

**DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES  
MEDIANTE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE  
HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mn-Cu A  
CONDICIONES MODERADAS**

**PAULA FERNANDA RIAÑO HINCAPIÉ**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA  
FACULTAD DE INGENIERIAS  
PROGRAMA INGENIERIA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C  
2018**

**DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES  
MEDIANTE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE  
HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mn-Cu A  
CONDICIONES MODERADAS**

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de  
INGENIERA QUIMICA**

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

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

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

Orientador Ing. Sandra Liliana Mesa Espitia

---

Ing. Edgar Fernando Moreno Torres  
Jurado 1

---

Ing. Juan Camilo Cely Garzón  
Jurado 2

Bogotá D.C, Agosto 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

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

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

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento al director de este proyecto de grado, Dr Alejandro Pérez Flórez, por la dedicación y apoyo durante todo el desarrollo del mismo; por las ideas brindadas y el respeto a mis sugerencias, ya que siempre fueron llevadas con una correcta dirección y rigor que facilitaron su ejecución. Gracias por toda la confianza ofrecida desde el momento que llegue al grupo de investigación de la Pontificia Universidad Javeriana.

Asimismo, agradezco a mis compañeros de laboratorio por la colaboración y paciencia durante la ejecución de pruebas experimentales, especialmente a Katherin Archila, Wilson Javier Rojas y Lorena Lugo quienes siempre estuvieron dispuestas a brindar un apoyo.

Por su orientación, atención a mis consultas y correcciones mis más profundos agradecimientos a la Ing Sandra Liliana Mesa Espitia, Docente y orientadora de la Universidad de América. Gracias por la amabilidad y la revisión cuidadosa que ha realizado del documento y las valiosas sugerencias y guías.

Adicionalmente es fundamental el reconocimiento a aquellas personas que nos estiman, ya que son ellas quienes nos brindan la fuerza necesaria para crecer como personas y profesionales. Gracias a mis padres y hermano porque es la energía y la confianza que depositan en mí, la cual me ayudo a culminar este trabajo y pensar en futuras aspiraciones.

A todos, muchas gracias.

## CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	22
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 ESTADO ACTUAL DEL AGUA	23
1.1.2 Marco legal.	25
1.2 LOS COLORANTES COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS	28
1.2.1 El Cristal Violeta (CV) como contaminante modelo.	30
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	32
1.3.1 Métodos Convencionales.	33
1.3.2 Tratamientos avanzados: oxidación Por Vía Húmeda (WO).	35
1.3.3 Catalizadores Heterogéneos.	39
1.4 ÓXIDOS MIXTOS	44
1.4.1 Métodos de Obtención de los Catalizadores	44
1.5 CINÉTICA QUÍMICA	47
1.5.1 Velocidad de reacción	47
1.5.2 Ecuación de velocidad	48
1.5.3 Ecuación concentración-tiempo	50
1.6 DISEÑO PRELIMINAR DE UN REACTOR TIPO BATCH	50
1.6.1 Reactor por lotes.	50
1.6.1 Diseño de reactores Isotérmicos.	51
2.SÍNTESIS DE CATALIZADORES	53
2.1 TÉCNICA DE AUTO COMBUSTIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS	53
2.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN	54
3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	58
3.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	58
3.2 ANÁLISIS POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA TPR-H <sub>2</sub>	63
3.3 ADSORCIÓN- DESORCIÓN DE N <sub>2</sub>	67

3.4 ANÁLISIS QUÍMICO	70
4.ACTIVIDAD CATALITICA	74
4.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	74
4.1.1 Efecto de la dosis del catalizador.	75
4.1.2 Efecto de la relación molar Mn/Cu.	78
4.1.3 Efecto de la viabilidad del catalizador en el método de oxidación	79
4.1.4 Lixiviados después de la reacción.	80
4.2 EFECTO DE LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN	81
4.2.1 Carbono Orgánico Total (TOC).	81
4.2.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO).	83
4.3 EFECTO DE ADSORCIÓN Y EFECTO OXIDATIVO EN UN CATALIZADOR	86
4.3.1 Seguimiento del carbono inorgánico (IC).	86
4.4 RUTA DE DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA	88
4.4.1 Efecto del fenómeno de oxidación en la separación e identificación de intermediarios.	89
5.VELOCIDAD DE REACCIÓN Y DISEÑO PRELIMINAR DE UN REACTOR BATCH	93
5.1 ORDEN DE REACCIÓN.	93
5.2 REACTOR BATCH.	98
5.3 EVIDENCIA DEL PROCESO CWPO CON Mn-Cu (1:2) EN AGUAS REALES	102
5.3.1 Ensayo preliminar con aguas del laboratorio de microbiología.	102
6.CONCLUSIONES	104
7. RECOMENDACIONES	107
BIBLIOGRAFÍA	108
ANEXOS	113



## LISTA DE TABLAS

	pág
<b>Tabla 1.</b> Propiedades principales del cristal violeta (CV)	31
<b>Tabla 2.</b> Algunos catalizadores heterogéneos que emplean CuO como fase activa, evidenciando condiciones de Presión y Temperatura .	42
<b>Tabla 3.</b> Relaciones estequiométricas para la preparación de los catalizadores	55
<b>Tabla 4.</b> Tamaño de partícula de los sólidos	63
<b>Tabla 5.</b> Rangos de temperatura para el Mn	66
<b>Tabla 6.</b> Temperatura máxima de reducción para los catalizadores.	67
<b>Tabla 7.</b> Área superficial de BET	70
<b>Tabla 8.</b> Análisis químico de los sólidos preparados.	73
<b>Tabla 9.</b> Condiciones especificadas de operación	75
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje de TOC a los 150 minutos	83
<b>Tabla 11.</b> Porcentaje de DQO después de la degradación.	85
<b>Tabla 12.</b> Subproductos de la oxidación catalítica con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	90
<b>Tabla 13.</b> Constantes y coeficientes de correlación para cada catalizador sintetizado, con orden de reacción uno	97

## LISTA DE GRÁFICAS

	pág
<b>Gráfica 1.</b> Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de Mn-Cu	60
<b>Gráfica 2.</b> Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR)	65
<b>Gráfica 3.</b> Isotermas de adsorción/desorción N <sub>2</sub>	70
<b>Gráfica 4.</b> Efecto de la masa del catalizador.	77
<b>Gráfica 5.</b> Porcentaje de remoción del cristal violeta (CV), con las 5 concentraciones molares empleadas.	79
<b>Gráfica 6.</b> Porcentaje de remoción del cristal violeta (CV) variando algunas condiciones de operación.	80
<b>Gráfica 7.</b> Porcentaje (%) de degradación TOC.	83
<b>Gráfica 8.</b> Porcentaje % DQO después de la degradación	86
<b>Gráfica 9.</b> Seguimiento del Carbono Inorganico Total.	87
<b>Gráfica 10.</b> Espectros UV-vis en la degradacion del cristal violeta (CV), mediante el empleo de un espectofotometro Cary 100 Conc.	89
<b>Gráfica 11.</b> Orden de reacción cero.	94
<b>Gráfica 12.</b> Reacción orden uno.	95
<b>Gráfica 13.</b> Orden de reacción dos.	95
<b>Gráfica 14.</b> Representación de primer orden de reacción con los 5 catalizadores planteados.	97
<b>Gráfica 15.</b> Isoterma de Freundlich	117
<b>Gráfica 16.</b> Isoterma de Freundlich linealizada	117

## LISTA DE CUADROS

	pág
<b>Cuadro 1.</b> Marco legal vigente para el control de efluentes	26
<b>Cuadro 2.</b> Clasificación de los principales colorantes según su grupo Cromóforo.	29
<b>Cuadro 3.</b> Condiciones y parámetros de operación en los diferentes procesos avanzados de oxidación.	35

