro 1. Ventajas e inconvenientes de los tratamientos físicos, biológicos y químicos | 25 |
| Cuadro 2. Tratamientos químicos | 27 |
| Cuadro 3. Principales colorantes teniendo en cuenta su grupo Cromóforo. | 32 |
| Cuadro 4. Propiedades del colorante CV | 34 |

LISTA DE IMÁGENES

| | pág. |
|---|------|
| Imagen 1. Contaminacion por colorante, Rio Medellin | 22 |
| Imagen 2. Vertimientos no controlados de colorante | 23 |
| Imagen 3. Tratamiento anaerobio para la depuración de aguas | 26 |
| Imagen 4. Flujo de aire para reactor | 30 |
| Imagen 5. Colorantes industriales | 31 |
| Imagen 6. Colorante cristal violeta | 35 |
| Imagen 7. Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD. | 54 |
| Imagen 8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica De Agilent 280 Fs | 54 |
| Imagen 9. Equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME | 55 |
| Imagen 10. Diseño montaje evaluación catalítica. | 56 |
| Imagen 11. Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20. | 57 |
| Imagen 12. Analizador Modelo TOC-L CPH. | 58 |
| Imagen 14. HANNA HI839800 | 59 |
| Imagen 13. Fotómetro HI83099 | 59 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|---|------|
| Figura 1. Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. ChemBiodraw. | 33 |
| Figura 2. Muestra un esquema general de la onda de combustión que permite la obtención de los óxidos mixtos en la auto combustión. | 40 |
| Figura 3. Formación del complejo metal-glicina a) Empleando el extremo carboxílico b) empleando el extremo amino. | 43 |
| Figura 4. Proceso de elaboración por método de auto combustión. | 51 |
| Figura 5. Mecanismo de reacción cristal violeta CWAO. | 68 |

LISTA DE ECUACIONES

| | pág. |
|--|------|
| Ecuación 1. Ecuacion de reaccion autocombustion | 43 |
| Ecuación 2. Ecuacion velocidad cinética | 44 |
| Ecuación 3. Ecuación de reacción | 45 |
| Ecuación 4. Concentración en funcion del tiempo | 45 |
| Ecuación 5. Integral de concentración de A con respecto al tiempo | 45 |
| Ecuación 6. Variables Separables | 45 |
| Ecuación 7. Ecuación de Scherre | 59 |

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Actividad catalítica: Efecto del metal de transición Fe.

83

GLOSARIO

ADSORCION: es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase.

AGUA RESIDUAL: aquella que ha sido contaminada durante el empleo de actividades domésticas o industriales.

CALCINACION: es el proceso que tiene lugar mediante el calentamiento a altas temperaturas y cuya finalidad es la eliminación de componentes volátiles presentes en una sustancia sólida.

COLORANTE: es una sustancia soluble en agua, capaz de teñir y dar color a un tejido.

CONTAMINACIÓN: es la introducción de algún tipo de sustancia o energía que atentara contra el normal funcionamiento y equilibrio que ostentaba el medio inicialmente.

CATALYTIC WET AIR OXIDATION (CWAO): es una tecnología que consiste en la oxidación de contaminantes disueltos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en suspensión o disueltos en agua, mediante el empleo de oxígeno disuelto procedente de una corriente gaseosa.

FASE ACTIVA: es la responsable de la actividad catalítica, en la cual se caracteriza para llevar la reacción en las condiciones establecidas.

MATERIA ORGANICA: combinación de Carbono, Hidrogeno, Oxigeno y Nitrógeno; con las proteínas, carbohidratos, grasas y aceites como grupos más importantes.

REDUCCION – OXIDACION: es toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando así cambio en sus estados de oxidación.

PRECURSORES: es una sustancia necesaria para producir otra mediante los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.

SINTESIS: es un proceso elemental en el que dos o más sustancias químicas reaccionan para generar un solo producto.

RESUMEN

La presente tesis de pregrado contribuye a la síntesis, caracterización, selección y orden de reacción de catalizadores preparados por el método de auto-combustión empleando metales de transición de Mn y/o Fe, evaluando así un posible efecto cooperativo entre estos metales y su interacción en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas del material y su comportamiento catalítico de los mismos en la degradación de cristal violeta (CV) en medio acuoso diluido a condiciones moderadas.

Frente a lo propuesto y los resultados obtenidos, se encuentra la existencia de un efecto cooperativo entre los metales de Manganese, Hierro con relación 1:1, mejorando la degradación del colorante frente a los demás sólidos con respecto al tiempo y la eficiencia.

Se ve reflejada una disminución frente a la carga orgánica, indicando un rompimiento de la molécula de CV, obteniendo como resultado los productos de CO₂ y H₂O.

Palabras clave: auto-combustión, óxidos mixtos, selectividad, CWAO, efecto cooperativo.

INTRODUCCIÓN

Uno de los contaminantes de aguas de mayor impacto en el medio ambiente, son los colorantes, los cuales son producidos en diversas industrias principalmente, industrias textiles.¹ Se estima que entre el 10-15% de los colorantes usados en estas industrias son arrojados en las aguas residuales. Dentro de esta gran gama de colorantes se encuentra el cristal violeta (CV) el cual se selecciona para este trabajo como molécula modelo, debido a su complejidad de degradación y de gran uso en la industria textil y química.

Debido al creciente interés por la protección, conservación del ambiente y la salud humana, se plantea un desarrollo de tecnologías, que permitan controlar y evitar el aumento de dichas contaminaciones al medio. Dado por las normas establecidas en los vertimientos de aguas.

Uno de los procesos que permite una degradación completa de estos colorantes a productos menos nocivos (CO_2 y H_2O), es el que se conoce como oxidación catalítica, el cual, haciendo uso de un catalizador, permite en tiempos cortos la transformación de estos.

Para ello, se estudia un método novedoso para la síntesis de óxidos mixtos a partir del método de auto-combustión debido a la necesidad de tener sólidos altamente activos, tamaños de partícula pequeños, buena dispersión de las fases activas y con altas áreas superficiales (características necesarias para procesos de oxidación).

Entre los procesos de oxidación catalítica se encuentra el de oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO, por sus siglas en inglés) el cual se presenta como una atractiva alternativa para la degradación de colorantes, ya que elimina de manera más eficiente la materia orgánica, obteniéndose mejores conversiones y mayores velocidades de reacción, para éste trabajo se empleó metales de transición como lo son el Mn-Fe para así evaluar un posible efecto cooperativo entre estos. Igualmente, es necesario hacer uso de diferentes técnicas de caracterización como lo son: DRX, TPR- H_2 y Absorción Atómica (AA), para tener claro el comportamiento que tiene este sólido y su correlación con la actividad catalítica, la cual se seguirá por medio de UV-Vis, TOC, DQO, para así determinar y seleccionar el sólido con mejores características de degradación frente al cristal violeta, posteriormente a esto, se procede a determinar un orden de reacción para en un posible futuro, desarrollar un escalamiento de reactor o bien sea un diseño de catalizador.

¹ GARZÓN, Rossana Catherine Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas. Pontificia Universidad Javeriana. (2009)

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de los óxidos mixtos Mn – Fe preparados por el método de auto combustión para la degradación de cristal violeta en la vía humedad (CWAO).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar óxidos mixtos de Mn-Fe, mediante el método de auto-combustión para la oxidación catalítica del Cristal Violeta
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos y la actividad catalítica en la reacción de degradación de cristal violeta.
- Determinar el orden de reacción para la degradación de Cristal Violeta

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza una breve revisión de los aspectos fundamentales para esta tesis, relacionados con la contaminación hídrica, procesos catalíticos y óxidos mixtos como catalizadores para la oxidación de un contaminante como lo es el cristal violeta (CV) presente en medio acuoso diluido.

En el tratamiento de aguas residuales, se encuentran varias técnicas de remediación, donde se destaca los procesos de oxidación catalítica, éstos se encuentran de una gran lista de tratamientos conocidos como procesos avanzados de oxidación (AOP) en los cuales utilizan catalizadores para la eliminación de contaminantes más frecuentes en las aguas residuales. A continuación, se detalla los diferentes ítems en los cuales esta tesis se basó.

1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

Debido a la ubicación y relieve que tiene Colombia, este presenta una precipitación media anual de 3.000 mm, lo cual representa una riqueza de gran importancia de los recursos hídricos, cuando es comparada con el promedio mundial de precipitación anual, que es equivalente a 900 mm², factor de gran importancia para este recurso hídrico que se presenta en la fauna, flora y seres vivos, con el medio en el que se encuentra.

Como el efluente hídrico se enfrenta a diversos tipos de contaminación como sustancias tóxicas, colorante, bacterias y demás, los cuales son factores a considerar en la influencia del tratamiento que el recurso hídrico debe tener; generando así una gran importancia frente a los impactos que puede ocasionar si no se hace un tratamiento adecuado. Este tipo de contaminación se genera cuando se vierte de dos formas, de una forma directa e indirectamente en los cuerpos de agua. Debido a esto, todo cuerpo de agua puede verse afectado de diversos tipos de contaminantes dando lugar a lo que se conoce como contaminación de un efluente hídrico ó contaminación hídrica (imagen 1).

² RECURSOS HIDRICOS, agua potable y saneamiento. Informe Nacional sobre la gestión del agua en Colombia. 2000).

Imagen 1. Contaminación por colorante, Rio Medellín



Según el informe de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura “El agua en un mundo en constante cambio”, da a evidenciar los beneficios de invertir en recursos hídricos. Al hacer este tipo de inversión con respecto al agua, se contribuye de manera global con el crecimiento económico global. Lo cual favorece el aumento frente a la demanda energética (para calefacción, electricidad y transporte) factores que están incrementando teniendo un gran impacto en cuanto a la calidad y disponibilidad del agua. Según la gráfica de este mismo informe “Demanda energética histórica” frente a los recursos renovables, demuestra como para el año 2030 el crecimiento frente al 2005 está en un crecimiento de un 59.6% , este es un dato de gran importancia frente al hecho de que el agua es un recurso del cual todos hacen uso, como lo es el sector industrial y el consumo que este genera.³⁴

Dentro del sector industrial el sector textil involucra diferentes etapas como el teñido de hilos y prendas, el cual requiere una gran cantidad de agua y sus vertimientos presentan una gran gama de contaminantes, de los cuales se destacan la presencia de fenoles, tenso activos, color, carga orgánica y temperaturas superiores a los 30°C⁵, características que causan la contaminación del recurso hídrico.

³ RECURSOS HIDRICOS, agua potable y saneamiento. Informe Nacional sobre la gestión del agua en Colombia. 2000).

⁴CULTURA, Organización de las Naciones Unidas para la educación la Ciencia y la. "El agua en un mundo en constante cambio". {En línea}. {}.

⁵ BOGOTÁ, Producción Editorial Cámara de Comercio de. nidad de Asistencia Técnica Ambiental para la pequeña y mediana empresa – Acercar Industria Bogotá, D.C.: Departamento de Publicaciones 2004)

Según la resolución 0631 de 2015 por la cual establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público como contaminación de agua “Cuando la captación de agua y la descarga de las aguas residuales se realicen en el mismo cuerpo de agua superficial, se procederá a realizar la sustracción del valor de la carga entre las mismas cantidades o parámetros considerados para la tasa retributiva por la utilización directa e indirecta del agua como receptor de los vertimientos puntuales”⁶. El tipo de contaminación se lleva como bien menciona la ley por vertimiento, derrames, desechos y depósitos, que aumenten el incremento de la degradación de las aguas, haciendo una modificación frente a las características Físicas, Químicas o Bacteriológicas principales en las cuales se encontraba el agua.

Como bien menciona el informe de la *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura*, la industria va en un crecimiento frente a la demanda del agua y como esta se necesita como motor de crecimiento tanto económico y social, pero para poder hacer uso del efluente, es importante buscar optimizar la cadena frente al uso, reutilización y tratamiento de la misma. Para ello el factor demográfico se debe tener a cuenta, debido a que este considera las poblaciones que hacen uso de esta, para así poder generar una conciencia por parte de ciudadanos, empresas y gobiernos de la importancia del agua y como debemos hacer un uso adecuado de esta.

Imagen 2. Vertimientos no controlados de colorante



⁶ MINISTERIO DE AMBIENTE, Vivienda y Desarrollo Territorial. PLAN DE MANEJO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES, LINEAMIENTOS PARA TASA RETRIBUTIVA Y PLAN DE SANEAMIENTO Y MANEJO DE VERTIMIENTOS. En: Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental. 2004

1.2 MARCO LEGAL

Dentro de la normativa frente al tratamiento de aguas residuales se tienen como las más importantes: **La Constitución Política de Colombia**, donde se observan las obligaciones del estado a través de los artículos 8, 49, 67, 79, 80, 88, 95, 277, 289, 334 y 366; **La Ley 9 de 1979**, por la cual se dictan medidas sanitarias, a través de los artículos 1, 3-9; **La ley 23 de 1973** donde los principios fundamentales sobre prevención y control de la contaminación del aire, agua y suelo otorga facilidades para expedir código de los recursos naturales. **La Ley 79 De 1986**, por la cual se prevé la conservación del agua en el artículo 1; **La Ley 99 de 1993**, Ley del medio ambiente, donde encontramos los artículos 1, 4, 13, 16,17,23, 64, 65 y los artículos 49 y 50 que son los que dictaminan las licencias ambientales; **La Ley 142 de 1994**, por la cual se rigen los servicios públicos domiciliarios; **La ley 373 de 1997**, encargada de establecer el programa para el uso eficiente del agua, con los artículos 1 y 2; **El Decreto 2811 de 1977**, el cual establece el código de recursos naturales; **El Decreto 1541 de 1978**, de las aguas no marítimas; **El Decreto 1594 de 1984**, en el cual se reglamenta parcialmente el título de **La Ley 9 de 1979**, y **El Decreto 475 de 1998**, en el cual se establecen las normas técnicas de calidad del agua potable, entre otras.^{7 8}

A pesar de todas estas reglamentaciones y leyes aún no existe en el país una disposición conveniente de los efluentes industriales, y debe buscarse una optimización en el uso, reutilización y tratamiento de las aguas residuales.

1.1.3 Tipos de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales. Las tecnologías para el tratamiento de las aguas, vienen dadas por diferentes tipos de contaminantes que se desee eliminar del agua, para ello se debe hacer una previa clasificación frente a si es un contaminante biológico, físico o químico; para este tipo de tecnologías varían si el contaminante es industrial, el cual puede contener material inorgánico u orgánico, para este primero existen diferentes técnicas⁹. Los principales procesos se encuentran resumidos en el cuadro 1.

⁷ EDUARDO, Segura Triana Luis. Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. Bogotá D.C.: Escuela Superior de Administración Pública (ESAP). Facultad de Pregrado, Programa En Ciencias Políticas y Administrativas, 2007.

⁸ MINISTERIO DE AMBIENTE, Vivienda y Desarrollo Territorial. PLAN DE MANEJO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES, LINEAMIENTOS PARA TASA RETRIBUTIVA Y PLAN DE SANEAMIENTO Y MANEJO DE VERTIMIENTOS. En: Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental. 2004.

⁹ VALLET A., Ovejero G., García J. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Universidad Complutense De Madrid. Facultad De Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química, 2013.

Cuadro 1. Ventajas e inconvenientes de los tratamientos físicos, biológicos y químicos

| Tratamiento | Físico | Biológico - Físico Química | Químico |
|-----------------------------|--|--|--|
| Tipo de contaminante | Industriales (Orgánicos, Inorgánicos, metales) | Industriales y domésticos (bajas concentraciones de orgánicos y algunos inorgánicos) | Industriales (Orgánicos, Inorgánicos, metales) |
| Métodos | Filtración Adsorción Flotación por Aire Extracción Sedimentación | Anaeróbico, Aeróbico, Lodos Activados | Oxidación Térmica, (Combustión) Oxidación Química |
| Ventajas | Bajo Costo. Fácil de operar. | Poco mantenimiento, Eliminación de los contaminantes disueltos | Alto grado de tratamiento. Eliminación de los contaminantes disueltos |
| Inconvenientes | Emisión de volátiles Alto costo energético. Difícil mantenimiento | Emisión de volátiles Eliminación del lodo residual, Susceptible a toxinas | Elevado costo de capital y operaciones. |

Como bien se evidencia en el **cuadro 1.** frente a las ventajas que presenta en cuanto la remoción de diversos contaminantes en este caso colorantes, el tratamiento químico es quizás el más eficiente en el tratamiento de aguas residuales, además de que este tratamiento se usa en las plantas de tratamiento generando un grado de efectividad frente a la calidad de la cuenca hídrica. Además de este tipo de tratamiento puede hacerse de forma individual o combinada, factor clave al momento de poder crear eficiencias en los diferentes procesos en los cuales se está haciendo el tratamiento de esta¹⁰.