## LISTA DE IMÁGENES

	pág
<b>Imagen 1.</b> Contaminación por colorante	25
<b>Imagen 2.</b> Colorantes sintéticos en polvo. Colorantes sintéticos en polvo.	29
<b>Imagen 3.</b> Estructura del cristal violeta (CV)	31
<b>Imagen 4.</b> Oxidación catalítica con peróxido de hidrogeno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y aire.	38
<b>Imagen 5.</b> Síntesis por Autocombustión	46
<b>Imagen 6.</b> Sólidos en diferentes etapas y resultado final.	56
<b>Imagen 7.</b> Procedimiento para la obtención de catalizadores mediante la técnica de Autocombustión.	57
<b>Imagen 8.</b> Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD	59
<b>Imagen 9.</b> Equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME.	64
<b>Imagen 10.</b> Equipo ASAP 2020 Micromeritics	68
<b>Imagen 11.</b> Equipo Milestone Ethos Plus.	71
<b>Imagen 12.</b> Espectrómetro De Absorción Atómica De Agilent 280 Fs	72
<b>Imagen 13.</b> Diseño montaje evaluación catalítica.	74
<b>Imagen 14.</b> Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.	77
<b>Imagen 15.</b> Analizador Modelo TOC-L CPH	82
<b>Imagen 16.</b> HANNA HI839800	85
<b>Imagen 17.</b> Fotómetro HI83099	85
<b>Imagen 18.</b> Equipo AGILENT 5975B VL MSD	90
<b>Imagen 19.</b> Cromatograma GC-MS / EI obtenido para una solución de CV después 80 minutos de oxidación tipo Fenton.	92
<b>Imagen 20.</b> Diseño del reactor Batch planteado. A) Vista Lateral, B) Vista Frontal y C) Vista posterior.	102
<b>Imagen 21.</b> Agua de microbiología tratada con el catalizador Mn-Cu (1:2) por el método CWPO	103

## LISTA DE ECUACIONES

	pág
<b>Ecuación 1.</b> Velocidad de reacción	48
<b>Ecuación 2.</b> Ecuación de reacción	49
<b>Ecuación 3.</b> Energía de activación	49
<b>Ecuación 4.</b> Concentración con respecto al tiempo	50
<b>Ecuación 5.</b> Balance para un reactor discontinuo	52
<b>Ecuación 6.</b> Ecuación de concentración del (CV) con respecto al tiempo en un reactor Batch	52
<b>Ecuación 7.</b> Ecuación de diseño de un reactor por lotes en términos de conversión	52
<b>Ecuación 8.</b> Ecuación de Scherre	59
<b>Ecuación 9.</b> Porcentaje de remoción a partir de las absorbancias	77
<b>Ecuación 10.</b> Ecuación de reacción para el contaminante (CV)	94
<b>Ecuación 11.</b> Ecuación para determinar reacción de primer orden	95
<b>Ecuación 12.</b> Ecuación para determinar reacción de segundo orden	95
<b>Ecuación 13.</b> Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico	96
<b>Ecuación 14.</b> Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico en términos de conversión.	99
<b>Ecuación 15.</b> Ecuación de diseño de un reactor por lotes en términos de conversión para el CV.	99
<b>Ecuación 16.</b> Ecuación para determinar las dimensiones de un reactor cilindrico tipo Batch	100
<b>Ecuación 17.</b> Ecuación para determinar el tiempo de reacción para un volumen constante	101
<b>Ecuación 18.</b> Ecuación isortema de Freundlich	116
<b>Ecuación 19 .</b> Ecuación isortema de Freundlich linealizada	116

## LISTA DE ANEXOS

	pág
<b>Anexo A.</b> Relaciones molares de la fase activa	114
<b>Anexo B.</b> Temperatura de calcinación	115
<b>Anexo C.</b> Isotermas de adsorción de Freundlich	116
<b>Anexo D.</b> Ficha de seguridad de las sustancias químicas	118
<b>Anexo E.</b> Fichas técnicas de los equipos	125

## GLOSARIO

**ADSORCIÓN:** es un concepto que se utiliza en el terreno de la física con referencia al proceso y el resultado de adsorber.

**AGUAS RESIDUALES:** son aquel tipo de agua que se haya contaminada con elementos tóxicos tales como materia fecal y orina de seres humanos, e incluso de animales, considerándose también como el producto sobrante de las actividades cotidianas de subsistencia humana. Tales aguas contaminadas, no solo poseen presencia de agentes contaminantes orgánicos sino también disponen de otras sustancias residuales provenientes del ámbito doméstico, industrial, agua de lluvia, y la típica infiltración de agua en el terreno, las cuales resultan nocivas para los seres vivos.

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

**CATALIZADORES HETEROGÉNEOS:** son aquellos que actúan en una fase de manera distinta que los reactivos o reactantes en química, donde toda sustancia ejerce una interacción con otra en una reacción química que da lugar a otras sustancias de propiedades, características y distribución diferente, nombrados productos de reacción o absolutamente productos.

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

**COLORANTES:** los colorantes, también conocidos como anilinas, son sustancias con color, las cuales presentan la característica de ser solubles en agua o disolventes orgánicos y tener grupos reactivos capaces de fijarse a los diversos sustratos, a los cuales se unen de una cierta forma química, comunicándoles color.

**CRISTAL VIOLETA:** el violeta de metilo, comúnmente denominado cristal violeta o violeta de genciana, es el nombre dado a un grupo de compuestos químicos empleados como indicadores de pH y colorantes.

**CROMATOGRAMA:** diagrama donde se representan los resultados de la separación de una mezcla mediante técnicas cromatográficas. En el eje de las ordenadas se representa el valor medido de alguna propiedad física a partir de la cual se ha detectado la presencia de una sustancia, o bien una unidad relativa que la cuantifica (igualmente basada en la medición de alguna propiedad), mientras que en el de las abscisas el tiempo.

**MINERALIZACIÓN:** es la transformación de la materia orgánica del suelo a través de un proceso que conduce a la formación de sales minerales, en las que los elementos fertilizantes son asimilables para las plantas.

**ÓXIDOS MIXTOS:** son óxidos que parecen estar formados por la suma de los dos óxidos normales de un mismo metal, constituyen un caso especial que solo se da con algunos metales, a saber: Fe, Co, Ni, Cr, Mn, y Pb.

**PROCESO CATALÍTICO:** es aquel donde en una reacción interviene un reactivo o más, en el cual se cuenta con la presencia de un catalizador, dicho catalizador acelera o disminuye la velocidad de reacción. Con lo cual se disminuye el tiempo para obtener los productos deseados.

**REACCIÓN EXOTÉRMICA:** es aquella reacción donde se libera calor, esto significa que la energía de las moléculas de los productos (EP) es menor que la energía de las moléculas de los reaccionantes (ER). En las reacciones químicas exotérmicas se desprende calor, el DH es negativo y significa que la energía de los productos es menor que la energía de los reactivos, por ejemplo, en las reacciones de combustión.

**REACCION DE FENTON:** es la que se produce al catalizar el peróxido de hidrógeno con metales de transición, generalmente hierro, dando como resultado la generación de radicales altamente reactivos del hidroxilo (OH).

**REACTOR BATCH:** es un reactor donde no existe flujo de entrada ni de salida, es simplemente un reactor con un agitador que homogeneiza la mezcla.

**RELACIÓN MOLAR:** es una relación entre la cantidad de moles de dos especies cualesquiera que intervengan en una reacción química.

**DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO:** determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Se expresa en mg/L O<sub>2</sub>.

**PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA:** procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO) el cual posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica, permitiendo realizar transformaciones en contaminantes tóxicos, mediante una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes.

**LEY DE LAMBERT BEER:** es una relación empírica que establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra



## RESUMEN

La industrialización ha generado el desarrollo de nuevas tecnologías de producción en conjunto con políticas de control respecto a los vertimientos de residuos y subproductos emanados en cada una de las etapas teniendo en cuenta la protección del medio ambiente; es así como se busca la remoción de sustancias altamente tóxicas como lo son los colorantes sintéticos generados en los efluentes de diferentes industrias a partir de técnicas novedosas, eficientes y rentables a escala industrial.

Los catalizadores de óxidos mixtos Mn y/o Cu en diferentes relaciones molares fueron preparados a partir del método de auto combustión y caracterizados por las técnicas DRX, TPR-H<sub>2</sub>, isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y absorbancia atómica. Los sólidos son evaluados en la degradación del cristal violeta (CV) mediante la oxidación catalítica en fase húmeda con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en condiciones moderadas de reacción: temperatura a 25°C, presión ambiente, flujo de aire de 2 mL/min y 0,1M 2ml/h de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mostrando una alta actividad y selectividad. Los resultados experimentales evidenciaron degradaciones del 100% del CV, conversión del carbono orgánico total (TOC) del 74%, eliminación del DQO del 71%, en tiempos aproximados de 90 minutos de reacción. Adicionalmente, se hace un seguimiento de la selectividad por CG-MS encontrando que hay una mineralización casi completa en poco tiempo de reacción, generando productos intermediarios de ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas que no causan riesgo severo al medio ambiente. El catalizador MnCu con relaciones molares de 1:2 resulto ser el catalizador más promisor evidenciando un efecto cooperativo entre los dos metales y la importancia de las propiedades redox para la eliminación del colorante CV en aguas residuales.

**Palabras clave:** catalizadores, colorantes, oxidación catalítica, autocombustion, actividad y selectividad

## INTRODUCCIÓN

La industria se ha caracterizado por el consumo de grandes cantidades de agua para el desarrollo de los procesos de producción, generado notables problemas ambientales principalmente por su disposición final; en donde los efluentes obtenidos en etapas finales o intermedias contiene grandes cantidades de contaminantes que deben ser eliminados. El tratamiento de aguas residuales recalcitrantes y tóxicas ha sido estudiado debido a su peligrosidad mediante el empleo de diversos métodos con el fin de obtener eficiencia y rentabilidad a nivel industrial<sup>1</sup>. Dentro de las aguas residuales emanadas de industrias textil, cuero, plásticas y farmacéuticas se encuentran sustancias disueltas que generan aumento en la demanda química de oxígeno (DQO) debido a materia química orgánica no biodegradable. Los colorantes sintéticos como el cristal violeta empleado con frecuencia en procesos de tinción, tinción histológica, agente dermatológico, y medicina forense, ha sido catalogado como un colorante catiónico altamente tóxico incluso a concentraciones muy bajas, susceptible a sufrir reacciones de oxidación e hidrólisis en donde se producen metabolitos tóxicos en aguas, que generan efectos adversos tanto en los animales como en la salud humana.<sup>23</sup>

Conforme a los múltiples efectos adversos del CV como agente cancerígeno y mutagénico, se han presentado diversos métodos fisicoquímicos para la remoción en aguas residuales, encontrando técnicas como la adsorción, biorremediación, fotólisis, fotocatalisis entre otros. Teniendo en cuenta que muchos de estos presentan limitaciones como el alto costo por la manipulación de condiciones como la presión y la temperatura, procesos de separaciones en etapas posteriores como consecuencia de subproductos generados y baja eficiencia<sup>4</sup>. Conllevando al estudio y surgimiento de nuevas técnicas como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales prometen ser una alternativa promisoriosa, mostrando gran acogida por los altos rendimientos obtenidos; dentro de estos se resalta la oxidación con peróxido de hidrógeno (CWPO) haciendo uso de catalizadores heterogéneos por su

---

<sup>1</sup> Yin, J., et al., *Degradation performance of crystal violet over CuO @AC and CeO<sub>2</sub>-CuO @AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(1): p. 958-964.

<sup>2</sup> Singh, K.P., et al., *Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2): p. 1462-1473.

<sup>3</sup> Rezaei, S., et al., *Efficient decolorization and detoxification of reactive orange 7 using laccase isolated from *Paraconiothyrium variabile*, kinetics and energetics*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. **56**: p. 113-121.

<sup>4</sup> Santos-Juanes, L., et al., *Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(3): p. 316-323.

bajo costo y fácil manipulación<sup>5</sup>. El eje fundamental del proceso es la reacción de Fenton en la que se utilizan como reactivos el peróxido de hidrógeno y sales de Fe<sup>+2</sup> principalmente, para la formación de radical hidroxilo (HO•), los cuales se generan por la ruptura homolítica del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno, siendo el intermediario activo que permite facilitar la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja donde el ataque sobre los sustratos orgánicos ocurre muy rápidamente, principalmente sobre enlaces C-H, llevando a la formación de radicales orgánicos R•<sup>6 7</sup>. Igualmente, la presencia simultánea de oxígeno con el peróxido de hidrógeno en la reacción tiene un efecto sinérgico, que se evidencia por su contribución a incrementar la velocidad de propagación ofreciendo rutas alternativas para la formación de peroxo-radicales orgánicos, cuyo mecanismo había sido propuesto previamente por Debellefontaine *et al*<sup>8</sup>. En definitiva, bajo condiciones apropiadas, los sustratos orgánicos que se encuentren presentes en el medio de la reacción Fenton resultan total o parcialmente mineralizados hasta CO<sub>2</sub> y agua. En términos de la ecuación de reacción se plantea: RH (sustratos orgánicos) + (HO•) permite la obtención de Intermediarios CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. El comportamiento de la reacción de Fenton es muy susceptible a los valores de pH. Según algunos autores<sup>9</sup>, la máxima velocidad de eliminación de esta reacción se obtiene en un intervalo de valores de pH entre 2,5 y 3,5, lo cual coincide con el intervalo en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima<sup>10</sup>. Por lo cual se han realizado estudios que permitan obtener una ampliación del rango de pH mediante la implementación de metales como el Cu<sup>11</sup>. Presentando una ventaja en el

---

<sup>5</sup> Inchaurredo, N.S., et al., *Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2012. **198-199**: p. 426-434.

<sup>6</sup> Carrillo, A.M. and J.G. Carriazo, *Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **164**: p. 443-452.

<sup>7</sup> Deganello, F., G. Marci, and G. Deganello, *Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(3): p. 439-450.

<sup>8</sup> Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Mn–Co–Al–Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **370**: p. 167-174

<sup>9</sup> Ovejero, G., et al., *Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination*. Chemosphere, 2013. **90**(4): p. 1379-1386.

<sup>10</sup> Chen, C.-C., et al., *Degradation of crystal violet by an FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **196**: p. 420-425.

<sup>11</sup> Lousada, C.M., et al., *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **379**: p. 178-184.

tratamiento de aguas residuales cuyo pH oscila alrededor de 6 a 9 caracterizándose por ser en medio alcalino.

Para la obtención de las sales en el proceso con peróxido de hidrogeno se han empleado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos buscando mejorar las condiciones de presión, temperatura y tiempo de residencia. Sin embargo, un proceso de oxidación que pueda emplear un catalizador sólido facilita notablemente el proceso de contaminación<sup>12</sup>. En la mayoría de los casos, los catalizadores heterogéneos son sólidos en donde las reacciones ocurren en la superficie, mientras que los reactivos son gases o líquidos. La superficie total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción y el tamaño de las partículas del catalizador, presentándose la fase activa generalmente como un metal soportado, un óxido o una mezcla de óxidos.

El desarrollo de óxidos mixtos muestra grandes ventajas debido a las propiedades **texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas** conferidas dentro de la estructura cristalina que los caracteriza con altas áreas superficiales, buena estabilidad y actividad<sup>13</sup>. Su preparación se realiza a partir de numerosos métodos como la síntesis hidrotérmica, la coprecipitación, sol-gel, auto-combustión, micro emulsión e impregnación en la cuales se busca estructuras moleculares más eficientes para los mecanismos de oxidación involucrados<sup>14</sup>.

En comparación con los otros métodos mencionados los más empleados son la coprecipitación y la auto combustión, debido a los cortos tiempos de síntesis. Sin embargo, por ser un método novedoso el cual no tiene la necesidad de intermediarios, presenta bajos costos de producción, es sencillo y versátil de implementar se lleva a cabo la autocombustión, buscando aumentar el área superficial, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos resultando útil para la reacción catalítica<sup>15,16</sup>. Este método utiliza normalmente los nitratos de metales como oxidantes y un compuesto orgánico (glicina, ácido cítrico, urea, glicol

---

<sup>12</sup> Carrillo, A.M. and J.G. Carriazo, *Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **164**: p. 443-452.

<sup>13</sup> Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **370**: p. 167-174

<sup>14</sup> Barrault, J., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Corma, et al., Editors. 2000, Elsevier. p. 749-754.

<sup>15</sup>Huang, L., et al., *Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 1272-1279.