¹⁰ CHEREMISINOFF, Nicholas P. Water treatment and waste recovery : advanced technology and applications. Englewood Cliffs, N.J. :: PTR Prentice Hall 1993).

Imagen 3. Tratamiento anaerobio para la depuración de aguas



Debido a que en algunos casos el tipo contaminación no es biodegradable, se ve necesario buscar nuevos tratamientos químicos los cuales sean mas eficientes frente al proceso de remoción de contaminantes en aguas residuales, los cuales pueden evidenciarse en la **cuadro 2** ¹¹.

En algunos procesos en la industria de tratamientos de aguas residuales, se hace uso de membranas semipermeables el cual hace la separación de dos fases, impidiendo el movimiento de las moléculas de forma selectiva, por lo cual ocurre la separación de las sustancias contaminantes del agua. Esta tecnología ha sido utilizada a nivel industrial desde 1960, ya que permite separar contaminantes en bajas concentraciones, en forma coloidal y se lleva a cabo en condiciones ambientales¹². Sin embargo, para concentraciones en ppm no es eficiente.

¹¹ SANTHOSH, Chella, VELMURUGAN, Venugopal, JACOB, George, JEONG, Soon Kwan, GRACE, Andrews Nirmala y BHATNAGAR, Amit. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. En: Chemical Engineering Journal. 12/15/, 2016. vol. 306, p. 1116-1137

¹² A., Rodríguez Fernández-Alba. "Informe de Vigilancia Tecnológica: Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales". {En línea}. {}.

Cuadro 2. Tratamientos químicos

| | Tratamiento | Ventajas | Inconvenientes |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| Oxidación térmica | Incineración | Tecnología conocida y posible de automatizar. Eficaz en compuestos concentrados (> a 60 mmol) | Costosa. Producción de dioxinas y furanos. Impopular |
| | Oxidación húmeda (WAO) | Empleo como pretratamiento. | Condiciones energéticas. Mineralización incompleta |
| | Oxidación húmeda catalítica (CWAO) | Mineralización. Condiciones moderadas (Temperatura 25°C – Presión atmosférica) | Dependiente del tipo de catalizador. Dificultad en la estabilidad de algunos catalizadores |
| | Oxidación húmeda supercrítica (SWAO) | Oxida compuestos refractarios y tóxicos. Tiempos de residencia cortos (30-90 min) | Medio de reacción corrosivo. Deposition de sales. Los compuestos que contienen nitrógeno mineralizan con dificultad. |
| Proceso de oxidación avanzada (AOPS) | Electroquímicos | Reduce la necesidad de reactivos. | Duración de los electrodos. Coste elevado debido a la energía |
| | Ozonación | Tecnología conocida y posible de automatizar. Flexibilidad. | Baja solubilidad del ozono en agua. Posible formación de bromatos. Coste de generación de ozono. |
| | Ultrasonido | No requiere radiación y reduce el costo de reactivos. Combinable con otros procesos de oxidación. | Proceso intensivo en energía. Tecnología en sus primeras fases de desarrollo. |

En algunos procesos de oxidación térmica, las condiciones a las cuales es llevado el proceso son temperaturas elevadas (mayor a 80°C) y presiones altas (25 – 60 Bar), en ellas se incluye el agente oxidante, que en la mayoría de los casos es

aire, pero en otros es oxígeno. Debido a que en la industria se buscan procesos más rentables, el uso del primero (aire) es más frecuente, se deben considerar factores como las velocidades de flujo¹³. Para ello se hace uso de un catalizador, el cual entra en el proceso y debe tener condiciones óptimas para que entre en operación de una forma activa.

En primer lugar, hay que considerar ciertas causas las cuales son necesarias para poder determinar el tratamiento que se quiere llevar a cabo en el proceso, una de ellas es la concentración debido que para concentraciones bajas o medias de materia orgánica disuelta ($0,5 < DQO < 50 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), existe una mayor variedad de tratamientos. Una de las técnicas más empleadas es la adsorción, aunque no soluciona totalmente el problema de la contaminación ya que tan solo transfiere los contaminantes del medio acuoso al sólido, por lo que el adsorbente saturado constituye por sí mismo un residuo potencialmente peligroso que requiere de regeneración o transporte a vertederos especializados¹⁴.

1.3 OXIDACIÓN HÚMEDA NO CATALÍTICA Y OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA (WAO Y CWAO)

1.3.1 Oxidación húmeda no catalítica (Wet Air Oxidation). Para esta técnica de oxidación se hace uso en el tratamiento de aguas en el cual la fase líquida de la materia orgánica se oxida haciendo uso de aire u oxígeno que es dispersado (burbujeando) en el agua a la cual se quiere tratar, la química de este proceso en parte es eliminarla, pero no se considera un proceso avanzado de oxidación, debido a que las condiciones que reporta la literatura no favorecen esta vía oxidativa.

Las condiciones a las cuales se lleva el proceso se pueden considerar elevadas, entre 200°C - 350°C y presiones que pueden llegar hasta 200 bar¹⁵, una de las características de este tipo de procesos de oxidación es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico.

¹³ HERNÁNDEZ, KATHERIN GISSELA ARCHILA. CATALIZADORES DE Ni y/o Fe PROMOVIDOS POR Ce OBTENIDOS A PARTIR DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA PARA LA DEGRADACIÓN (DECOLORACIÓN) DEL CRISTA VIOLETA EN SOLUCIÓN Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química.

¹⁴ LEVEC, Janez y PINTAR, Albin. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. En: Catalysis Today. 6/30/, 2007. vol. 124, no. 3–4, p. 172-184.

¹⁵ ROBAYO, María Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidación de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2015.

La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero estos tratamientos son adecuados para tratamiento de efluentes con un DBO elevado (por encima de 5000 mg/L)¹⁶

1.3.2 Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation). La mineralización es un efecto de gran importancia debido a que si se quiere llevar a elevadas concentraciones el proceso de oxidación húmeda puede ser efectivo, con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos¹⁷. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco; puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante¹⁸.

El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda (WAO) y, por tanto, mejora los costos del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos permitiendo conseguir una mineralización casi completa, de hasta 99% de DQO y en condiciones más moderadas temperatura entre 120°C – 250°C y presiones de 15 – 50 bar¹⁹.

Una de las ventajas en este tipo de procesos de oxidación es que no se hacen tratamientos únicos de aguas, esto puede aplicarse en cualquier etapa del tratamiento, generalmente se realiza en la inicial debido que es en la que se emplean métodos para eliminar color, controlar sabores u olores o reducir compuestos orgánicos específicos.

Los procesos de oxidación húmeda pueden dividirse fundamentalmente en tres clases: procesos no catalíticos, catalíticos y supercríticos. En este proyecto nos centraremos en el estudio de los procesos catalíticos²⁰.

¹⁶ GUPTA, A. K., PAL, Anjali y SAHOO, C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions

¹⁷ CORTAZAR MARTÍNEZ CLAUDIA CORONEL OLIVARES ADELFO ESCALANTE LOZADA, César González Ramírez. . CONTAMINACIÓN GENERADA POR COLORANTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL. Universidad Autonoma de Hidalgo, 2005

¹⁸ ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados porAutocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015.

¹⁹ ROMAN, Miguel Garcia. Tratamiento de aguas residuales industriales.: .Dpto ing química).

²⁰ LEVEC, Janez y PINTAR, Albin. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. En: Catalysis Today. 6/30/, 2007. vol. 124, no. 3–4, p. 172-184.

Imagen 4. Flujo de aire para reactor



1.4 COLORANTES

La industria actual de los colorantes y los pigmentos son los principales componentes dentro de la industria textil, de pinturas, plásticos. Y en una menor proporción a la industria farmacéutica, laboratorios, entre otros. Todo este tipo de industria son las causantes de generar efluentes con colorantes, los cuales son nocivos para el medio en el cual se hace contacto²¹. Es de importancia mencionar la diferencia entre un colorante y un pigmento, el pigmento es una sustancia insoluble y un colorante es un compuesto orgánico que confiere un color casi permanente.

Un colorante se aplica en disolución y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo (imagen 5). Los colorantes en general, son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. La producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año²². Desde el punto de vista químico, los colorantes se definen como moléculas generalmente de tamaño pequeño, que a medida que aumenta la extensión del sistema conjugado, el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros y que contienen principalmente dos grupos: el cromóforo, responsable del color, y el funcional, que se encarga de la fijación del compuesto en el material²³.

²¹ SÁNCHEZ, Ana Vallet. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS 2013.

²² ASCENSIÓN, Sanz Tejedor. "<http://www.eii.uva.es/organica/goi/tema-11.php>". {En línea}. {}

²³ LAZAR, Thomas. Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. Project MUSE, 2005. (3rd revised edition).

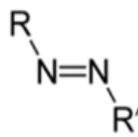
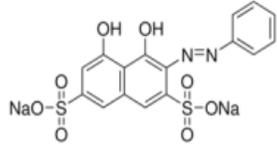
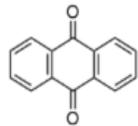
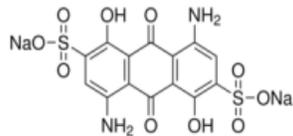
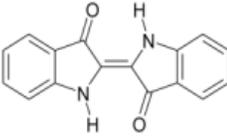
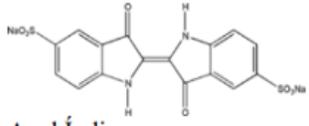
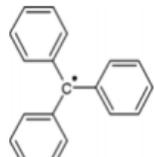
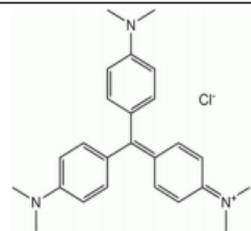
Imagen 5. Colorantes industriales



El grupo cromóforo es un grupo funcional tal como $-C=C-$, $-N=N-$ y anillos aromáticos con electrones en los orbitales η y/o π que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por si solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos más importantes son los que se observan en la **Cuadro 3** . Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo, de color azul, los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre de color turquesa muy resistente a la luz, y los derivados de triarilmetano²⁴. El principal representante de esta serie es el verde de malaquita .

²⁴ VALLET A., Ovejero G., García J. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Universidad Complutense De Madrid. Facultad De Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química, 2013

Cuadro 3. Principales colorantes teniendo en cuenta su grupo Cromóforo.

| Familia | Grupo Cromoforo | Gama de Colores | Ejemplo |
|------------------|--|--------------------|--|
| Azoicos |  | Amarillo - Azul |  Chromotrope 2R |
| Antraquinonas |  Antraquinona | Amarillo - Violeta |  Acid Blue 45 |
| Indolicos |  Índigo | Azul - Violeta |  Azul Índigo |
| Triarilmetánicos |  Cation trifenilmetilo | Naranja - Violeta |  Violeta de Cristal |

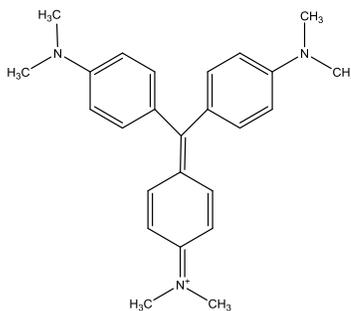
Fuente: Vallet Sánchez, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Universidad Complutense Madrid. (2013)

Los Auxocromos no confieren color y son grupos funcionales con pares de electrones no compartidos (-NH₂; -OH; -NO₂; -COOR, entre otros) que modifican el color y la intensidad de la absorción. Los grupos auxocrómicos cuando son donadores de electrones (-OH, -OMe, -NH₂, NHR; NR₂) intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (fotones de menor energía) esto es, cambian el color a tonos azulados y verdes. Reciben el nombre de batocrómicos. Los grupos que atraen electrones (-NO₂; -COOR) desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas y el color a tonos amarillos y anaranjados y se llaman hipsocrómicos. El color siempre aparece como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes el cromóforo y el auxocromo; si bien el cromóforo es la causa inmediata del color, el

auxocromo le otorga la intensidad del color por desplazamiento a mayores o menores longitudes de onda. Entre las familias de colorantes anteriormente mencionadas, nos enfocaremos en la de los Triarilmetánicos, específicamente, en el colorante Cristal violeta.

1.4.1 Cristal violeta (CV). El cristal violeta (cristal violet, CV), también conocido como violeta de genciana o de metilo es un colorante triarilmetánico, el cual presenta cristales azules verdosos que funden a 137°C²⁵. Es un colorante catiónico, ampliamente utilizado como tinte biológico(marcaje) o agente dermatológico^{26,27}. También es utilizado ampliamente en industrias como la textil (algodón, lana, cuero, seda), del papel, medicina veterinaria, aditivos, cosméticos y química analítica^{28,29}.

Figura 1. Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. ChemBiodraw.



²⁵ SÁNCHEZ, Ana Vallet. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS 2013

²⁶ RAI, Puja, GAUTAM, Ravindra Kumar, BANERJEE, Sushmita, RAWAT, Vandani y CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 12//, 2015. vol. 3, no. 4, Part A, p. 2281-2291.

²⁷ SENTHILKUMAAR, S. y PORKODI, K. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions. En: Journal of Colloid and Interface Science. 8/1/, 2005. vol. 288, no. 1, p. 184-189

²⁸ AU, William, PATHAK, S., COLLIE, Cheryl J. y HSU, T. C. Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. En: Mutation Research/Genetic Toxicology. 1978/11/01, 1978. vol. 58, no. 2, p. 269-276

²⁹ GUPTA, A. K., PAL, Anjali y SAHOO, C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. En: Dyes and Pigments. //, 2006. vol. 69, no. 3, p. 224-232

Como se observa en su estructura posee un grupo trifenil metano que es nocivo por inhalación, ingestión o por contacto con la piel; también es conocido como un agente mutagénico, cancerígeno y veneno mitótico³⁰³¹. La inhalación excesiva de CV produce irritación de las vías respiratorias, vómitos, diarrea, dolor, dolor de cabeza, mareos y, la exposición a largo plazo, puede causar daños en la membrana mucosa y el tracto gastrointestinal³². De aquí la importancia a poder tratar este tipo de colorante, en la siguiente tabla muestra las propiedades de este colorante.

Cuadro 4. Propiedades del colorante CV³³

| Clase de colorante | Nombre C.I | Numero C.I | Peso Molecular | Formula Molecular | λ_{max}, nm |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Catiónico Básico | Basic Violet 3 | 42555 | 407.98 | C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl | 588 |

Debido a la estructura de este tipo de colorante las principales afectaciones que puede generar en el medio será el contacto frente a las aguas residuales, además del contacto con los seres humanos presentando problemas en cuanto al sistema nervioso, cardiaco y respiratorio, es considerado que a concentraciones bajas los daños son muy altos³⁴.

³⁰ RAI, Puja, GAUTAM, Ravindra Kumar, BANERJEE, Sushmita, RAWAT, Vandani y CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 12//, 2015. vol. 3, no. 4, Part A, p. 2281-2291.

³¹ NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza y BANAN, Zohreh. Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A. En: Desalination. 1/4/, 2012. vol. 284, p. 157-166.

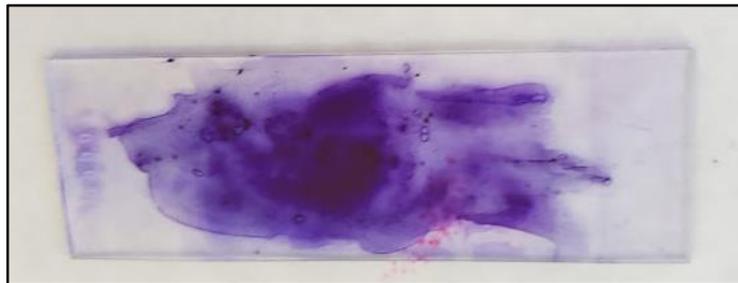
³² SINGH, Kunwar P., GUPTA, Shikha, SINGH, Arun K. y SINHA, Sarita. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. En: Journal of Hazardous Materials. 2/28/, 2011. vol. 186, no. 2–3, p. 1462-1473

³³ SÁNCHEZ, Ana Vallet. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS 2013.

³⁴ YIN, Jingya, CAI, Jinjun, YIN, Cheng, GAO, Lingfei y ZHOU, Jicheng. Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO₂-CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 3//, 2016. vol. 4, no. 1, p. 958-964

Debido a que las aguas industriales como se mencionó anteriormente tienen cargas tanto orgánicas como inorgánicas antes de que estas sean vertidas en el efluente se ve necesario el tratamiento de esta para poder hacer un vertimiento controlado frente a los parámetros establecidos por la legislación, para ello es necesario hacer uso de diferentes métodos, para que el tratamiento de esta sea el más indicado. Por ejemplo, la adsorción, la biodegradación, la filtración, la oxidación con aire húmedo, y la oxidación fotocatalítica que han sido ampliamente estudiados para la degradación del colorante orgánico sin resultados totalmente exitosos ³⁵³⁶.