<sup>16</sup> Cesar, M.A. *Quimisorción Universidad de Juarez*. 2011.

de etileno, y otros) como combustible <sup>17</sup>. Los sólidos obtenidos tienen un rango amplio de tamaños de partícula, cristalinidad y alta pureza<sup>18</sup>. En consecuencia a ello se realizan óxidos mixtos de Mn y/o Cu para evaluar un efecto cooperativo dentro de los metales de transición durante la degradación del cristal violeta con peróxido de hidrogeno y de esta manera identificar la ampliación del rango de pH normalmente empleado en reacciones tipo Fenton, en donde se vea favorecido a las características de aguas residuales emanadas de industrias cuyas propiedades despues de la caracterizacion presenta un pH con rango de (7 a 9) es decir pH alcalino, haciendose innecesario etapas de adecuaciones previas y control del mism. Mostrando una rápida degradación del componente orgánico a productos amigables con el medio ambiente a condiciones moderadas de temperatura, presión, flujo de peróxido de hidrogeno y corriente de aire, en donde se observa una viabilidad a nivel industrial. Siendo necesaria la caracterización de los sólidos mediante diversas técnicas y la correlación con la evaluación a partir de la reacción catalítica en la degradación del cristal violeta, así como el mecanismo y la ruta de degradación a subproductos que faciliten una comprensión, manipulación y desarrollo tecnológico.

---

<sup>17</sup> Baldi, M., et al., *Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn3O4*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16**(1): p. 43-51.

<sup>18</sup> Deganello, F., G. Marci, and G. Deganello, *Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(3): p. 439-450.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la degradación de cristal violeta en aguas residuales mediante la técnica de oxidación catalítica de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas (presión atmosférica y temperatura ambiente).

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar óxidos mixtos de Mn-Cu mediante la técnica de autocombustión para la degradación del cristal violeta
- Evaluar las características fisicoquímicas de los óxidos mixtos de Mn y Cu sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización
- Seleccionar el catalizador con la mejor actividad catalítica empleando el proceso CWPO en la degradación del cristal violeta correlacionado con sus propiedades fisicoquímicas
- Determinar el orden y constante de reacción para la degradación de Cristal Violeta teniendo en cuenta el catalizador con la mejor actividad.

## 1. MARCO TEÓRICO

El vertimiento de aguas emanadas de procesos industriales ha sido objeto de estudio de manera reciente debido al impacto ambiental que ocasiona no solo a nivel del ecosistema sino también en la salud del ser humano generado por compuestos disueltos con alto grado de toxicidad, a concentraciones muy bajas, que buscan ser eliminados de forma eficiente. Por ello es importante realizar una búsqueda bibliográfica en donde sea posible entender de manera clara y concisa la magnitud del problema, la clase de agua a tratar, los compuestos sintéticos empleados y su estructura, la peligrosidad que puede ocasionar a corto y largo plazo, y las características específicas de los colorantes como material no biodegradable ya que de ello dependerá el método de degradación y las condiciones de operación. Dentro de las familias de colorantes se presentan los triarimetánicos como uno de los más empleados y con mayores contraindicaciones y efectos adversos para la salud y el medio ambiente, resaltando el cristal violeta (CV), motivo por el cual fue escogido como molécula modelo, por ser un colorante ampliamente empleado en procesos de tinción y en cuya estructura presenta un grupo trifenilmetano compleja de degradar y altamente nocivos y tóxico. Así como los diversos tratamientos que han sido estudiados para su remediación.

De esta manera se hace pertinente la consulta tanto de antecedentes como material bibliográfico, el cual servirá como base y referencia para el desarrollo del proyecto en curso en donde se busca a partir de técnicas que han sido de gran interés recientemente, complementar o estudiar alternativas para promover el avance y observar la factibilidad que resulta durante el proceso de degradación con características específicas respecto a la técnica y condiciones de operación que se emplean de forma regular.

### 1.1 ESTADO ACTUAL DEL AGUA

*“La necesidad apremiante de hacer frente a la progresión geométrica de la demanda de agua dulce en América Latina y el Caribe se ha complicado en forma terrible debido a que los recursos se deterioran a una velocidad cada vez mayor”<sup>19</sup>*

Durante mucho tiempo el agua fue considerada como un recurso inagotable e inalterable por su renovación cíclica mediante procesos de evaporación y precipitación, motivo por el cual empezó a ser vertida a mares y ríos sin ninguna clase de regulación o control una vez empleada en algún proceso conllevando a un deterioro importante y significativo en su calidad <sup>1</sup>. La utilización del agua para cualquier uso produce ciertas modificaciones en su calidad inicial observándose

---

<sup>19</sup>Sommer, D.M. *Agua: Despilfarro, escasez y contaminación!*  
[www.ecoport.net/temas-especiales/agua/agua\\_despilfarro\\_escasez\\_y\\_contaminacion.2002](http://www.ecoport.net/temas-especiales/agua/agua_despilfarro_escasez_y_contaminacion.2002)

cambios no solo a nivel visual sino con respecto a la disponibilidad de agua dulce en comparación con reportes de décadas anteriores, surgiendo de esta manera el término de “contaminación hídrica” en consecuencia a vertimientos, derrames, desechos y depósitos directos e indirectos de toda clase de materiales y todo desecho susceptible de generar un incremento de la degradación de las aguas, alterando sus características físicas, químicas o bacteriológicas <sup>20</sup>.

Actualmente, se ha hecho relevante la importancia de preservar este recurso, ya que se caracteriza por ser un recurso finito vital para el ser humano y esencial para el desarrollo económico y social de un país por el uso como materia prima para la mayoría de procesos tanto industriales, agrícolas como domésticos.

A nivel general en América Latina y el Caribe se presentó un aumento en el consumo de agua entre los años 1990 y 2000 en un 45%, de 150 a 216 kilómetros cúbicos por año<sup>21</sup>; y teniendo en cuenta que la industria textil es una de las industrias más importantes en el país y con mayor consumo de agua se estima que, en 2025, el consumo de agua destinada a su uso podría alcanzar los 1.170 km<sup>3</sup>/año, cifra que en 1995 era tan solo de 752 km<sup>3</sup>/año <sup>22</sup>.

Un dato suministrado por la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá como principal fuente de abastecimiento de agua para industrias, estableció un promedio de consumo mensual de agua alrededor de 5.285 m<sup>3</sup>/mes (Información obtenida de la Secretaría Distrital de Ambiente para la industria textil y tintorería), cantidad que es vertida posteriormente con modificaciones en su calidad inicial, provocando que en ocasiones sus características generen efectos dañinos debido a las cargadas de contaminantes tóxicos y peligrosos <sup>23</sup>.

---

<sup>20</sup> Decreto 475 Art. 1, *Definiciones por el cual se expiden normas técnicas de calidad del agua potable*, 1998

<sup>21</sup> Vallet A., Ovejero G., García J.; “Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales”; Tesis Doctoral; Universidad Complutense De Madrid; Facultad De Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química; Madrid, 2013

<sup>22</sup> Ministerio de Ecología Recursos Naturales Renovables y Turismo (Misiones-Argentina). *Educación Ambiental. Pequeño Diccionario Ambiental* [www.misiones.gov.ar/ecologia/Todo/EducacionAmbiental/diccionarioambiental.htm](http://www.misiones.gov.ar/ecologia/Todo/EducacionAmbiental/diccionarioambiental.htm)

<sup>23</sup> EmpresadeAcueductoyAlcantarilladodeBogota. Boletin sobre el consumo de Agua Potable y Uso Residual <http://www.sdp.gov.co/portal/page/portal/PortalSDP/InformacionTomaDecisiones/Estadisticas/Bogot%E1%20Ciudad%20de%20Estad%EDsticas/2012/DICE123-BoletinConsProdAguasUsoRes-2012.pdf>. 2012.



Dichos factores hacen que las aguas residuales demanden un tratamiento previo antes de su vertimiento o reutilización en donde cumpla con parámetros límites de los índices convencionales de contaminación como la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y específicos como metales pesados, moléculas orgánicas no biodegradables, entre otros, que merecen atención y solución eficiente.

**Imagen 1.** Contaminación por colorante



Fuente: Investigación Básica y Aplicada sobre el Parámetro Color en los Vertimientos de Aguas Residuales Generados en el Sector Industrial y de Servicios, Ubicado en la Jurisdicción del Área Metropolitana del Valle de Aburrá. Universidad Pontificia Bolivariana (10 Junio 2015)

**1.1.2 Marco legal.** La mayoría de actividades humanas que emplean agua producen aguas residuales; a medida que aumenta la demanda total también aumenta la cantidad de aguas residuales producidas y las cargas de contaminantes de las mismas de forma continua.