Imagen 6. Colorante cristal violeta



Consecuente con esto se debe buscar diversas técnicas que permitan poder hacer un tratamiento de efluentes con ciertas características de una forma eficiente y amigable para el medio en el que todo ser vivo habita, es por esto que se plantea en esta tesis la forma de degradación por catalizadores para la oxidación húmeda catalítica (CWAO).

1.5 CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA (CWAO)

La oxidación catalítica surge como solución a este tipo de tratamiento para aguas residuales con colorantes, es por ello que los catalizadores deben encontrarse en una fase diferente que la de los reactivos para que las reacciones que ocurran se lleven en el área superficial de dicho sólido, posteriormente este se desorbe de la superficie ocurriendo un proceso de difusión lejana a la superficie del catalizador, para así posteriormente clasificar como debe estar compuesto el sólido el cual puede ser de dos formas:

³⁵ KEBRIA, Mohammad Reza Shirzad, JAHANSHAH, Mohsen y RAHIMPOUR, Ahmad. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. En: Desalination. 7/1/, 2015. vol. 367, p. 255-264

³⁶ VIJAYALAKSHMIDEVI, S. R. y MUTHUKUMAR, Karuppan. Improved biodegradation of textile dye effluent by coculture. En: Ecotoxicology and Environmental Safety. 4//, 2015. vol. 114, p. 23-30

Metales nobles: Pt, Pd, Ru, Rh
Óxidos metálicos: CuO; Cr₂O₃; NiO; Fe₂O₃

Según la literatura los soportes usados son Al₂O₃, zeolitas, carbón activado, pero como es claro la economía es el principal factor en cuanto a nivel industrial, para ello se plantea el uso de ciertos óxidos de transición como el Fe, Ni, Co, Cu, Mn y Cu que pueden ser menos activos, pero que tienen la ventaja de ser más económicos y resistentes al envenenamiento.³⁷³⁸

1.5.1 Óxidos mixtos como catalizadores. Los óxidos metálicos debido a sus valencias pueden presentar mayor actividad en cuanto a procesos de degradación por vía húmeda CWAO, pero estos pueden presentar posiblemente un efecto cooperativo frente a la actividad de degradación que los mismos óxidos por separado. Algunos problemas que pueden presentar son la estabilidad, debido a la temperatura en la que se encuentra el medio puede ocasionar una dilución de fase activa por medio de lixiviación, y este proceso puede pasar de proceso heterogéneo a homogéneo si la lixiviación importante del metal.

Uno de estos metales para la formación de óxidos mixtos pueden ser: Fe, Co, Ni, Cr, Mn, y Pb. Y como matriz para que los costos sean aún más económicos puede ser empleado Mg, Al, entre otros. En el laboratorio, los óxidos mixtos se consiguen por fusión a altas temperaturas de los óxidos correspondientes que se quieran mezclar. Un óxido mixto tiene una estructura cristalina diferente a los óxidos que lo conforman y en estos es importante la selección del metal de transición para que actúe como fase activa y el proceso de degradación de colorante sea de una forma más eficaz.

1.5.1.1 Catalizadores de Hierro: los catalizadores que contienen algún porcentaje de Fe, generan numerosas posibilidades en cuanto a la selectividad y sus aplicaciones, en una de ellas se encuentra la degradación de contaminantes en un medio acuoso, teniendo como resultado un catalizador heterogéneo con alta eficiencia, selectivo para la formación de CO₂, el cual se obtiene como producto final, después de la oxidación de contaminantes orgánicos, empleando procesos avanzados de oxidación. Igualmente se puede detallar el proceso fenton (Fe²⁺-Fe³⁺)/H₂O₂, y en especial el proceso Foto-Fenton ((Fe²⁺-Fe³⁺)/H₂O₂/UV), los cuales

³⁷ LEVEC, Janez y PINTAR, Albin. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. En: Catalysis Today. 6/30/, 2007. vol. 124, no. 3–4, p. 172-184

³⁸ OVEJERO, Gabriel, SOTELO, José Luis, RODRÍGUEZ, Araceli, VALLET, Ana y GARCÍA, Juan. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. En: Environmental Science and Pollution Research. 2011. vol. 18, no. 9, p. 1518

han presentado un gran interés los últimos años, puesto que generan una mayor eficiencia para degradar contaminantes orgánicos³⁹.

Los catalizadores de Fe exhiben una mayor flexibilidad, selectividad y demanda ya que son económicos. Y de igual manera no tienen pérdidas de selectividad puesto que sufren un menor desgaste.

1.5.1.2 Catalizadores de Manganeso. Uno de los catalizadores que presentan mayor actividad en reacciones de oxidación son los elaborados con óxidos de manganeso, puesto que, en estos procesos de oxidación de CO, deshidrogenación oxidativa de etil-benceno, reducción selectiva de nitrobenzénico ostentan de una mayor eficiencia, como también el ser amigables con el medio ambiente^{40,41}

Los óxidos de Mn poseen la habilidad de formar óxidos con diferentes estados de oxidación en un alto rango estequiométrico, como también sistemas cristalinos y una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina, por lo cual presenta propiedades catalíticas superiores. Como ejemplo se toma cuando el MnOx es calentado en aire dando lugar a una transición de fase; en un rango de temperatura, convertido a Mn₂O₃ y por encima de este rango a Mn₃O₄.

El Mn tiene la habilidad de actuar como un agente reductor o como un agente oxidante, actuando así en ambos casos como un componente activo de un sistema redox. Estudios han expuesto que los catalizadores donde se hallen átomos de manganeso con más de un estado de oxidación son más activos en las reacciones de oxidación que los que presentan un solo estado de oxidación, esto se debe al intercambio de electrones.

Los óxidos de Mn presentan gran variedad de propiedades frente a su desempeño catalítico, como se ha explicado anteriormente, también se puede asociar, a la formación de estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas que, al poseer defectos tipo vacancias, favorecen las reacciones de oxidación. Así, la actividad de los

³⁹ SINGH, Kunwar P., GUPTA, Shikha, SINGH, Arun K. y SINHA, Sarita. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. En: Journal of Hazardous Materials. 2/28/, 2011. vol. 186, no. 2–3, p. 1462-1473

⁴⁰ KEBRIA, Mohammad Reza Shirzad, JAHANSHAH, Mohsen y RAHIMPOUR, Ahmad. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. En: Desalination. 7/1/, 2015. vol. 367, p. 255-264

⁴¹ HUA, Li, MA, Hongrui y ZHANG, Lei. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/γ-Al₂O₃. En: Chemosphere. 1//, 2013. vol. 90, no. 2, p. 143-149

óxidos de Mn ha sido expresada por: a) existencia del par Mn^{3+} - Mn^{4+} b) baja cristalinidad de los óxidos y c) generación de grupos OH por vacancias de Mn^{42} . Según la literatura resalta que la combinación de metales de transición (combinaciones bimetálicas), permiten tener un efecto cooperativo, donde se mejoran las propiedades de actividad y selectividad.⁴³ Así como han demostrado que la mezcla de metales Fe y Mn para la degradación de azul de metileno, permite una mejora considerable al tener estos metales en una sola matriz, señalan que la introducción de Mn a Fe_3O_4 aumenta la conversión del contaminante.

Se ha permitido estudiar el efecto cooperativo que presentan los metales Mn y Fe, empleando el estimulante de carbón activado, mediante el uso de ultrasonido y en la degradación de dos colorantes (verde malaquita y verde brillante) como se observa que las presencias de los dos metales favorecen adsorciones por encima del 90%

1.6 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La mezcla de óxidos generalmente presenta mejores características fisicoquímicas y catalíticas, debido a posibles efectos cooperativos que pueda haber entre los elementos, cambios en las propiedades redox o cambios estructurales del material. Igualmente, el empleo de promotores en los catalizadores lleva a una mejora en las propiedades redox, la movilidad de oxígeno, la capacidad de almacenamiento de oxígeno, por tanto, a un aumento del desempeño catalítico de los materiales fin⁴⁴.

Estos métodos de síntesis permiten que las características de los óxidos mixtos puedan ser moduladas y promovidas, mejorando así el desempeño catalítico en una reacción⁴⁵. Por tanto, numerosos métodos de síntesis se han empleado para la síntesis de óxidos metálicos, entre ellos están:

- Coprecipitación simultánea puesto que es una de las metodologías más empleadas para la generación de óxidos mixtos, la cual hace uso de precursores tipo hidrotalcita o hidróxidos de doble capa (LDH). La formación de un sólido a través de esta metodología procede a través de dos etapas principales la nucleación y el crecimiento, que por lo general requieren prolongados tiempos, lo que constituye una desventaja para el empleo de este método de síntesis.

⁴² FIERRO, J.L.G. Metal Oxides: Chemistry and Applications. CRC Press, 2005. (Taylor and Francis). 9780824723712.

⁴³ SUAREZ, Luis R. Carballo. Introduccion a la catálisis heterogenea. Universidad Nacional de Colombia, 2002.

⁴⁴ ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados porAutocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015

Adicionalmente, implica la necesidad de separar el producto después de la precipitación y requiere grandes volúmenes de agua o sales.

- Sol-gel: Es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder contaminarlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos⁴⁶.
- Impregnación: Se realiza en tres etapas: Una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir. La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda.
- Autocombustión es una reacción de óxido-reducción entre un combustible y un oxidante, el cual aparece como un método interesante, versátil y asequible para la obtención de óxidos mixtos presentando buena distribución y dispersión de las fases activas, sin necesidad de formar precursores y con la ventaja adicional de generar los materiales en mucho menor tiempo de síntesis.

1.6.1 Auto-combustión. Los métodos o rutas de preparación de los catalizadores intervienen sobre las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas. En este caso específico, se desea obtener materiales con elevada área superficial, buen desempeño catalítico y materiales ricos en defectos los cuales resulten útiles en las reacciones de oxidación, es por esto que en método de auto-combustión fue elegido como propuesta, como se presentó anteriormente⁴⁷.

La autocombustión resulta un método atractivo, sencillo y versátil, para obtención de óxidos metálicos con alta pureza, en tiempos cortos y a bajo costos. Presentando propiedades texturales buenas, excelente dispersión y distribución de las fases activas y una alta concentración de defectos; características que son originadas por la gran producción de gases durante el proceso y los cortos tiempos de síntesis que inhiben el crecimiento de partículas. Además, el material tiene

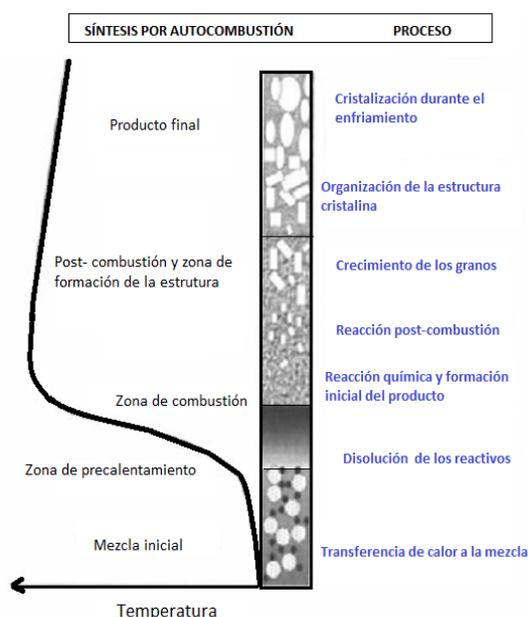
⁴⁶ SUAREZ, Luis R. Carballo. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia, 2002.

⁴⁷ ROBAYO, María Haidy Castaño. Óxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustión para la oxidación de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2015.

mayor resistencia a la sinterización, aumento del área superficial, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos.⁴⁸

Este proceso se basa en sistemas en donde los reactivos reaccionan exotérmicamente cuando alcanzan la ignición y sostienen la onda de combustión. Las temperaturas de combustión pueden ser muy altas ($\sim 5000\text{ K}$) al igual que la velocidad de la onda de combustión ($\sim 25\text{ cm/s}$)⁴⁹. La generación de productos muy estables y con una mayor concentración de defectos se da por los gradientes extremos de temperatura y la rápida velocidad de enfriamiento asociada con la reacción, como se puede observar en la **figura 2**^{50 51}.

Figura 2. Muestra un esquema general de la onda de combustión que permite la obtención de los óxidos mixtos en la auto combustión.⁵²



⁴⁸ OVEJERO, Gabriel, SOTELO, José Luis, RODRÍGUEZ, Araceli, VALLET, Ana y GARCÍA, Juan. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. En: Environmental Science and Pollution Research. 2011. vol. 18, no. 9, p. 1518

⁴⁹ ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015.

⁵⁰ MOSSINO, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. En: Ceramics International. 2004/01/01/, 2004. vol. 30, no. 3, p. 311-332.

⁵¹ VARMA, Arvind y LEBRAT, Jean-Pascal. Combustion synthesis of advanced materials. En: Chemical Engineering Science. 1992/06/08/, 1992. vol. 47, no. 9, p. 2179-2194

⁵² ROBAYO, Maria Haidy Castaño, Molina Rafael, Moreno Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol.

Unos de los principales parámetros que hacen de esta reacción exitosa son: temperatura de ignición, tipo de combustible y relación combustible-oxidante.

La temperatura de combustión se ve afectada por factores como:

- El incremento de la cantidad de combustible aumenta el calor liberado y este a su vez aumenta la temperatura de combustión, la cual hace referencia a la entalpia de combustión
- El empleo de tiempos cortos de reacción conduce a altas temperaturas, debido a que el calor producido es disipado en cortos tiempos sobre los productos. La duración de la combustión es afectada principalmente por el contenido de combustible⁵³.
- La cantidad de gases involucrados y los gases liberados durante la combustión que son principalmente CO₂, H₂O y N₂ disipan el calor e impiden un aumento de la temperatura y evitan problemas como el crecimiento de cristal y el contacto interpartícula^{54,55}

Para que la combustión ocurra, se debe llevar a cabo una reacción redox entre un combustible y un oxidante⁵⁶. Los nitratos son elegidos como precursores de metales porque tras su descomposición térmica liberan oxígeno in situ que puede reaccionar con el carbono presente en el combustible y así generar el proceso de autocombustión⁵⁷.

⁵³ GUO, Xiaoming, MAO, Dongsun, LU, Guanzhong, WANG, Song y WU, Guisheng. Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. En: Journal of Catalysis. 2010/05/04/, 2010. vol. 271, no. 2, p. 178-185

⁵⁴ CIVERA, Andrea, PAVESE, Matteo, SARACCO, Guido y SPECCHIA, Vito. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. En: Catalysis Today. 2003/08/15/, 2003. vol. 83, no. 1, p. 199-211

⁵⁵ CHEN, Weifan, LI, Fengsheng y YU, Jiyi. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders via ethylene glycol–nitrate process. En: Materials Letters. 2006/01/01/, 2006. vol. 60, no. 1, p. 57-62

⁵⁶ INAYAT, Alexandra, KLUMPP, Michael y SCHWIEGER, Wilhelm. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. En: Applied Clay Science. 2011/03/01/, 2011. vol. 51, no. 4, p. 452-459

⁵⁷ ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015.

Uno de los factores que es importante para que la combustión ocurra es el poder hacer la selección del combustible a emplear, este no debe reaccionar violentamente ni producir gases tóxicos, y debe actuar como agente complejante para cationes aumentando su solubilidad y previniendo la precipitación selectiva de estos cuando el agua es evaporada. Debe ser igualmente económico ⁵⁸. La urea es elegida generalmente como combustible dado a que es más económica y está disponible comercialmente.

Este método consta de una reacción auto sostenible entre una solución de nitratos y diferentes combustibles, los cuales se pueden clasificar en su estructura química y grupos funcionales. La reacción entre el combustible y las especies que contienen oxígeno proveniente de la descomposición de los nitratos, proporcionando las condiciones necesarias para una rápida interacción entre los constituyentes a altas temperaturas generando calor y gases.

Normalmente se emplean los nitratos de metales como oxidantes y un compuesto orgánico (glicina, ácido cítrico, urea, glicol de etileno, y otros) como combustible descrito anteriormente. Las siguientes características contribuyen a las propiedades únicas de los productos sintetizados:

1. El medio inicial de reacción (solución acuosa) permite la mezcla de los reactantes a nivel molecular, permitiendo una precisa y uniforme formulación de la composición deseada.
2. Altas temperaturas de reacción aseguran productos con alta pureza y cristalinidad⁵⁹.