Frente a la creciente demanda, las aguas residuales están cobrando importancia, en donde son abordadas no solo como un problema desde el punto de vista social y ambiental, sino una alternativa de estudio y desarrollo que compromete esfuerzos dirigidos a alcanzar objetivos para el Desarrollo Sostenible, estipulando normas para su regulación, disposición y control que garanticen su preservación; por la cual a nivel mundial se implementó “LA DIRECTIVA MARCO DEL AGUA”<sup>24</sup> establecida por el parlamento y el Consejo Europeo el 23 de octubre de 2000, cuyo propósito es la conservación del agua como factor clave para el ecosistema. Los objetivos específicos: la reducción de la contaminación por efluentes, la protección y mejora del medio acuático, a partir del suministro suficiente y regulado de agua superficial y la promoción de los usos sostenibles del agua.<sup>25</sup>

---

<sup>24</sup> Segura Triana Luis Eduardo; “Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia”; Escuela Superior de Administración Pública (ESAP); Facultad de Pregrado; Programa En Ciencias Políticas y Administrativas; Bogotá D.C.; 2007

<sup>25</sup> Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental; PLAN DE MANEJO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES; LINEAMIENTOS PARA TASA RETRIBUTIVA Y PLAN DE SANEAMIENTO Y MANEJO DE VERTIMIENTOS; Versión 2; 2004

Sin embargo, se evidencia una división: en donde países desarrollados como EEUU, mediante entidades como la WOTUS (Waters of the United States) implementada en 1986-1988, rigen políticas cuyo principio es mantener libres de contaminación los cursos de agua, “promover el crecimiento económico” y “minimizar la ambigüedad jurídica”, tratando aproximadamente el 70% de las aguas residuales urbanas e industriales que generan el sector productivo. En comparación con países de rentas medio-altas dicha proporción se reduce al 38%, en los países de rentas medio-bajas al 28% y en países subdesarrollados, solo el 8% recibe algún tipo de tratamiento; cifras que argumentan las estimaciones frecuentemente citadas en las que se declara que, a nivel mundial, más del 80% del total de las aguas residuales se vierten sin control o tratamiento. En Colombia, los avances en el saneamiento hídrico (recolección, transporte y tratamiento de los residuos), presentan atrasos significativos; ya que solo se tratan un 12% de las aguas residuales que se generan reciben un tratamiento apropiado; no obstante, se presentan normas que permiten el control y vigilancia de aguas antes de su vertimiento y la implementación que ha surgido de control por parte de entidades como el ministerio del medio ambiente<sup>26 27 28 29</sup>.

**Cuadro 1.** Marco legal vigente para el control de efluentes.

<b>Texto vigente</b>	<b>Contenido</b>
Ley 142 de 1994	Se establece el régimen de los servicios públicos domiciliarios y se dictan otras disposiciones. Teniendo en cuenta la prestación de servicios, régimen y contratos de la empresa

<sup>26</sup> SeguraTrianaLuisEduardo, *Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. Escuela Superior de Administración Pública (ESAP); Facultad de Pregrado; Programa En Ciencias Políticas y Administrativas;* 2007.

<sup>27</sup> MinisteriodeAmbiente, V., *Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental; plan de manejo de aguas residuales municipales; lineamientos para tasa retributiva y plan de saneamiento y manejo de vertimientos.* Versión 2; 2004.

<sup>28</sup> MinisteriodeAmbienteyDesarrollosostenible. *Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales.* [www.lasalle.edu.co/wps/wcm/connect/7bf35b9e-b9ac-45b3-a280-c7dec8b1499d/Resolucion+631-2015.pdf?MOD=AJPERES](http://www.lasalle.edu.co/wps/wcm/connect/7bf35b9e-b9ac-45b3-a280-c7dec8b1499d/Resolucion+631-2015.pdf?MOD=AJPERES).

<sup>29</sup> OrganizacionDeLasNacionesUnidasParaLaEducacionLaCienciaYLaCultura. "Las Aguas residuales. El recurso Desaprovechado". [unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552s.pdf](http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552s.pdf) 2017.

Cuadro 1. (Continuación).

Texto vigente	Contenido
<i>Ley 373 de 1997</i>	Destaca el uso eficiente y el ahorro del agua, en donde se busca el desarrollo sostenible que conduzca al crecimiento económico, elevación de la calidad de vida y el bienestar social sin agotar la base de recursos renovables. Regula la medición de consumo en los sectores comerciales, domésticos e industriales. La implementación de saneamiento de aguas, reducción de pérdidas
<i>Decreto 2811 de 1974</i>	Previene o soluciona los problemas ambientales y regula la utilización de recursos naturales renovables, estableciendo el código de recursos naturales donde se otorgan concesiones de aguas y disposiciones según características, señalando el tipo de almacenamiento o tratamiento una vez empleada dentro de algún proceso y aplicando sanciones respectivas si presenta un no cumplimiento
<i>Resolución 631 del 2015, expedida por el Ministerio de Vivienda y Desarrollo Sostenible.</i>	Establece parámetros y valores máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y sistemas de alcantarillado según actividades industriales, comerciales o de servicio. En dicha resolución se observan algunos parámetros fisicoquímicos permisibles de aguas en la fabricación de productos textiles, en donde se encuentra DQO, DBO entre otros, importantes a tener en cuenta en el tratamiento de colorante

Fuente: elaboración propia.

Dentro del listado de normas vigentes encontramos la **Resolución 631 del 2015, expedida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible**, una de las más importantes que se debe tener en cuenta durante procesos de caracterización de efluentes de aguas industriales, comerciales o de servicio después del proceso de uso y tratamiento posterior, ya que permite asegurar que los parámetros estudiados y las propiedades tratadas se encuentre dentro de los límites permitidos, tomando como referencia la eficiencia o mejora de procesos de planeación y desarrollo <sup>30 31</sup>  
<sup>32</sup>.

## 1.1 LOS COLORANTES COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS

Los tintes de industrias de impresión, textiles y otras actividades comerciales han sido un foco de remediación ambiental debido a la capacidad de generar efluentes coloreados nocivos para el medio ambiente. Los desechos que contienen colorantes se han considerado como una fuente importante de contaminación del agua por ser altamente tóxico; además, de cancerígenos y difíciles de degradar<sup>33</sup>.

Dentro de la definición general se encuentra que los colorantes son compuestos orgánicos que confieren un color permanente que al aplicarlos en disoluciones o emulsiones sobre un sustrato con cierta afinidad para absorberlo siendo solubles en el medio que se aplican o productos finales; en donde su producción aproximada se encuentra alrededor de 90 millones de kg a nivel mundial <sup>34 35</sup>.

En cuanto a las características el color particular del compuesto orgánico es función de su estructura, siendo consecuencia de la acción conjunta del grupo cromóforo, el cual tiene un grupo funcional como  $-C=C-$ ,  $-N=N-$  y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales  $\eta$  y/o  $\pi$  que dan origen al color que se observa y el grupo auxocromo, encargado de la fijación del compuesto al material donde

---

<sup>30</sup> Decreto 475 Art. 1, *Definiciones por el cual se expiden normas técnicas de calidad del agua potable*, 1998

<sup>31</sup> Organización De Las Naciones Unidas Para La Educación La Ciencia Y La Cultura. "Las Aguas residuales. El recurso Desaprovechado". [unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552s.pdf](https://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552s.pdf) 2017.

<sup>32</sup> Lizarazo Becerra Jenny Milena, O.G.M.I., *Sistemas de tratamiento de aguas residuales en Colombia*. Universidad Nacional de Colombia 2013.

<sup>33</sup> Sahoo, C., A.K. Gupta, and A. Pal, *Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO<sub>2</sub>*. *Dyes and Pigments*, 2005. 66(3): p. 189-196.

<sup>34</sup> Nguyen, T.A. and R.-S. Juang, *Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 219: p. 109-117.

<sup>35</sup> <sup>14</sup> Ascensión Sanz Tejedor. *La industria de los colorantes y pigmentos*. *Química Orgánica Industrial*. 2011.

quiere ser adherido y otorgando la intensidad del color por el desplazamiento a mayores o menores ondas de longitud <sup>14 36</sup>.

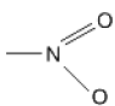
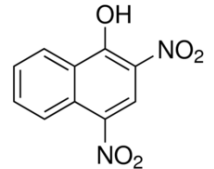
**Imagen 2.** Colorantes sintéticos en polvo. Colorantes sintéticos en polvo.



Fuente: Idacol Colorantes sintéticos en polvo. Roha Group Company (2018)

En el cuadro 2 se observan las principales familias de colorantes sintéticos empleados en la industria textil, clasificados según su grupo cromóforo. Dentro de las familias de colorantes sintéticos, los colorantes azóicos representan del 50 al 70% disponibles en el mercado debido a la gran variedad que se produce; es por ello que el cristal violeta (CV) ha sido considerado por diferentes investigaciones como una molécula contaminante representativa, aspecto que ha permitido interés en su degradación a partir de diversos mecanismos con el fin de obtener la ruptura del enlace azo<sup>37</sup>.

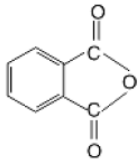
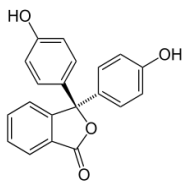
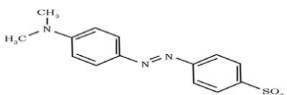
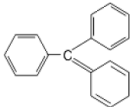
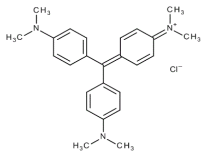
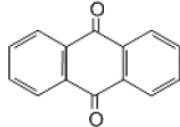
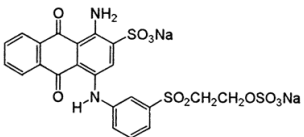
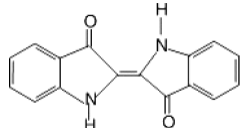
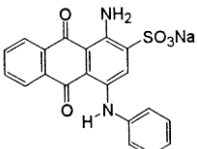
**Cuadro 2.** Clasificación de los principales colorantes según su grupo Cromóforo.

Colorante	Cromóforo	Ejemplo
Derivados Nitro		 Acid Yellow 24

<sup>36</sup> Hu, J.-z., P. Skrabal, and H. Zollinger, *A comparison of the absorption spectra of a series of blue disperse dyes with the colorimetric evaluation of their dyeings*. *Dyes and Pigments*, 1987. 8(3): p. 189-209.

<sup>37</sup> Sánchez, A.V., *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*. facultad de ciencias químicas, Universidad Complutense de Madrid 2013.

Cuadro 2. (Continuación).

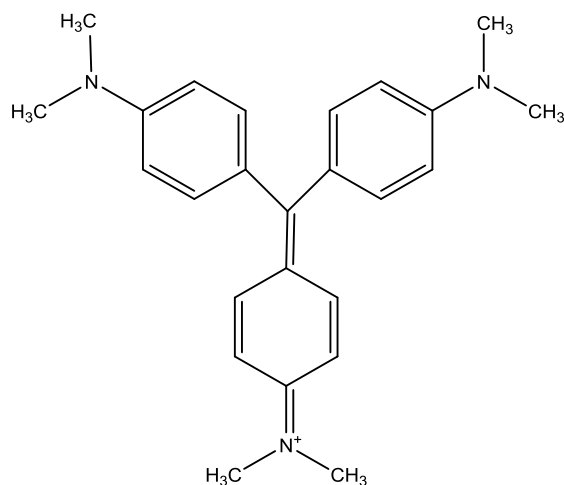
Colorante	Cromóforo	Ejemplo
Derivados del anhídrido ftálico		 Fenolftaleina
Derivados Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	 Naranja de Metilo
Derivados trifenilmetano		 Cristal Violeta (CV)
Derivados Antroquinona		 Reactive Blue 19
Derivados del Indigo		 Acid Blue 71

Fuente: elaboración propia

**1.2.1 El Cristal Violeta (CV) como contaminante modelo.** El cristal violeta también conocido como cloruro de hexametil-p-rosanilina o más comúnmente violeta de genciana (Imagen 3), es un colorante catiónico en forma de pequeños cristales de color azul verdoso brillante cuando se encuentra en estado puro. Sus propiedades principales se observan en la tabla 3<sup>38</sup>.

<sup>38</sup> Gupta, A.K., A. Pal, and C. Sahoo, *Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag+ doped TiO2*. *Dyes and Pigments*, 2006. 69(3): p. 224-232.

**Imagen 3.** Estructura molecular del colorante Cristal Violeta.



Fuente: elaboración propia.

Debido a su composición estructural y a características tales como estabilidad a la luz, fijación y adherencia, es dispuesto ampliamente en diversos fines o áreas como la química analítica, agente dermatológico, medicamento veterinario, aditivo para la alimentación de aves de corral inhibiendo la propagación de moho, parásitos intestinales y hongos entre otros <sup>39</sup>.

Sin embargo, su principal uso se encuentra en el teñido textil para materiales como el algodón, lana, cuero, seda y la coloración del papel.

**Tabla 1.** Propiedades principales del cristal violeta (CV).

Clase de colorante	Peso Molecular	Formula Molecular	Temperatura de fusión	Solubilidad	$\lambda_{max}$ , nm
Catiónico Básico	407.98	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	215°C	Agua Etanol Etilenglicol	590

Fuente: elaboración propia

El cristal violeta (CV) posee dentro de su estructura un grupo trifenil metano nocivo por inhalación, ingestión y contacto con la piel. Se estima que se producen más de 100.000 tintes y más de 0.7 millones toneladas anualmente, y aproximadamente entre el 10% y el 20% de los colorantes de triarilmetano son liberados al medio

<sup>39</sup> Derakhshanfard, F. and A. Mehralizadeh, *Application of artificial neural networks for viscosity of crude oil-based nanofluids containing oxides nanoparticles*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018.

ambiente, generalmente por descarga en la superficie de aguas, presentando problemas ambientales graves y riesgos en la salud debido a su alta toxicidad.

En las aguas residuales donde son vertidos pueden generar efectos adversos en la vida acuática ya que estos interactúan fácilmente con las superficies de las células de carga negativa, entrar en las células y concentrarse en el citoplasma <sup>40</sup> por esto, se ha encontrado que la toxicidad de las dosis orales del cristal violeta es de: 1,2 kg y 1 kg para ratones (DL50) y ratas (DL50), respectivamente. De igual forma su exposición puede causar lesiones permanentes en la córnea y la conjuntiva, incluida la ceguera permanente, y en casos graves, puede provocar insuficiencia respiratoria, renal y daños en la membrana mucosa y el tracto gastrointestinal<sup>41</sup> .

Por lo tanto, hay preocupaciones respecto a este colorante en específico, ya que presenta elevadas contraindicaciones y es ampliamente utilizado. Uno de los ejemplos más notorios en las últimas décadas fue la contaminación del valle de Aburra en Medellín, en el que las empresas han vertido colorantes presentando problemas de contaminación visual, ambiental y problemas de salud de los ciudadanos <sup>42 43 44</sup>

### 1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El tratamiento de aguas residuales surge de la necesidad pronta para evitar contaminaciones y daños adversos como consecuencia de sustancias disueltas, implicando una serie de etapas, en las cuales se garantiza la eliminación de compuestos contaminantes que disminuyan su calidad, bien sea para su posterior vertimiento, uso interno o potabilización.

Es así, como en cada etapa existen diversas sustancias y equipos que permiten no solo el proceso de degradación de contaminantes sino el control y cuantificación de condiciones límites que debe tener para su deposición según la legislación vigente,

---

<sup>40</sup> Yin, J., et al., *Degradation performance of crystal violet over CuO @AC and CeO<sub>2</sub>-CuO @AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(1): p. 958-964.

<sup>41</sup> Nezamzadeh-Ejhieh, A. and Z. Banan, *Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A*. Desalination, 2012. 284: p. 157-166.

<sup>42</sup> Jason., B.H., *Intervention of the Medellín River: the Sociedad de Mejoras Públicas and Municipal Administration of Medellín*, . Historia Regional y Local ISSN: 2145-132X [vol 4 No8]. 4: p. 1940 – 1956

<sup>43</sup> Schoonen, M.A. and J.M.T. Schoonen, *Removal of crystal violet from aqueous solutions using coal*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. 422: p. 1-8.