Corta duración del proceso y la formación de gases, inhibe el crecimiento del tamaño de partícula y favorece la síntesis de sólidos con altas área específica. Adicionalmente, hay una completa o parcial eliminación de la energía externa para la síntesis por utilización del calor interno liberado en la reacción química, y no se requiere procesos térmicos posteriores^{60 61}.

⁵⁸ VARMA, Arvind y LEBRAT, Jean-Pascal. Combustion synthesis of advanced materials. En: Chemical Engineering Science. 1992/06/08/, 1992. vol. 47, no. 9, p. 2179-2194

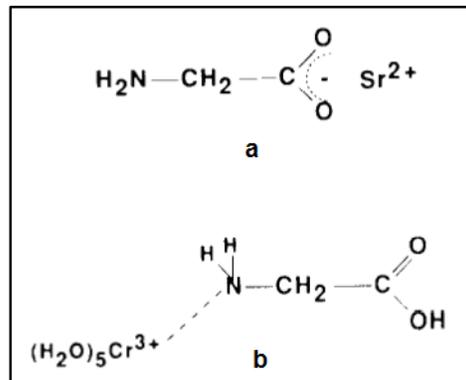
⁵⁹ ROBAYO, Maria Haidy Castaño, Molina Rafael, Moreno Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol

⁶⁰ ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015.

⁶¹ WU, Xiaodong, LIANG, Qing, WENG, Duan, FAN, Jun y RAN, Rui. Synthesis of CeO₂-MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition. En: Catalysis Today. 2007/08/30/, 2007. vol. 126, no. 3, p. 430-435

1.6.1.1 Glicina en la auto-combustión. Como combustible en reacciones de combustión por su alto punto de fusión y calor de combustión más negativo si se le compara con el ácido cítrico y la urea es seleccionada la glicina. por tanto, esta actúa como agente acomplejante para varios iones metálicos debido a los grupos carboxílico y amino que se encuentran dentro de su estructura (**Figura 3**).

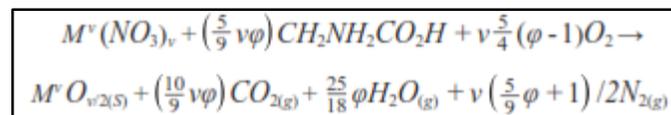
Figura 3. Formación del complejo metal-glicina a) Empleando el extremo carboxílico b) empleando el extremo amino.



Debido a que el carácter iónico de la glicina permite acomplejar efectivamente iones metálicos de diferentes tamaños iónicos con lo cual, se evita su precipitación manteniendo una composición homogénea entre los constituyentes⁶². De esta forma los óxidos simples o mixtos pueden ser sintetizados de manera rápida empleando el método de autocombustión por medio de glicina-nitrato. El cual produce inmediatamente sólidos con altas áreas específicas, composiciones homogéneas y bajos niveles de carbón residual.

La reacción de autocombustión empleando nitratos metálicos y glicina como combustibles puede describirse a través de la siguiente ecuación general:

Ecuación 1. Ecuación de reacción auto combustión



⁶² GUO, Xiaoming, MAO, Dongsen, LU, Guanzhong, WANG, Song y WU, Guisheng. Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. En: Journal of Catalysis. 2010/05/04/, 2010. vol. 271, no. 2, p. 178-185

donde M es un metal de valencia u y φ es el oxígeno requerido para la oxidación completa del combustible. Cuando $\varphi=1$ no se requiere oxígeno atmosférico, y $1 < \varphi < 1$ indican, respectivamente, condiciones ricas y pobres en oxígeno.⁶³

1.7 ESTUDIO CINÉTICO

La experimentación cinética estudia la velocidad a la que se producen las reacciones, es decir, el modo en el que la concentración de algunas especies moleculares varía en función del tiempo.

La ecuación para determinar la velocidad cinética está dada por la forma:

Ecuación 2. Ecuación velocidad cinética

$$k = [A]^m [B]^n$$

Donde el factor A es considerado como cristal violeta y B H₂O, los exponentes m y n se denominan ordenes de reacción, la suma de estos determinar el orden global de reacción, reacción que se puede observar en la **ecuación 3**.

La ecuación de velocidad es un factor el cual indica cómo cambia la velocidad de reacción a ciertas condiciones como lo son la concentración de los reactivos, la temperatura, estado físico de los reactivos, síntesis de catalizadores.

Debido a que la síntesis fue por el método de autocombustión para los sólidos, bajo las mismas condiciones de reacción; La única condición a la cual fue sometida la experimentación es la variación de concentración con respecto al tiempo y como ocurre la degradación de colorante.

La velocidad de reacción puede seguirse mediante la técnica de espectrofotometría, debido a la disminución de concentración de color de la mezcla reactante ya que la importancia es la degradación de colorante; sin embargo, puede ser empleado por otra técnica como lo es DQO bajo la misma condición a un determinado tiempo. Donde se han de considerar la absorbancia inicial (A_0) y una absorbancia al transcurrir el tiempo (A_t).

Para poder determinar la síntesis de degradación que está ocurriendo además de la absorbancia, se han de considerar ciertas mediciones como el carbono orgánico total que se está emitiendo; este factor es importante si se habla sobre óxidos mixtos debido a que los resultados en cuanto a degradación será dióxido de carbono y

⁶³ ROBAYO, Maria Haidy Castaño, Molina Rafael, Moreno Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol.

agua, compuestos que dan soporte sobre el planteamiento de la reacción que se está llevando a cabo.

1.7.1 Orden de reacción. El orden de las reacciones es el factor exponencial que asocia la concentración en la ecuación de velocidad, el cual no tiene ningún tipo de relación con los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Existen diferentes métodos para poder estimar el orden de reacción como lo son: leyes integradas de la velocidad, tiempo de vida media, tiempo de vida fraccionaria. Para ello se debe plantear la cinética de la reacción con el fin de poder estimar el de orden en la degradación de colorante. Como se mencionó anteriormente se plantea que los reactantes son CV en H₂O y el producto será CO₂

Ecuación 3 Ecuación de reacción



Es decir que la velocidad de reacción se puede expresar mediante un solo reactivo, el cual es el colorante CV o [A], esta concentración es en función del tiempo.

Ecuación 4 Concentración en función del tiempo

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Es importante mencionar si $[B] \gg [A]$ donde [A] será cristal violeta y [B] agua, entonces [B] será constante, debido a que el agua está en mayor proporción comparada con el colorante, para ello se emplean las siguiente integral desarrollándola de la siguiente forma.

Ecuación 5 Integral de concentración de A con respecto al tiempo

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Ecuación 6 Variables Separables

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$$

$$\ln[A] = [A]_0 \pm k t$$

$$y = b + m x$$

Donde k será la pendiente lo cual determinará el orden de la reacción, para poder estimar este parámetro se deben hacer una serie de experimentación sobre la concentración de colorante presente en la reacción durante el transcurso de un tiempo.

2. SÍNTESIS DE SÓLIDOS

En el diseño de catalizadores el método de síntesis juega un papel fundamental, debido a que, con éste, es posible modular propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los sólidos. En la búsqueda de métodos que permitan un mejor control del tamaño de partícula, dispersión metálica y mayores áreas superficiales, la auto-combustión es un método versátil y accesible para la síntesis de óxidos mixtos. Durante la auto-combustión, la evolución de productos gaseosos lleva a una disipación del calor, limitando el aumento de temperatura y reduciendo la síntesis de estos. A su vez, este método conduce a estructuras porosas que facilitan la adsorción y difusión de las moléculas reactantes, generando materiales con elevadas áreas superficiales, rangos estrechos del tamaño de partícula, mejor distribución de las partículas y alta pureza de las fases. En el diseño del catalizador resulta igualmente trascendente la elección de la fase activa y el uso de promotores. El manganeso y el hierro que se encuentran dentro los metales de transición más eficientes para llevar a cabo reacciones de oxidación, son los elegidos en este trabajo como elementos constitutivos de la fase activa para la remoción del cristal violeta, además de reducir las condiciones de reacción empleando el proceso oxidativo CWAO.

Los métodos de preparación de catalizadores tienen una gran influencia sobre las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas de los sólidos. Por esta razón, la meta en la síntesis de catalizadores es mejorar las condiciones de síntesis para obtener materiales con estructura cristalina, área superficial, desempeño catalítico deseado y consecutivamente lograr materiales ricos en defectos los cuales pueden resultar muy útiles en diversas reacciones^{64 65 66}.

Como se mencionó anteriormente (*Sección 1*), existen numerosos métodos de síntesis que han sido empleados en la preparación de óxidos metálicos como lo son

⁶⁴ HWANG, Chyi-Ching, TSAI, Jih-Sheng, HUANG, Ting-Han, PENG, Cheng-Hsiung y CHEN, San-Yuan. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value. En: Journal of Solid State Chemistry. 2005/01/01/, 2005. vol. 178, no. 1, p. 382-389

⁶⁵ WU, Xiaodong, LIANG, Qing, WENG, Duan, FAN, Jun y RAN, Rui. Synthesis of CeO₂–MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition. En: Catalysis Today. 2007/08/30/, 2007. vol. 126, no. 3, p. 430-435

⁶⁶ GE, Lei, ZHOU, Wei, RAN, Ran, SHAO, Zongping y LIU, Shaomin. Facile autocombustion synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) perovskite via a modified complexing sol–gel process with NH₄NO₃ as combustion aid. En: Journal of Alloys and Compounds. 2008/02/14/, 2008. vol. 450, no. 1, p. 338-347

(co-precipitación, impregnación, sol-gel, entre otros⁶⁷⁶⁸). Sin embargo, estos métodos son sensibles a los cambios de pH⁶⁹, consumen mucho tiempo y algunas veces requieren precursores costosos. Es así como la preparación de óxidos mixtos vía auto-combustión resulta un método atractivo, sencillo y versátil que permite la obtención de sólidos con pureza elevada en tiempos cortos y bajos costos. Además, el material tiene mayor resistencia a la sinterización, aumento del área superficial, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos .

2.1 SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS

Los óxidos mixtos de Mg-Al, Fe-Mg-Al y MnFe-MgAl, se sintetizaron por el método de autocombustión a partir de los nitratos de Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺ en donde se varió la relación Fe/Mg, Mn/Mg y Mn+Fe/Mg de acuerdo a lo descrito en la **tabla 2** la cual muestra las relaciones molares empleadas en la síntesis de los catalizadores, los cuales se obtuvieron empleando este método y utilizando como sitios activos Mn, Fe o la mezcla de ambos.

Tabla 1. Relaciones molares para la síntesis de los catalizadores.

| Sólidos | Reactivos (mmol) | | | | |
|------------|--|--|--------------------------------------|--|--|
| | Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O | Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O | H ₂ NCH ₂ COOH | Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O | Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O |
| Mn | 20 | 30 | 100 | 5 | 0 |
| Mn-Fe; 2-1 | 20 | 30 | 100 | 3,75 | 1,25 |
| Mn-Fe;1-1 | 20 | 30 | 100 | 2,5 | 2,5 |
| Mn-Fe; 1-2 | 20 | 30 | 100 | 1,25 | 3,75 |
| Fe | 20 | 30 | 100 | 0 | 5 |

⁶⁷ DAZA, Carlos Enrique, MORENO, Sonia y MOLINA, Rafael. Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. En: Catalysis Communications. 2010/11/30/, 2010. vol. 12, no. 3, p. 173-179.

⁶⁸ ZHU, Linlin, LU, Guanzhong, WANG, Yanqin, GUO, Yun y GUO, Yanglong. 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. 2010/08/01/, 2010. vol. 31, no. 8, p. 1006-1012

⁶⁹ ZANELLA, Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. En: www.mundonano.unam.mx. 2012. vol. 5

Las relaciones empleadas en este trabajo, parten de estudios previos en el grupo de la Línea de Investigación Tecnología Ambiental y de Materiales ITAM de la Pontificia Universidad Javeriana, donde se seleccionaron las mejores relaciones entre el combustible y las sales metálicas, además de la relación entre los cationes divalentes (Mg, Fe, Mn) respecto al Al, donde se encontraron las principales relaciones de glicina, Al y M^{2+} (Mg +Fe ó Mg+Mn). Adicionalmente se evaluó en un trabajo de maestría el cual se encuentra en proceso de elaboración la mejor relación molar de Fe en la degradación del cristal violeta y donde se halló que la carga nominal que presentaba mejores resultados era de 5 mmol^{70 71}, el cual se puede observar en el **Anexo A**, para ello se parte como base fundamental para poder complementar las relaciones que se implementaron en el proyecto, debido a que entre mayor relación molar la degradación de colorante no era la más efectiva.

Por último, se debe escoger metales los cuales sus estados de oxidación sean mayores, puesto que como se está hablando de óxidos, los números de oxidación son un factor importante, por ende, como en el trabajo de maestría mencionado anteriormente se trabaja con el Fe, se busca una alternativa de otro metal con mayores estados de oxidación en este caso se llega a Mn el cual se desea emplear una combinación de estos para así poder evaluar un posible efecto cooperativo.

2.2 EFECTO COOPERATIVO ENTRE Mn-Fe

Uno de los efectos importantes cuando se presentan dos metales que operen como fase activa en un mismo sólido, es el que puedan presentar un efecto cooperativo. Para ello se emplearon los nitratos de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ manteniendo constante la relación (glicina/nitratos=1) y se varia la relación molar de Mn/Fe en valores iguales a (1:1), (1:2), (2:1) como se detalla en la **tabla 1**.

Un efecto cooperativo es cuando se aprovechan las bondades de dos materiales, en este caso dos metales y al juntarlos presentan una mejora en sus propiedades físicas, químicas y en especial catalíticas.

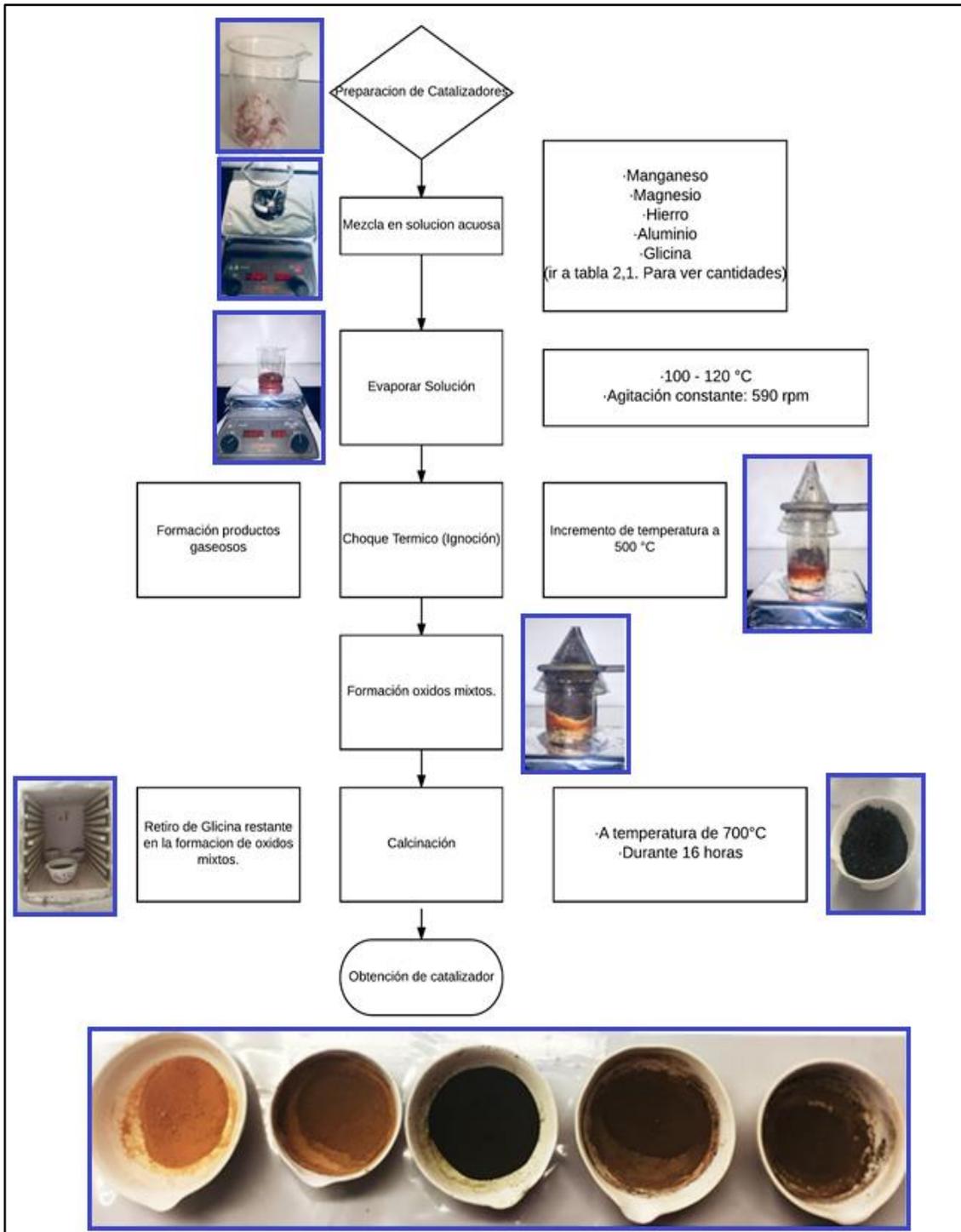
⁷⁰ HERNÁNDEZ, KATHERIN GISSELA ARCHILA. CATALIZADORES DE Ni y/o Fe PROMOVIDOS POR Ce OBTENIDOS A PARTIR DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA PARA LA DEGRADACIÓN (DECOLORACIÓN) DEL CRISTAL VIOLETA EN SOLUCIÓN Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química.

⁷¹ WU, Xiaodong, LIANG, Qing, WENG, Duan, FAN, Jun y RAN, Rui. Synthesis of CeO₂-MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition. En: Catalysis Today. 2007/08/30/, 2007. vol. 126, no. 3, p. 430-435

2.3 PROCEDIMIENTO

Para la síntesis de óxidos mixtos por autocombustión se especificaron 4 pasos, el primero de ellos inicia con la mezcla de nitratos y glicina en una solución acuosa con agitación aproximadamente de 200-300rpm., esto con el fin de que la mezcla sea de forma eficiente con respecto a los demás reactivos. Como segundo paso, la solución obtenida se evapora entre 100-120°C manteniendo la agitación constante hasta la formación de un gel, la formación de este permite la buena dispersión de reactivos en toda la solución. Posteriormente se debe asegurar una sequedad completa para así permitir una interacción mayor entre los reactivos, en el que, el gel es calentado hasta 500 °C donde se da lugar a la formación del óxido respectivo y la generación una gran suma de productos gaseosos, la generación de esto permite la formación de estructuras y porosidad del sólido preparado, buscando la más indicada para que al interactuar con el colorante este se degrade de una forma más rápida, no obstante, ocurre el enfriamiento del sistema. Los óxidos obtenidos son calcinados a 700°C durante 16 horas, con el fin de retirar residuos de glicina y nitratos que aún se encuentren presentes como se ve representado en el diagrama de procesos en la **figura 4**.

Figura 4. Proceso de elaboración por método de auto combustión.



2.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se describió la síntesis de los sólidos por autocombustión; adicionalmente y gracias a los resultados del grupo de investigación, se estimó la mejor carga nominal que debe tener el catalizador, la cual permite que ésta se encuentre perfectamente diluida dentro del sólido y pueda estar bien dispersa dentro del catalizador, evitando así las aglomeraciones dentro de ella, ya que por esta causa muchos de los catalizadores preparados pueden tener poca actividad catalítica, además si la fase activa se encuentra demasiado diluida (porcentajes muy bajos de metal) da pie a que la fuerza entre el soporte y la fase activa estén fuertemente atraídas reduciendo así la interacción con el contaminante.

3. CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

Uno de los pasos importantes en la síntesis de catalizadores y de igual forma verificar su impacto en una reacción catalítica es conocer con detalle su estructura, y saber el porqué de su actividad. En este capítulo se presenta la caracterización química, estructural, y redox de los sólidos obtenidos, para adquirir una adecuada correlación de estas propiedades y su actividad catalítica.

Los óxidos mixtos, fueron sintetizados por el método de autocombustión descrito en el capítulo anterior, del cual se va a observar la versatilidad de este método al momento de modificar las propiedades de los sólidos. Estos a su vez se caracterizaron empleando métodos de difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR-H₂), y Espectrofotometría de absorción atómica (AA), técnicas las cuales permiten de una manera general evaluar la reacción de remoción de cristal violeta (CV) en medio acuoso diluido empleando condiciones moderadas, y de forma paralela, determinar el orden de reacción que ocurre con el mejor sólido seleccionado, es importante mencionar que además de estas caracterizaciones generales, existen otras como lo es HPLC el cual indica el mecanismo de reacción que está ocurriendo de una forma más detallada, además de la técnica de espectrometría de masas y gases, las cuales indican de una forma más completa el desprendimiento de carbonos que está ocurriendo, sortometría es otra técnica que sirve para determinar el área superficial del material a trabajar, entre otras.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para la identificación de los sólidos sintetizados se efectuó un estudio de sus propiedades físicas, químicas y estructurales con el fin de correlacionarlas con su actividad catalítica y definir los mejores catalizadores en la remoción del cristal violeta. A continuación, se detalla las condiciones de cada técnica y los resultados obtenidos.

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX). Para el análisis por DRX se emplea el método de polvo usando un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO MPD* equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) Imagen 7, utilizando una velocidad angular de $1^\circ\theta/\text{min}$ y un tamaño de paso de $0.02^\circ\theta$. Los patrones de difracción fueron identificados por comparación con la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)

Imagen 7. Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD.



Fuente: Universidad Complutense Madrid. Centro de Asistencia a la investigación difracción de Rayos X.

3.1.2 Espectrofotometría de absorción atómica A.A. La A.A es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra y puede determinar más de 62 metales diferentes en una solución. Imagen 8

Imagen 8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica De Varian 280 Fs



Curva de calibración: Se realiza una curva de calibración con los patrones (Fe y Mn) a medir, teniendo como aproximado de 10 puntos, con concentraciones desde 25 ppm hasta 0 ppm del metal a evaluar.

Composición Química de los Óxidos Mixtos: Se realizó una digestión acida con una solución de HNO_3 al 10% por dos horas, posteriormente se dejó enfriar, retirando el sobrenadante y se afora a 25 mL, para luego medir la cantidad de los metales presentes en el óxido mixto.

Determinación de Lixiviados: Teniendo en cuenta la curva de calibración realizada anteriormente se realiza la determinación de fase activa lixiviada durante la reacción. No es necesario realizar una digestión acida debido a que esta muestra no presenta materia orgánica.

La solución que fue sometida esta prueba, fue la reacción con el catalizador es decir después de la degradación de colorante, para así poder determinar si hay algún tipo de inestabilidad del catalizador sobre la matriz o soporte de este.

3.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR). Para la determinación de los perfiles de TPR- H_2 se empleó un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME acoplado a un Detector de Conductividad Térmica (TCD) Imagen 9. Las muestras (≈ 100 mg) fueron tamizadas y sometidas a un proceso de desgasificación durante una hora a una temperatura de 400°C en flujo de Ar. El proceso de reducción se hizo empleando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de $30\text{ mL}/\text{min}$ de una mezcla H_2/Ar 10% v/v.

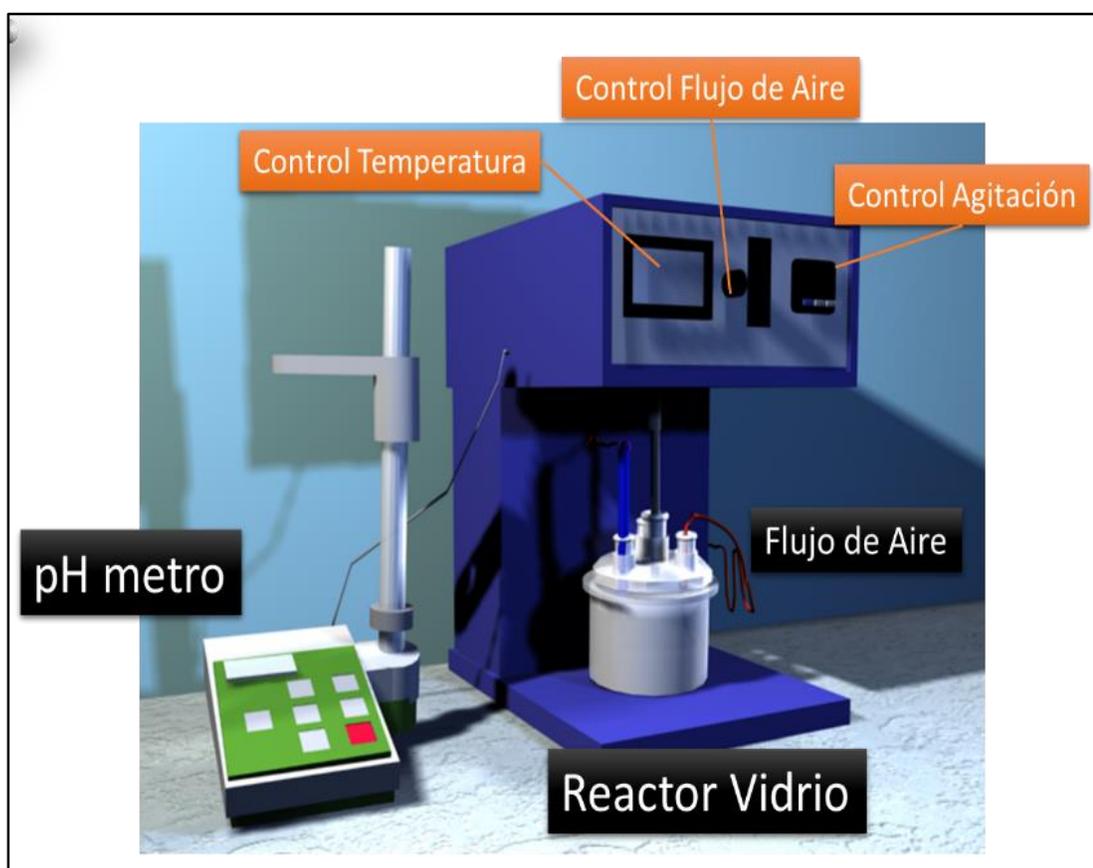
Imagen 9. Equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME



3.1.4 Evaluación de actividad catalítica. El ensayo catalítico se realizó cargando el reactor semibatch con 200 mL de la disolución de cristal violeta de 50 ppm y 1 g catalizador Imagen 10. Posteriormente esta mezcla se deja homogenizar con agitación constante por media hora. Después de esta media hora, se toma el tiempo cero y se extrae la primera muestra. A continuación, se acciona el reactor, adicionando aire al sistema con una velocidad de flujo de 2 mL/min. Durante el tiempo de reacción, se extraen periódicamente muestras del medio de reacción.

Finalmente, una vez extraídas las muestras, se centrifugan y se procede a analizarlas por UV-Vis TOC y DQO.

Imagen 10. Diseño montaje evaluación catalítica.



3.1.5 Seguimiento de la degradación del cristal violeta. Para la medida de la concentración de la degradación del Cristal Violeta se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20 Imagen 11. Los análisis se llevaron a cabo en una celda de cuarzo. Las concentraciones de los colorantes se miden a la longitud de onda fija (590 nm) correspondiente al máximo de absorbancia para éste colorante.

Imagen 11. Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.



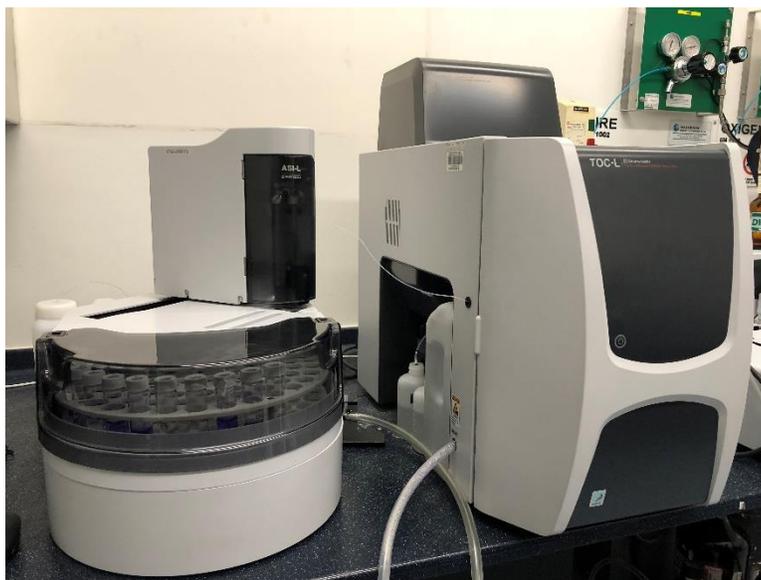
3.1.6 Medición de selectividad. La evaluación por TOC es un parámetro global que permite evaluar la eliminación de contaminantes en las aguas a tratar. Para determinar este parámetro se emplea un analizador Modelo TOC-L CPH, que usa un detector de infrarrojo no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado por la muestra Imagen 12.

El carbono total (TC) se analiza inyectando la muestra junto con un caudal de aire de 150 mL min⁻¹ y un 99,99% de pureza, en un horno de combustión con una temperatura de operación de 720 °C, que contiene un catalizador de Pt/Al₂O₃. En el horno, se produce la combustión de los compuestos carbonosos contenidos en la muestra, y el CO₂ generado en este proceso es determinado por el detector de infrarrojos.

Por otra parte, el carbono inorgánico (IC), se determina mediante la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de ácido fosfórico al 20% en volumen, donde se desprende el CO₂, correspondiente a las sales inorgánicas presentes en la muestra, que suelen corresponder a carbonatos y bicarbonatos y que una vez más se mide en el detector de infrarrojos.

De este modo, la diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (CI) corresponde a la cantidad de carbono orgánico total (TOC) el cual demuestra el carbono orgánico total que se encuentra presente en la solución analizada.

Imagen 12. Analizador Modelo TOC-L CPH.



3.1.7 Demanda química de oxígeno (DQO). La DQO permite determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. El método empleado para la determinación de DQO, es una adaptación del método aprobado por la EPA 410.4; el cual se basa en tener la muestra líquida sin presencia de sólidos en la solución, además que se debe seleccionar el rango de detección de DQO, se toman 2 ml de muestra, estas alícuotas son adicionadas lentamente sobre el vial correspondiente test de DQO escogido. Luego se mezcla por inversión el vial lentamente, debido a que es una reacción muy exotérmica; seguidamente estas muestras que están ya en los viales se introducen en el reactor HANNA HI839800 Imagen 13, y se procedió a realizar una digestión por 2 horas a 150 °C; por último, se dejó enfriar y se determinó la medida de DQO por colorimetría usando un fotómetro HI83099 Imagen 14.

Imagen 13. HANNA HI839800



Imagen 14. Fotómetro HI83099



3.1 RESULTADOS

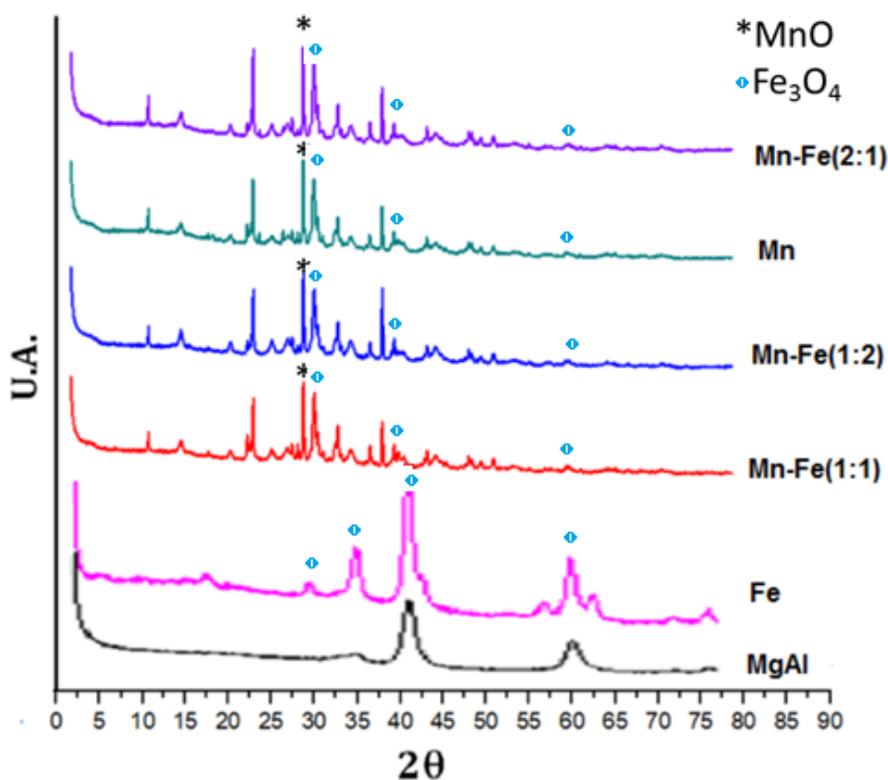
3.2.1 Caracterización de los catalizadores.