<sup>44</sup> Vattikuti, S.V.P., I.-L. Ngo, and C. Byon, *Physicochemical characteristic of CdS-anchored porous WS<sub>2</sub> hybrid in the photocatalytic degradation of crystal violet under UV and visible light irradiation*. Solid State Sciences, 2016. 61: p. 121-130.



en donde se Retorne al medio natural el agua con unas características físicas, químicas y biológicas lo más parecidas a su estado natural. La variedad del tratamiento que se aplica depende del tipo de agua a tratar, es decir su origen y sustancias contenidas.

**1.3.1 Métodos Convencionales.** Dentro de los posibles procesos a implementar se realiza una clasificación, los cuales pueden ser de tipo físicos, donde no se producen modificaciones estructurales de los contaminantes; químicos, en los que los que se produce una transformación del compuesto tratado y biológicos donde los microorganismos degradan las moléculas contaminantes, también llamadas moléculas biodegradables<sup>45</sup>.

En los tratamientos físico-químicos se encuentran métodos como filtración, adsorción, flotación por aire, extracción, floculación y sedimentación encargados de la remoción a nivel industrial de metales, moléculas orgánicas e inorgánicas, con grandes ventajas como el bajo costo, la facilidad de uso y la seguridad en su implementación, y desventajas como la alta emisión de sustancias volátiles, difícil mantenimiento, tiempos de operación largos.

En cuando a los tratamientos biológicos se encuentran los métodos aeróbicos, anaeróbicos y de lodos activados, siendo métodos muy selectivos en la estructura de la molécula a degradar, la cual debe contar con bajas concentraciones de material orgánico y solo algunos de tipo inorgánico para su implementación; dentro de las ventajas que presenta se cuenta con el bajo mantenimiento a realizar, la no generación de sustancias adversas que puedan reaccionar hasta la formación de metabolitos tóxicos, así como la seguridad y facilidad en su implementación y operación. Sin embargo, también presenta desventajas como la generación de lodos implicando la adición de etapas adicionales para su separación y tratamiento y la susceptibilidad a toxinas.

Por último dentro de los tratamientos de tipo químico se presentan: la oxidación térmica (Combustión), oxidación química, intercambio iónico y precipitación química, las cuales presentan grandes ventajas como el alto grado de tratamiento en la eliminación de moléculas orgánicas e inorgánicas complejas, eliminación de metales, la no generación de residuos secundarios y la implementación para la eliminación de contaminantes disueltos en cortos tiempos, no obstante también

---

<sup>45</sup> Vallet A., O.G., García J, *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*”; Tesis Doctoral; Universidad Complutense De Madrid; Facultad De Ciencias Químicas; Departamento de Ingeniería Química. Madrid, 2013.

presenta algunas desventajas, como: el elevado costo de capital y la dificultad de operación.<sup>46</sup>

Con respecto a las técnicas mencionadas anteriormente se evidencian ejemplos entre las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de sustancias orgánicas del agua, como lo son los procesos de adsorción con carbón activado o por arrastre con aire, presentando una desventaja en la cual sólo transfieren los contaminantes de una fase acuosa a una sólida, resultado esta última contaminada, por lo que el problema persiste.

En estos casos, los contaminantes no son eliminados, solamente son transferidos de un medio a otro. Otro ejemplo del tratamiento de aguas residuales es la incineración, empleada sólo cuando la concentración de contaminantes es suficientemente elevada y los residuos especialmente tóxicos, requiriendo temperaturas superiores a 800°C; actualmente, es el proceso más eficaz, pero resulta ser muy costoso.

Uno de los estudios con mayor demanda recientemente es la fotocatalisis, que emplea catalizadores heterogéneos de TiO<sub>2</sub> excitados con luz UV, se aplica a la eliminación de trazas de compuestos orgánicos en concentraciones de decenas de ppm por lo que, en algunos casos, podría ser un tratamiento final, para obtener agua potable, sin embargo, su dependencia de la luz UV implica limitaciones a nivel piloto o industrial, o instalaciones relativamente costosas.

La ozonización es otro claro ejemplo en el que utiliza condiciones suaves de temperatura, principalmente se emplea en la obtención de agua potable, debido a la baja solubilidad del ozono y al costo que supone generar este reactivo, teniendo en cuenta adicionalmente que las concentraciones iniciales de contaminante no deben ser demasiado elevadas. Dada la problemática planteada, surgen métodos que buscan la degradación de la materia orgánica diluida hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en condiciones en donde se favorezca los bajos costos de implementación<sup>47 48</sup>.

---

<sup>46</sup> Cheremisinoff, N.P., 6 - *Advanced Membrane Technology for Wastewater Treatment*, in *Liquid Filtration (Second Edition)*, N.P. Cheremisinoff, Editor. 1998, Butterworth-Heinemann: Woburn. p. 163-210.

<sup>47</sup> Pañuela G., M.G. *Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas; Editorial: Red ALFA TECSPAR.* <http://www.unescosost.org/wp-content/uploads/2014/04/Manual-de-Tecnologias-Sostenibles-en-Tratamiento-de-Aguas.pdf>.

<sup>48</sup> Noyola A., M.-S.J.M., Güereca L.P. *Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas.* [http://www.pronatura-sur.org/web/docs/Tecnologia\\_Aguas\\_Residuales.pdf](http://www.pronatura-sur.org/web/docs/Tecnologia_Aguas_Residuales.pdf). 2013.

**1.3.2 Tratamientos avanzados: oxidación Por Vía Húmeda (WO).** La oxidación por vía húmeda puede definirse como la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en solución acuosa o suspensión, en presencia de oxígeno. La ozonización, la oxidación con oxígeno del aire (WAO) y con peróxido de hidrógeno (CWPO) son los principales procesos que hacen parte de este grupo<sup>49</sup>. Sin embargo, para llevar a cabo la depuración del agua por este método son necesarias temperaturas elevadas para incrementar la velocidad de reacción y altas presiones para mantener el agua en estado líquido y aumentar la cantidad de oxígeno en solución.

Así mismo, el proceso resulta ser técnicamente muy costoso puesto que se requieren tiempos de residencia prolongados y materiales resistentes a la corrosión para la construcción de los reactores<sup>50</sup>.

**1.3.2.1 PAOS (Procesos Avanzados De Oxidación).** Dentro de las nuevas metodologías amigables con el medio ambiente, se ha propuesto la utilización de los PAOs los cuales tienen en común el aprovechamiento de la alta reactividad y baja selectividad que muestran los radicales para llevar a cabo la mineralización completa de la mayoría de compuestos orgánicos. La clasificación de dichos métodos se presentada en la tabla 4<sup>51</sup>.

En ellos se incluye todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radical hidroxilo da lugar a la oxidación de materia orgánica.

**Cuadro 3.** Condiciones y parámetros de operación en los diferentes procesos avanzados de oxidación.

PAOS	Condiciones Generales de Operación
CWAO (Oxidación Catalítica de aire Húmedo)	T: 120-160°C - P:1-20 MPa Agente oxidante: O <sub>2</sub> - Aire Especies Catalítica: Óxidos de Cu, Mn, Ce, Fe y Pt soportados en fase heterogénea.

<sup>49</sup> Han, J., et al., *Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange*. Applied Catalysis A: General, 2016. 527: p. 72-80.

<sup>50</sup> Ribeiro, R.S., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 187: p. 428-460.

<sup>51</sup> AbdellaouiM, *Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées \*Fe-Al] ou [Cu-Al]*. These de Docteur, Université de Poitiers, (1999).

Cuadro 3. (Continuación).

PAOS	Condiciones Generales de Operación
Fenton – Foto-Fenton	T: ambiente - 70°C P: Ambiente Agente oxidante: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Especies Catalítica: Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> o Cu <sup>+2</sup> Radiación: Opcional UV
Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH)	T: ambiente - 70 °C P: Ambiente Agente oxidante: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Especies Catalítica: Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> o Cu <sup>+2</sup> fase heterogénea Radiación: No es necesaria
Fotocatálisis	T: Variable P: Ambiente Agente oxidante: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> Especies Catalítica: TiO <sub>2</sub> en fase heterogénea Radiación: UV- solar
Ultrasonidos	T: Variable P: Ambiente Agente oxidante: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> Especies Catalítica: TiO <sub>2</sub> en fase heterogénea Radiación: Ondas sonoras con altas frecuencias

Fuente: elaboración propia

**1.3.2.2 Procesos Fenton y relacionados.** Dentro de los procesos catalíticos de oxidación avanzada, uno de los más conocidos e implementados a nivel comercial es el tratamiento con el reactivo Fenton.