3.2.1.1 Difracción de rayos x(DRX). El análisis de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre la muestra a caracterizar un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, para analizar posteriormente la intensidad de los rayos reflejados. El objetivo de esta técnica de caracterización es la identificación cualitativa de las fases de óxidos mixtos sintetizados, además de proporcionar información sobre la disposición, el espaciado de los planos en los materiales analizados, y nos aporta datos cuantitativos como una aproximación del tamaño de partícula a través del empleo de la ecuación de Scherrer (Ec. 6).

Ecuación 7 Ecuación de Scherre

$$\tau = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos \theta}$$

Grafica 1. Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de Mn-Fe



En la gráfica 1 se presentan los difractogramas de los óxidos mixtos (Fe y Mn), obtenidos por auto-combustión, los sólidos se calcinaron a 700 °C durante 14 horas. Los perfiles registran las señales correspondientes a la fase espinela de MnAl₂O₄. Las temperaturas elevadas en la síntesis de los óxidos, pueden favorecer la formación de dichas fases espinélicas⁷². Además, se exhiben las especies representativas para cada sólido, subrayando que los sólidos que tienen como fase activa Mn, presentan la fase MnO, característica de materiales calcinados por encima de los 400°C. En los sólidos que contienen hierro, la fase predominante es la magnetita (Fe₃O₄). Estos resultados corroboran la obtención exitosa de estos materiales por el método de auto-combustión, generando las fases activas que son

⁷² ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, 2015.

responsables de los procesos de oxidación⁷³⁷⁴. Los catalizadores que contienen los dos metales, presentan una combinación de las dos fases, sin corrimiento de los planos característicos. Finalmente, el catalizador MgAl que no contiene fase activa pero que se constituye en la matriz fundamental para favorecer las propiedades básicas del sólido, presenta la fase periclasa (MnO) y no muestra fases de aluminio segregadas.

Tabla 2. Tamaño partícula de los solidos

| Sólidos | 2θ | r |
|-----------|------|-------|
| Fe | 36.6 | 3.5nm |
| MnFe(1:2) | 29.6 | 3.8nm |
| MnFe(1:1) | 29.6 | 3.7nm |
| MnFe(2:1) | 29.6 | 4nm |
| Mn | 26.3 | 4.3nm |

Los tamaños de partícula de los óxidos, estimados mediante la ecuación de Scherrer y la señal más intensa (211). Por lo cual, en la **tabla 2** se encuentra que los sólidos que contienen Mn presentan un tamaño de partícula mayor con respecto a los que contiene Fe, el sólido Fe y Mn-Fe (1:1) son los que presentan menores tamaños, indicando una mejor distribución (dispersión) de la fase activa en la superficie y por ende una posible mayor actividad como se relacionará más adelante. lo cual evidencia que la autocombustión alcanza materiales con tamaños de partícula muy pequeños en razón de la gran evolución de productos gaseosos que se produce durante la síntesis.

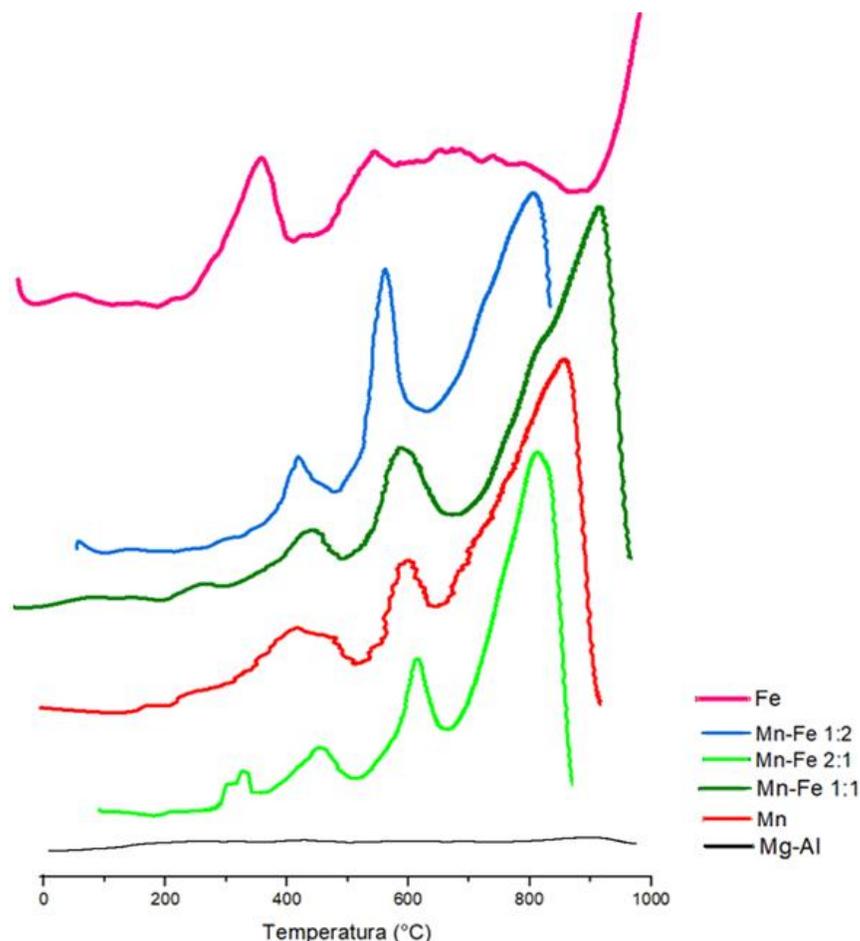
3.2.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR). Para realizar una oxidación catalítica de compuestos orgánicos sobre óxidos mixtos se procede a través de un mecanismo redox, en donde la molécula orgánica es oxidada por el oxígeno de la red del óxido, el cual es posteriormente re oxidado por el oxígeno presente en fase gaseosa. Los perfiles de TPR- H₂ de los óxidos de hierro-manganeso preparados por el método de auto-combustión se muestran en la gráfica 2 en donde este análisis refleja características químicas y estructurales de un sólido, mediante la observación de los efectos térmicos de las especies reducibles. La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite

⁷³ VARMA, Arvind y LEBRAT, Jean-Pascal. Combustion synthesis of advanced materials. En: Chemical Engineering Science. 1992/06/08/, 1992. vol. 47, no. 9, p. 2179-2194.

⁷⁴ MOSSINO, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. En: Ceramics International. 2004/01/01/, 2004. vol. 30, no. 3, p. 311-332.

estudiar la reducción de un sólido con hidrógeno en condiciones de temperatura controladas. Esta técnica permite conocer la reducibilidad del catalizador y se considera de gran importancia cuando los materiales están constituidos por sitios metálicos activos⁷⁵

Grafica 2. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR)



La **grafica 2** muestra los perfiles de reducción de los óxidos mixtos donde se analiza la reducibilidad de las especies de hierro, manganeso y sus mezclas. Las muestras que presentan como fase activa el Fe muestran un perfil bastante amplio asociado a los múltiples estados de oxidación y diferentes ambientes químicos que presenta el hierro. Se observa visiblemente una región, en la cual se establece una zona de reducibilidad para el hierro desde 220-700°C que corresponden a los estados de oxidación del Fe^{3+} al Fe^{2+} , del Fe^{2+} al Fe^+ , y del Fe^+ al Fe^0 .

⁷⁵ ROBAYO, Maria Haidy Castaño, Molina Rafael, Moreno Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol.

En el caso de las muestras que contienen diferente relación molar de Mn y Fe, la temperatura a la cual comienza la reducción es menor que cuando está presente únicamente el manganeso. Los perfiles de TPR de tales sólidos presentan una gran complejidad para su interpretación en razón al elevado número de posibles combinaciones de diferentes estados de oxidación tanto del hierro como del manganeso (+7, +6, +4, +3, +2, 0) y al número de fases mixtas que pueden estar presentes como se señaló en el análisis por DRX.

Sin embargo, puede establecerse que la región de 300-700°C está relacionada con la reducción de especies Fe^{3+} al Fe^{2+} , del Fe^{2+} al Fe^+ , y además de especies de manganeso, mientras que los picos de mayor intensidad centrados entre 800°C y 900°C corresponden principalmente a la transición de especies de manganeso en estados bajos [2, 4]. El desplazamiento de los TPR- H_2 a temperaturas menores, se debe a la inclusión del hierro, otorgándole una mejor dispersión a las fases de los óxidos presentes en el catalizador.

Los perfiles de reducción de los óxidos mixtos con manganeso muestran la presencia de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} , lo que ocasiona una disminución considerable de la reducibilidad de Mn^{2+} . Todos los óxidos mixtos de manganeso, evidencian un pico de máxima reducción entre 700 y 900°C, el cual corresponde a la reducción del MnO que se encuentra en fuerte interacción con la matriz de óxidos de Mg y Al, como también aparecen picos de reducción a bajas temperaturas (300 y 500°C) lo que implica la presencia de MnO libre.

El sólido de Mn-Fe 1:1 presenta temperaturas de reducibilidad entre 200-500°C comparando con los otros sólidos, menores temperaturas de reducibilidad, que puede motivar a decir que este sólido presenta procesos óxidos reductivos más favorables que los otros sólidos permitiendo decir que posiblemente su actividad frente a las reacciones de oxidación sea mejor.

3.2.1.3 Absorción atómica. Esta técnica se emplea para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra, es intrínsecamente un método de determinación elemental.

La técnica hace uso de la espectrofotometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra, en gran medida se basa en la ley de Lambert Beer, en donde los electrones de los átomos, en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante de tiempo, mediante la absorción de una cantidad de energía (la cual hace referencia a una transición de electrones de un elemento particular) para la cual se construye una curva patrón a partir de una solución de metal a evaluar en este caso Mn o Fe teniendo en cuenta los parámetros instrumentales del equipo.

Tabla 3. Análisis químico de los sólidos sintetizados en ppm (%)

| Catalizador | Mn | Mn-Fe (2:1) | Mn-Fe (1:1) | Mn-Fe (1:2) | Fe |
|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| Mn | 4,09 | 2,92 | 1,88 | 1,01 | N.A |
| Fe | N.A | 1,02 | 1,98 | 2,96 | 3,95 |
| Al | 7,71 | 7,73 | 7,71 | 7,71 | 7,76 |
| Mg | 10,44 | 10,48 | 10,50 | 10,50 | 10,44 |

Los resultados por auto combustión mostrados es la **tabla 3** indican que la síntesis por autocombustión permite obtener solidos con cantidades equimolares similares al porcentaje inicial de su síntesis, señalando la importancia de este tipo de síntesis de sólidos y conservando en su totalidad las cantidades iniciales.

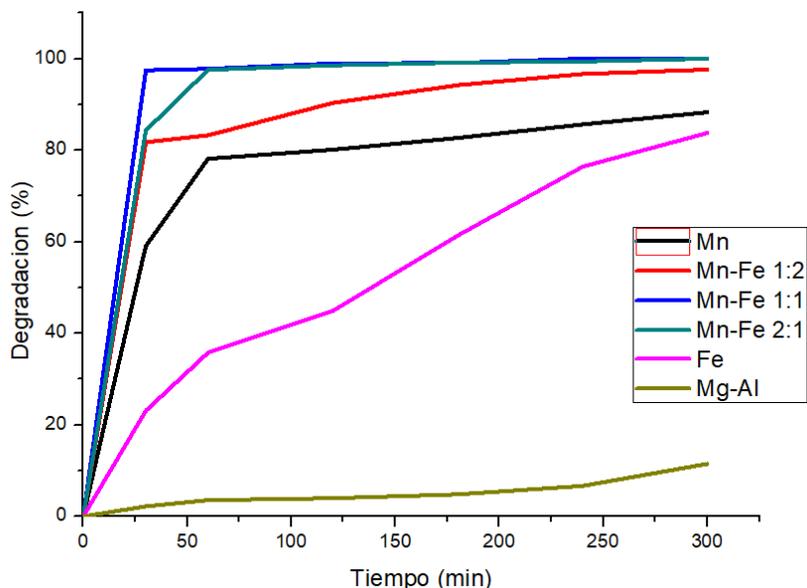
➤ **Lixiviados.** Dentro de los diversos procesos de tratamientos, uno de los mayores problemas al hacer uso de solidos mixtos, es la estabilidad de la fase activa. Dentro de estos problemas la poca estabilidad de estos metales conlleva a lixiviaciones, contaminando aún más las aguas iniciales y por ende generando una mayor contaminación a la inicial.

Uno de los objetivos importantes dentro de la síntesis de los sólidos es que los metales sean estables, sin importar las condiciones a las que se encuentre como pH, temperatura, entre otras. Para verificar la estabilidad de los metales Mn, Fe, Mg y Al después de 8 horas de reacción, se procedió a medir por medio de la técnica absorción atómica los líquidos remanentes observándose que no hubo presencia de estos metales al termino de estas horas como se puede observar en la tabla 7, concluyendo así que el método de preparación es excelente para la estabilidad de la fase activa y para que estos solidos sean efectivos para un escalado a futuro, señalando que no se tendrá un problema adicional de contaminación.

3.3.1. Evaluación de actividad catalítica

3.3.1.1 Remoción del cristal violeta. Otro de los pasos importantes en el desarrollo de esta tesis es la evaluación de los sólidos preparados en una reacción de importancia como lo es la degradación de colorantes en aguas residuales a condiciones moderadas, en éste apartado mediante las propiedades catalíticas se escoge el mejor sistema y se correlacionan los resultados con las caracterizaciones físico-químicas detalladas anteriormente. Para lograr éste objetivo, se hizo un seguimiento de la reacción durante el tiempo, factor importante debido a que en la industria es un factor influyente en cuanto a costos y escalados; una degradación en menos tiempo nos señalará el mejor catalizador.

Grafica 3. Porcentaje de degradación Cristal Violeta



En la gráfica 3, se puede observar el efecto benéfico de la adición de un metal de transición como los son el hierro y/o manganeso en la estructura del catalizador, registrando una mejor actividad siendo comparado con el sólido que solo presenta Mg y Al (matriz). En este caso se puede evidenciar como los diversos estados de oxidación de los metales Fe y Mn juegan un papel importante frente al rompimiento de las cadenas que conforman la molécula del cristal violeta y permiten evidenciar una mayor degradación en tiempos cortos de reacción. Estos resultados son visibles y se correlacionan perfectamente con los perfiles de reducibilidad (Grafica 2), donde los sólidos que presentan reducciones a temperaturas bajas, permiten tener buenas actividades frente al sólido sin ningún metal de transición.

Por otra parte, se observa un efecto cooperativo entre los dos metales estudiados, en la gráfica se presenta un aumento apreciable cuando estos dos metales están juntos y en especial para la relación 1:1 (tabla 8), la cual, nuevamente se muestra como la mejor relación molar, y se correlaciona perfectamente con los resultados de TPR-H₂ y en los corrimientos a menores temperaturas de los perfiles de reducibilidad.

Otro aspecto importante a señalar, es que la actividad difiere (tiempos y curvas de degradación) cuando se utiliza un diferente metal o relación molar, esto nos puede señalar que la actividad catalítica depende de la disposición y tipo de la fase activa y promueve a que la degradación del cristal violeta se rija más por procesos oxidativos y no por fenómenos de adsorción, sin embargo, este resultado se aclarará más adelante con los resultados de selectividad.

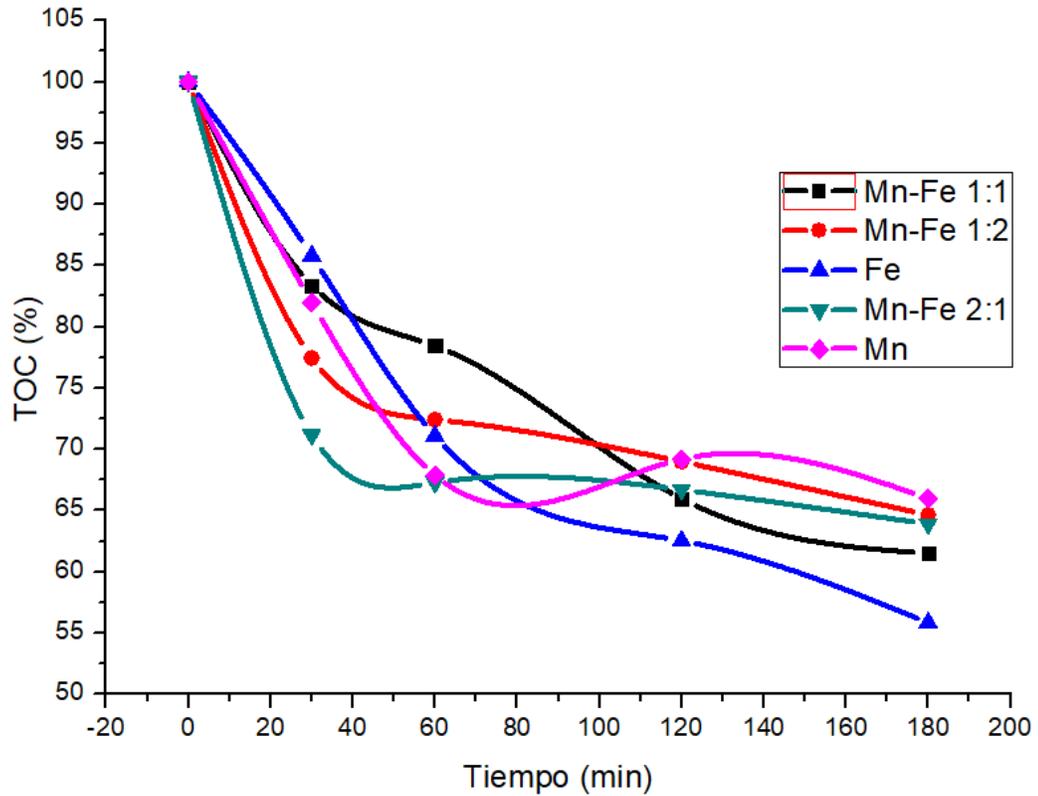
Dentro de los aspectos más importantes en los resultados de actividad catalítica de este trabajo, es que los tiempos de degradación superan a los reportados en la literatura consultada y en donde la mayoría de las referencias (artículos, tesis, entre otros) hacen uso de condiciones extremas para la eliminación de colorantes, destacándose las altas temperaturas de reacción (por encima de 100°C), presiones mayores a dos bares, porcentajes de fase activa aproximadamente de 30mmol y uso de grandes flujos de aire que se encuentran entre los 20 a 30 mL/min. Para ésta tesis de pregrado y como uno de los puntos importantes en todo este trabajo de degradación de colorantes en aguas residuales se tuvo como compromiso el uso de condiciones moderadas tales como temperatura a 25°C y presiones atmosféricas pensando en un posible escalamiento a futuro: temperatura ambiente, presión atmosférica, cantidad de fase activa que no supera los 5mmol y un flujo de aire de 2mL/min.

3.3.2 Selectividad. Dentro de los procesos de purificación de aguas y en especial cuando se utilizan reacciones de oxidación, es que estos generen subproductos menos nocivos que el contaminante inicial y que se dirijan lo máximo posible a CO₂ y H₂O. Para medir la selectividad y verificar que la degradación del cristal violeta (CV), se rija por procesos oxidativos y no de adsorción, como puede ocurrir con materiales altamente porosos nos valemos de las técnicas de TOC y DQO para tener un seguimiento de los subproductos en la remoción de cristal violeta a condiciones moderadas.

3.3.2.1 Carbono Orgánico Total - TOC. en la gráfica 4 se observa una disminución en la carga orgánica presente en todos los sólidos, a medida que transcurre el tiempo se genera una gran cantidad de rompimientos de la molécula imagen 3, donde se espera la formación final de CO₂.

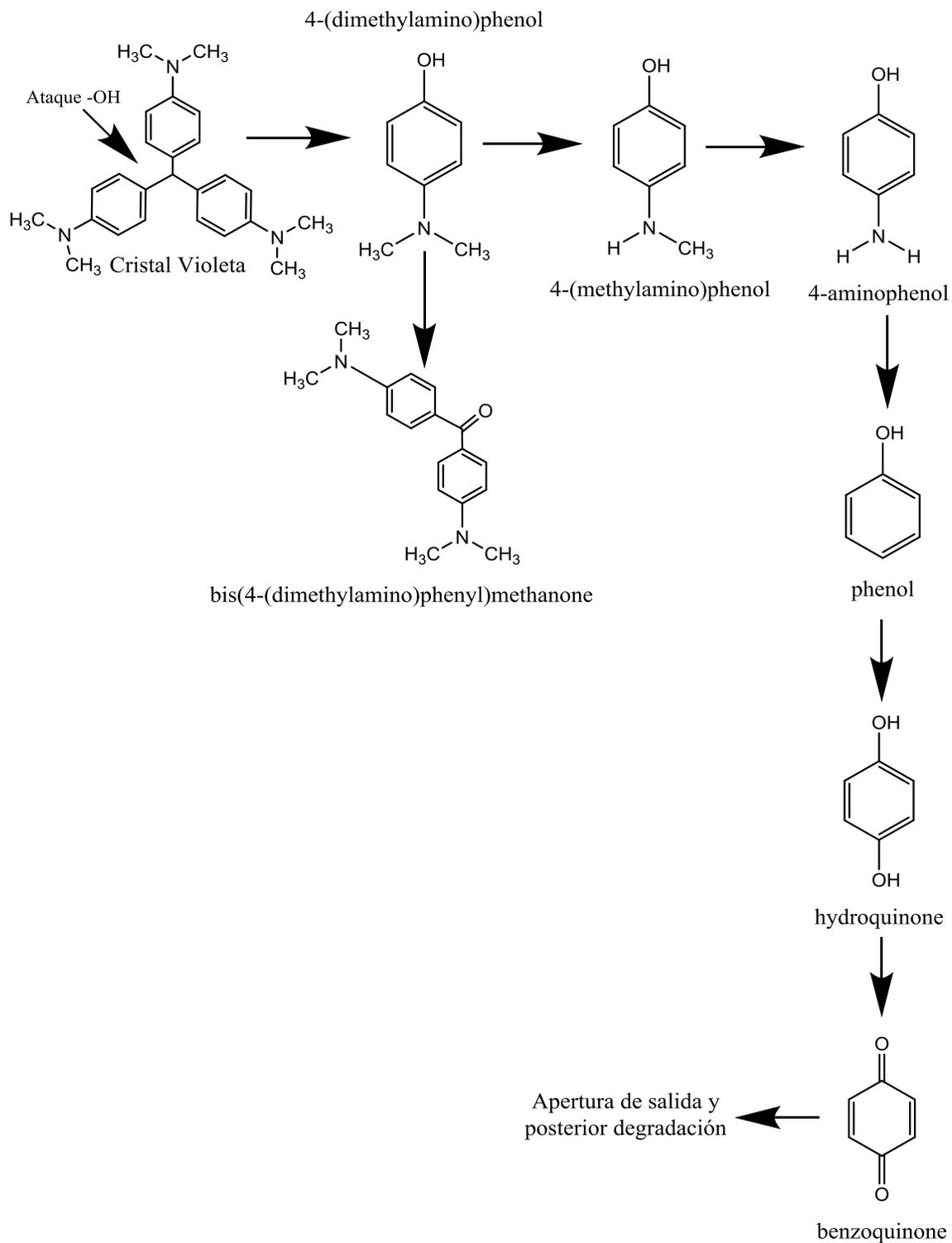
Todos los sólidos presentan disminuciones de la cantidad de carbono total por encima del 30%, sin embargo, estos resultados no pueden ser las conclusiones de que el proceso de degradación del colorante sea por vía oxidativa, ya que esta disminución puede también ser motivada por adsorción del colorante en la superficie del catalizador.

Grafica 4. Porcentaje materia orgánica total vs tiempo



En la mayoría de los procesos de oxidación lo más complejo es degradar la materia orgánica a CO_2 , pero debido a la constante formación de subproductos en la reacción, en especial productos de mineralización (ácidos carboxílicos de bajas cadenas moleculares) los porcentajes de TOC no superan el 50% en la mayoría de procesos, teniendo la necesidad de que estos residuos en plantas de tratamiento pasen a un siguiente paso para su eliminación completa.

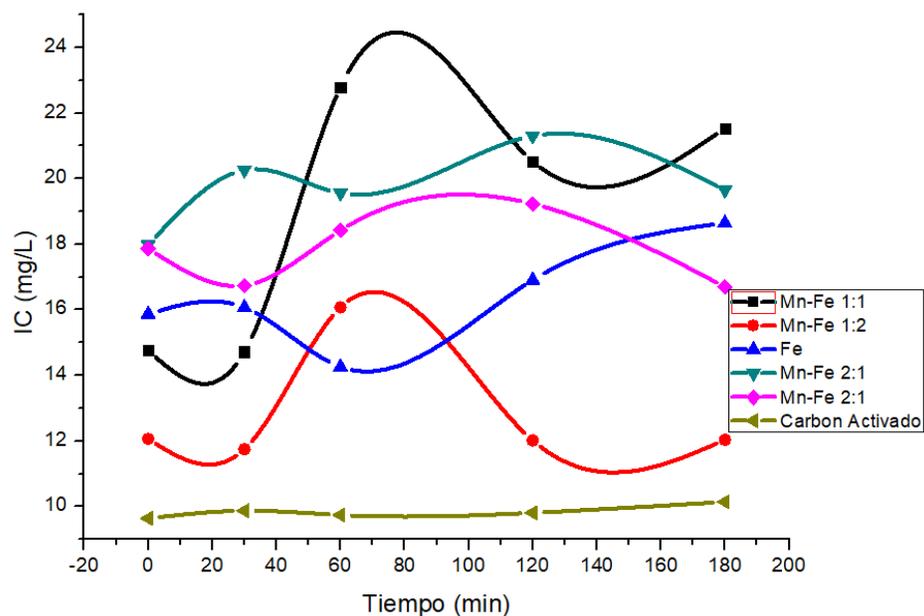
Figura 5. Mecanismo de reacción cristal violeta CWAO.



3.3.2.2 Efecto oxidativo vs adsorción. uno de los adsorbentes más utilizados en el mercado es el carbón activado, haciendo uso de su gran reputación en fenómenos adsorptivos, se emplearon 0,2g de carbón para remover el cristal violeta, utilizando las mismas condiciones y cargas de contaminante (50 ppm) que se han empleado en este trabajo.

En la gráfica 3.9 se observa el comportamiento del carbono inorgánico frente al tiempo de los sólidos preparados y el carbón activado. Este último no presenta variación alguna mientras transcurre el tiempo, señalando que la degradación (100% en pocos minutos) fue netamente por fenómenos de adsorción y no se produjo en ningún momento algún subproducto de mineralización, el cual puede ser detectado por un aumento en la carga de carbono inorgánico. Por otra parte, todos los sólidos evaluados y que presentaban como fases activas Fe y Mn si presentan variaciones en este parámetro y nos indican nuevamente que el proceso de eliminación del cristal violeta por vía húmeda se rige principalmente por fenómenos oxidativos.

Grafica 5. Efecto oxidativo y adsorción en materia orgánica.

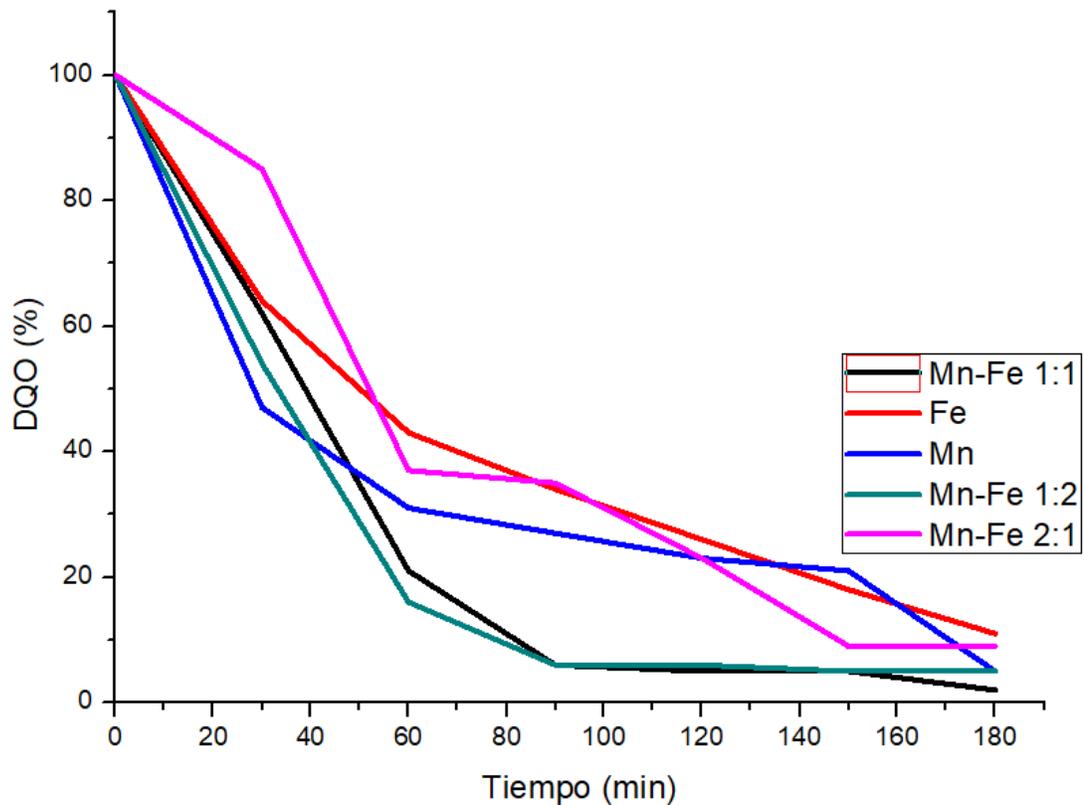


La variación del porcentaje del carbono inorgánico se debe a la aparición de productos de mineralización y rápido proceso de degradación hasta CO_2 , nuevamente indicando lo favorable de estos sólidos en el proceso de remoción de cristal violeta hasta productos más amigables con el medio ambiente.

3.3.2.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO). la demanda química de oxígeno determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente

en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Grafica 6. DQO %



La calidad del agua superficial es uno de los factores ambientales de mayor importancia a ser conservada y monitoreada, comparando características física y químicas. Para ello éste trabajo hace uso de este análisis para verificar la calidad del agua que se está tratando, donde es importante determinar la demanda química de oxígeno con la cual salen los muestreos hecho por la degradación del colorante. Este es un factor influyente debido a que el manejo de este tipo de solidos podría mejorar o caso contrario, al agua que se le está haciendo el tratamiento.

Ahora bien, según los estándares o la resolución establecida por las diferentes legislaciones a nivel nacional, valores bajos en DQO, nos permiten estar en los límites en los cuales el agua que se está tratando es posible que salga a los efluentes y sea utilizado para sistema de riego en la industria agrícola, sin embargo, es importante mencionar que se deben hacer otra serie de procesos para que este tipo de agua sea potable.

Tabla 4. Selección del sólido con mejores características

| Sólido | % Remoción de CV (5 horas) | TOC (%) | DQO (%) |
|------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|
| MgAl | 11.50 | 73.54 | 26 |
| Fe | 83.75 | 55.83 | 11 |
| Mn | 88.28 | 65.96 | 5 |
| Mn-Fe(1:2) | 97.62 | 64.63 | 5 |
| Mn-Fe (2:1) | 99.24 | 63.88 | 9 |
| Mn-Fe(1:1) | 100 | 61.48 | 2 |

Teniendo en cuenta todas las características y análisis que se realizaron a cada uno de los sólidos con diferentes relaciones molares, se puede llegar a determinar que todos los catalizadores llegan a una disminución frente a la carga química de oxígeno y nuevamente el sólido Mn-Fe 1:1 presenta mejores resultados al ser comparado con los otros sólidos evaluados.

3.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

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. Este tipo de métodos pueden ser métodos químicos o discontinuos, métodos físicos o continuos; este último fue empleado mediante las propiedades ópticas del reactivo (cristal violeta) como lo es la espectroscopia UV-VIS, la cual fue empleada en el desarrollo de toda esta tesis.

En el método de espectroscopia se debe de considerar un factor el cual es el tiempo en el que se debe hacer el muestreo para caracterizar la degradación del colorante. Esto con el fin de poder determinar cuál es el tiempo necesario para poder llegar a la degradación total del colorante, para este caso el termino de nuestro fueron cada 30 minutos de reacción.

En este caso para la determinación del orden de reacción es necesario poder establecer una ecuación lineal con su respectivo coeficiente de correlación, este último debe estar cerca o igual a 1, ya que permite afirmar el orden de reacción que está ocurriendo en la reacción de degradación.

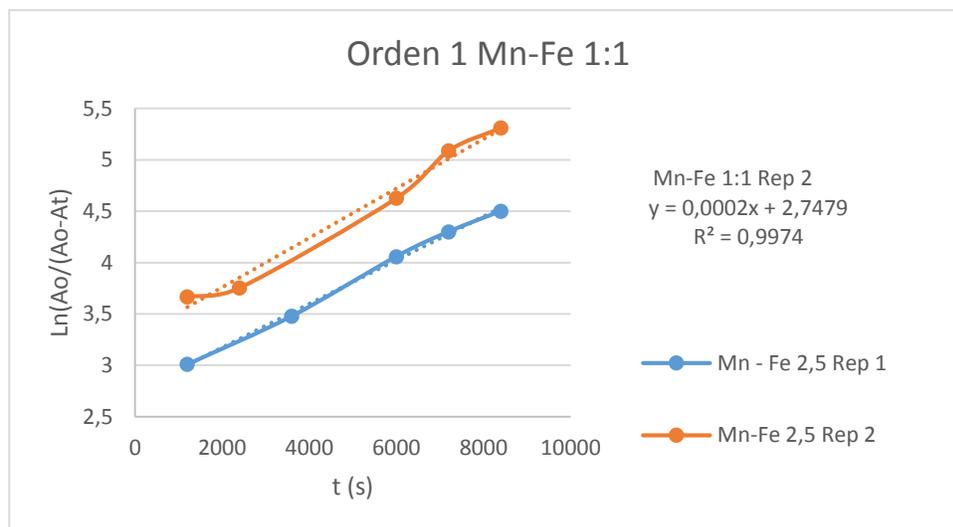
Para ello es necesario establecer qué tipo de reacción ocurre, la metodología a emplear frente a su concentración, como operar e interpretar estos datos frente a un orden de reacción y las ecuaciones necesarias para poder graficar esta serie de datos, para ello se da como primer paso determinar si la reacción presenta un modelo de orden cero.

Grafica 7. Orden de reacción 0 para la reacción de degradación de colorante



Según los parámetros establecidos para que sea orden cero, el coeficiente de relación lineal es alejado de 1 teniendo como valor 0.7177 y generando un error del 28.23%, el cual permite descartar que el orden de reacción sea el mencionado y así poder proceder a realizar los cálculos para un siguiente orden.

Grafica 8 Replicas absorbancia en el tiempo, catalizadores Mn-Fe 1:1



En este caso la réplica 1 fue con la que se encontró el comportamiento de linealidad ocurriendo que es de orden 1, para así poder establecer que la constante de velocidad será la pendiente la cual está definida por el valor de $2E-4 \text{ s}^{-1}$, se sugiere poder realizar un mismo ensayo para poder corroborar la metodología empleada

4. CONCLUSIONES

- El efecto entre metales de transición mejora sus propiedades de valencia, ayudando a establecer un efecto cooperativo en estas mezclas bimetálicas con diferente relación molar de Mn-Fe, mejorando así las condiciones de reacción y sus propiedades frente a la degradación de cristal violeta en aguas.
- Al establecer el tipo de síntesis de sólidos y evaluación de estos por diferentes técnicas, se pudo observar que una buena definición de propiedades estructurales, oxido reductoras y velocidades catalíticas, encontrando como mejor relación Mn-Fe 1:1 preparados por el método de auto combustión.
- Dentro de las características que brinda el método de auto combustión, se pudieron definir: buena dispersión y la no lixiviación del solido con el objetivo de conseguir una fase activa que mejora los tiempos de degradación del colorante como lo es el CV (30 min).
- El establecer una relación molar de un metal de transición en este caso Mn-Fe, permite la intervención de sus hidrógenos con el flujo de aire que se emplea para la reacción, generando así una renovación cíclica de estos frente al proceso de oxidación del solido con el colorante.
- En la industria es necesario una factibilidad tanto económica como de tiempo, por ello es importante el método de síntesis del sólido, el cual se establece en tiempos muy cortos presentando propiedades de óxido-reducción adecuadas, mejorando su aplicación en diversos procesos.

5. RECOMENDACIONES

- Hacer uso de urea como combustible en la síntesis de los sólidos, con el fin de poder determinar si hay modificación en sus propiedades estructurales.
- Determinar si la reacción puede ser de pseudo-orden.
- Hacer un estudio frente a mas técnicas para evaluar los sólidos como lo son, sortometría, SEM, quimisorción, HPLC.

BIBLIOGRAFIA

A., Rodríguez Fernández-Alba. "Informe de Vigilancia Tecnológica: Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales". {En línea}. {}.

ASCENSIÓN, Sanz Tejedor. "<http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>". {En línea}. {}.

AU, William, PATHAK, S., COLLIE, Cheryl J. y HSU, T. C. Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. En: Mutation Research/Genetic Toxicology. 1978/11/01, 1978. vol. 58, no. 2, p. 269-276

BOGOTÁ, Producción Editorial Cámara de Comercio de. nidad de Asistencia Técnica Ambiental para la pequeña y mediana empresa – Acercar Industria Bogotá, D.C.: Departamento de Publicaciones 2004).

CARREON, Moises A. y GULIANTS, Vadim V. Synthesis of catalytic materials on multiple length scales: from mesoporous to macroporous bulk mixed metal oxides for selective oxidation of hydrocarbons. En: Catalysis Today. 2005/01/15/, 2005. vol. 99, no. 1, p. 137-142

CHEN, Weifan, LI, Fengsheng y YU, Jiyi. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders via ethylene glycol–nitrate process. En: Materials Letters. 2006/01/01/, 2006. vol. 60, no. 1, p. 57-62

CHEREMISINOFF, Nicholas P. Water treatment and waste recovery : advanced technology and applications. Englewood Cliffs, N.J. :: PTR Prentice Hall 1993).

CHINARRO, E., JURADO, J. R. y COLOMER, M. T. Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique. En: Journal of the European Ceramic Society. 2007/01/01/, 2007. vol. 27, no. 13, p. 3619-3623

CIVERA, Andrea, PAVESE, Matteo, SARACCO, Guido y SPECCHIA, Vito. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. En: Catalysis Today. 2003/08/15/, 2003. vol. 83, no. 1, p. 199-211

CORTAZAR MARTÍNEZ CLAUDIA CORONEL OLIVARES ADELFO ESCALANTE LOZADA, César González Ramírez. . CONTAMINACIÓN GENERADA POR COLORANTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL. Universidad Autonoma de Hidalgo, 2005.

CULTURA, Organización de las Naciones Unidas para la educación la Ciencia y la. "El agua en un mundo en constante cambio". {En línea}. {}.

DAZA, Carlos Enrique, MORENO, Sonia y MOLINA, Rafael. Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. En: Catalysis Communications. 2010/11/30/, 2010. vol. 12, no. 3, p. 173-179

DIL, Ebrahim Alipanahpour, GHAEDI, Mehrorang, GHAEDI, Abdolmohammad, ASFARAM, Arash, JAMSHIDI, Mahdi y PURKAIT, Mihir Kumar. Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: kinetics and equilibrium study. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2//, 2016. vol. 59, p. 210-220

EDUARDO, Segura Triana Luis. Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. Bogotá D.C.: Escuela Superior de Administración Pública (ESAP). Facultad de Pregrado, Programa En Ciencias Políticas y Administrativas, 2007.

FIERRO, J.L.G. Metal Oxides: Chemistry and Applications. CRC Press, 2005. (Taylor and Francis). 9780824723712.

GE, Lei, ZHOU, Wei, RAN, Ran, SHAO, Zongping y LIU, Shaomin. Facile autocombustion synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) perovskite via a modified complexing sol-gel process with NH₄NO₃ as combustion aid. En: Journal of Alloys and Compounds. 2008/02/14/, 2008. vol. 450, no. 1, p. 338-347

GUO, Xiaoming, MAO, Dongsan, LU, Guanzhong, WANG, Song y WU, Guisheng. Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. En: Journal of Catalysis. 2010/05/04/, 2010. vol. 271, no. 2, p. 178-185

GUPTA, A. K., PAL, Anjali y SAHOO, C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. En: Dyes and Pigments. //, 2006. vol. 69, no. 3, p. 224-232

HERNÁNDEZ, KATHERIN GISSELA ARCHILA. CATALIZADORES DE Ni y/o Fe PROMOVIDOS POR Ce OBTENIDOS A PARTIR DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA PARA LA DEGRADACIÓN (DECOLORACIÓN) DEL CRISTA VIOLETA EN SOLUCION Bogota: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química.

HUA, Li, MA, Hongrui y ZHANG, Lei. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/γ-Al₂O₃. En: Chemosphere. 1//, 2013. vol. 90, no. 2, p. 143-149

HWANG, Chyi-Ching, TSAI, Jih-Sheng, HUANG, Ting-Han, PENG, Cheng-Hsiung y CHEN, San-Yuan. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder—influence of

oxygen balance value. En: Journal of Solid State Chemistry. 2005/01/01/, 2005. vol. 178, no. 1, p. 382-389

INAYAT, Alexandra, KLUMPP, Michael y SCHWIEGER, Wilhelm. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. En: Applied Clay Science. 2011/03/01/, 2011. vol. 51, no. 4, p. 452-459

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Referencias bibliograficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613., Bogotá D.C.: El instituto. 2008. 33p. c.

_____. Documentacion, Presentacion de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigacion. NTC 1486. Bogota D.C.: El instituto, 2008. 30p 2008.

_____. Referencias documentales para fuentes de informacion electrónicas. NTC 4490. Bogotá: el instituto. 1998. 23p.

JING, Guolin, LUAN, Mingming y CHEN, Tingting. Progress of catalytic wet air oxidation technology. En: Arabian Journal of Chemistry. 11//, 2016. vol. 9, Supplement 2, p. S1208-S1213

KEBRIA, Mohammad Reza Shirzad, JAHANSHAHI, Mohsen y RAHIMPOUR, Ahmad. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. En: Desalination. 7/1/, 2015. vol. 367, p. 255-264

KUMAR, A., MUKASYAN, A. S. y WOLF, E. E. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming. En: Applied Catalysis A: General. 7/15/, 2011. vol. 401, no. 1–2, p. 20-28

LAZAR, Thomas. Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. Project MUSE, 2005. (3rd revised edition).

LEVEC, Janez y PINTAR, Albin. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. En: Catalysis Today. 6/30/, 2007. vol. 124, no. 3–4, p. 172-184

LIU, Yan y SUN, Dezhi. Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition. En: Applied Catalysis B: Environmental. 3/30/, 2007. vol. 72, no. 3–4, p. 205-211

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. "Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público como contaminación de agua". {En línea}. {}.

MINISTERIO DE AMBIENTE, Vivienda y Desarrollo Territorial. PLAN DE MANEJO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES, LINEAMIENTOS PARA TASA RETRIBUTIVA Y PLAN DE SANEAMIENTO Y MANEJO DE VERTIMIENTOS. En: Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental. 2004.

MIRASOL, Tomás Cordero Alcántara y José Rodríguez. Catalizadores para la protección del medio ambiente.: Universidad de Málaga. Departamento de Química, 2008.

MOSSINO, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. En: Ceramics International. 2004/01/01/, 2004. vol. 30, no. 3, p. 311-332

MUKASYAN, Alexander S., EPSTEIN, Paul y DINKA, Peter. Solution combustion synthesis of nanomaterials. En: Proceedings of the Combustion Institute. 1//, 2007. vol. 31, no. 2, p. 1789-1795

NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza y BANAN, Zohreh. Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A. En: Desalination. 1/4/, 2012. vol. 284, p. 157-166

OVEJERO, Gabriel, SOTELO, José Luis, RODRÍGUEZ, Araceli, VALLET, Ana y GARCÍA, Juan. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. En: Environmental Science and Pollution Research. 2011. vol. 18, no. 9, p. 1518

RAI, Puja, GAUTAM, Ravindra Kumar, BANERJEE, Sushmita, RAWAT, Vandani y CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 12//, 2015. vol. 3, no. 4, Part A, p. 2281-2291

RECURSOS HIDRICOS, agua potable y saneamiento. Informe Nacional sobre la gestión del agua en Colombia. 2000).

ROBAYO, Maria Haidy Castaño. Oxidos de Mn y Co sintetizados porAutocombustion para la oxidacion de COVs. Doctorado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2015.

ROMAN, Miguel Garcia. Tratamiento de aguas residuales industriales.: .Dpto ing química).

SÁNCHEZ, Ana Vallet. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS 2013.

SANTHOSH, Chella, VELMURUGAN, Venugopal, JACOB, George, JEONG, Soon Kwan, GRACE, Andrews Nirmala y BHATNAGAR, Amit. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. En: Chemical Engineering Journal. 12/15/, 2016. vol. 306, p. 1116-1137

SENTHILKUMAAR, S. y PORKODI, K. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions. En: Journal of Colloid and Interface Science. 8/1/, 2005. vol. 288, no. 1, p. 184-189

SINGH, Kunwar P., GUPTA, Shikha, SINGH, Arun K. y SINHA, Sarita. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. En: Journal of Hazardous Materials. 2/28/, 2011. vol. 186, no. 2-3, p. 1462-1473

SUAREZ, Luis R. Carballo. Introduccion a la catálisis heterogenea. Universidad Nacional de Colombia, 2002.

VALLET A., Ovejero G., García J. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Universidad Complutense De Madrid. Facultad De Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química, 2013.

VARMA, Arvind y LEBRAT, Jean-Pascal. Combustion synthesis of advanced materials. En: Chemical Engineering Science. 1992/06/08/, 1992. vol. 47, no. 9, p. 2179-2194

VIJAYALAKSHMIDEVI, S. R. y MUTHUKUMAR, Karuppan. Improved biodegradation of textile dye effluent by coculture. En: Ecotoxicology and Environmental Safety. 4//, 2015. vol. 114, p. 23-30

WU, Xiaodong, LIANG, Qing, WENG, Duan, FAN, Jun y RAN, Rui. Synthesis of CeO₂-MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition. En: Catalysis Today. 2007/08/30/, 2007. vol. 126, no. 3, p. 430-435

XANTHOPOULOU, Galina y VEKINIS, George. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis. En: Advances in Environmental Research. 2001/05/01/, 2001. vol. 5, no. 2, p. 117-128

YIN, Jingya, CAI, Jinjun, YIN, Cheng, GAO, Lingfei y ZHOU, Jicheng. Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO₂-CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 3//, 2016. vol. 4, no. 1, p. 958-964

ZANELLA, Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. En: www.mundonano.unam.mx. 2012. vol. 5

ZHU, Linlin, LU, Guanzhong, WANG, Yanqin, GUO, Yun y GUO, Yanglong. 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. 2010/08/01/, 2010. vol. 31, no. 8, p. 1006-1012

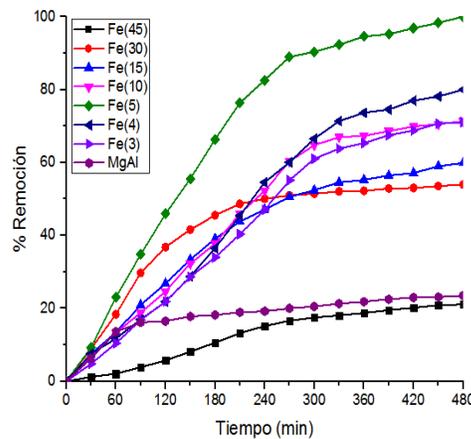
ANEXOS

ANEXO A

ACTIVIDAD CATALITICA

Como se menciona en el capítulo 2, uno de los parámetros frente a la importancia para la síntesis de sólidos es poder determinar las relaciones molares que se utilizan para la remoción de colorante CV, dichas relaciones se pueden evidenciar en la gráfica A.1. Como se varió la composición entre 3 y 45 mmol en la serie de catalizadores con Fe, y así como se ve reflejada en la tabla A.1 se pueden observar los porcentajes de remoción de cada uno de los catalizadores preparados, obteniendo como resultado que la relación molar mas eficiente para la degradación de colorante es 5mmol no solo frente a la degradación sino el tiempo transcurrido para llegar a esta, base fundamental al momento de poder determinar la relación para el proyecto a desarrollar.

Anexo A 1. Actividad catalítica: Efecto del metal de transición Fe.



Porcentaje remoción Fe de la actividad catalitica

| Solido | % de Remoción |
|---------|---------------|
| Fe (45) | 15 |
| Fe (30) | 50 |
| Fe (15) | 55 |
| Fe (10) | 65 |
| Fe (5) | 84 |
| Fe (4) | 71 |
| Fe (3) | 64 |
| MgAl | 23 |

Condiciones de reacción:

- Colorante: 50 ppm
- Flujo de Aire: 2mL/min
- Agitación: 200 – 300 rpm
- Solución: 200 mL