El principio de todos los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton: es la reacción de Fenton en la que se utilizan como reactivos al peróxido de hidrogeno y sales de hierro (Fe<sup>+2</sup>) principalmente, para la formación de radical hidroxilo (HO•), los cuales

se generan a consecuencia de la ruptura homolítica del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno. No obstante, la reacción también se puede iniciar a partir de  $\text{Fe}^{3+}$ , en cuyo caso el primer paso consiste en la formación del radical hidro-peróxilo  $\text{HO}_2\cdot$  junto con la generación in-situ del ion ferroso, como etapa previa a la ruptura mencionada. El radical hidróxilo es una especie con un alto poder oxidante (2,8V), reaccionando con la materia orgánica a velocidades muy altas. Los radicales hidróxilos pueden oxidar la materia orgánica mediante dos vías, dependiendo de la naturaleza de los contaminantes: eliminación radicaliza de átomos de hidrogeno y adición del  $\text{HO}\cdot$  a un compuesto insaturado, alifático o aromático; debido a su elevada reactividad, estos radicales hidroxilos son altamente inestables y por lo tanto deben ser generados in situ a través de las reacciones químicas oxidación/reducción. En esta variante, conocida como reacción tipo-Fenton, se presenta un periodo de inducción antes de que comience la reacción de oxidación propiamente dicha para la formación del radical, el cual exhibe, una muy baja selectividad de ataque, característica que permite facilitar la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja donde el ataque sobre los sustratos orgánicos ocurre muy rápidamente, principalmente sobre enlaces C-H, llevando a la formación de radicales orgánicos ( $\text{R}\cdot$ )<sup>52 53</sup>. Confirman, igualmente, que la presencia simultánea de oxígeno con el peróxido de hidrógeno en la reacción tiene un efecto sinérgico, que se evidencia por su contribución a incrementar la velocidad de propagación y se debe a que ofrece una ruta alternativa para la formación de peroxo-radicales orgánicos, cuyo mecanismo había sido propuesto previamente por Debellefontaine *et al*<sup>54</sup>. El proceso de reacción depende de la cantidad de especies que intervienen en disolución, de tal manera que el comportamiento catalítico global depende fuertemente de la relación molar inicial ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RH}$ , siendo RH el sustrato orgánico. Ya que concentraciones muy altas o muy bajas, producen efectos adversos que disminuyen la eficiencia global de la reacción. En definitiva, bajo condiciones apropiadas, los sustratos orgánicos que se encuentren presentes en el medio de la reacción Fenton resultan total o parcialmente mineralizados hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{RH}$  (sustratos orgánicos) +  $\text{HO}\cdot \rightarrow$  Intermediarios  $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . El comportamiento de la reacción de Fenton es muy susceptible a los valores de pH. Según algunos autores<sup>34</sup>, la máxima velocidad de eliminación de esta reacción se obtiene en un intervalo de valores de pH entre 2,5 y 3,5, lo cual coincide con el intervalo en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima<sup>32</sup>; por lo cual se han realizado estudios que permitan obtener una ampliación del rango de pH mediante la implementación de metales como el Cu

---

<sup>52</sup> Santos-Juanes, L., et al., *Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 104(3): p. 316-323.

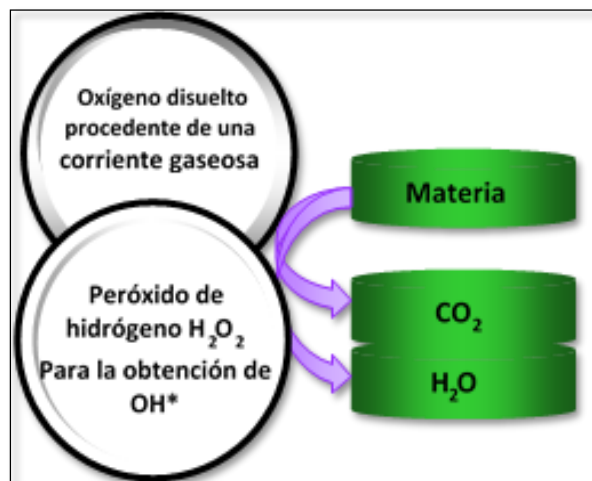
<sup>53</sup> Debellefontaine, H., et al., *Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®*. Environmental Pollution, 1996. 92(2): p. 155-164.

<sup>54</sup> Barrault, J., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Corma, et al., Editors. 2000, Elsevier. p. 749-754.

y el Co, los cuales se ajustan a las condiciones de pH comunes en tratamiento de aguas residuales teniendo a valores dentro de la neutralidad, conllevando a ser más llamativo a nivel industrial.

**1.3.2.3 Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (CWPO).** Dentro de todos los procesos avanzados de oxidación, la activación de peróxido de hidrógeno mediante un catalizador sólido ha resultado ser el proceso más promisorio tanto económico como tecnológico. Las reacciones de oxidación catalítica están prácticamente limitadas a los elementos de transición puesto que ellos pueden existir en más de un estado de oxidación, permitiendo establecer un ciclo repetitivo de oxidación-reducción. La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de iones  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  (llamado sistema Fenton), llevó a establecer un sistema de reacción análogo con especies de hierro soportadas sobre una superficie adecuada, con el objeto de heterogenizar reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. Las ventajas del sistema Fenton modificado (especies de Fe soportadas) son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente amigable, y no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes<sup>55 56</sup>.

**Imagen 4.** Oxidación catalítica con peróxido de hidrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  y aire.



Fuente: elaboración propia.

En este Proceso de Oxidación Avanzada (POA), la activación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo con materiales sólidos en los cuales los metales activos,

<sup>55</sup> Tzedakis, T., Savall, A., Clifton, M.J., *The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1989: p. 911-921.

<sup>56</sup> Navalon, S., M. Alvaro, and H. Garcia, *Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 99(1): p. 1-26.

Fe y Cu principalmente, se inmovilizan en matrices que garanticen simultáneamente una alta actividad y una elevada estabilidad frente a la lixiviación química<sup>57 58</sup>, mientras se amplía notablemente el intervalo operativo de pH<sup>59 60</sup> respecto a la reacción de Fenton en fase homogénea; por lo tanto, la principal ventaja del reactivo de Fenton sobre otros sistemas •OH es la simplicidad: los productos químicos son comúnmente disponibles y baratos, y no es necesario un equipo especial como lámparas UV, recipientes de reacción complejos, partículas de TiO<sub>2</sub> / ZnO o generadores de ozono como se indica en las otras técnicas. Debido a esta simplicidad, la reacción tipo Fenton tiene el potencial para uso generalizado en el tratamiento de residuos de colorantes, característica fundamental, que permitió ser seleccionado como el método mediante el cual se desarrollará la degradación del cristal violeta en el presente trabajo. Sin embargo, en comparación con otros sistemas •OH, existe poca información sobre la degradación del colorante por reacción tipo Fenton.

Teniendo en cuenta estudios previos se considera que la ruptura del enlace del grupo cromóforo azo característico del CV se genera por el ataque del radical hidróxilo en las primeras etapas de la reacción, llevando a anillos aromáticos simples, no obstante, se realizan estudios detallados para verificar los posibles intermediarios y determinar la degradación de grupos sulfónico y amina hasta obtención de ácidos carboxílicos y finalmente los productos de interés para una mineralización completa.

**1.3.3 Catalizadores Heterogéneos.** El empleo de catalizadores en los procesos por vía húmeda (CWPO), constituye una verdadera alternativa para el tratamiento de aguas residuales, ya que permite no solo un incremento en la velocidad, sino la producción de intermediarios que buscan degradar mediante la oxidación catalítica la materia orgánica hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, empleando oxidantes fuertes como el O<sub>3</sub> o el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todos los CWO tienen en común el empleo de radicales HO•, como especie oxidante, generados mediante la activación catalítica, principalmente, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dicha especie es altamente reactiva y presenta baja selectividad de ataque sobre moléculas orgánicas, lo que la hace muy útil cuando se desea tratar aguas

---

<sup>57</sup> Molina C.B., Z.J.A., Casas J.A., Rodríguez J.J, *CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays*. *Water Science Technology*. 2010(61): p. 2161–2168.

<sup>58</sup> Guélou, E., et al., *Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. 44(1): p. 1-8.

<sup>59</sup> Timofeeva, M.N., et al., *The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 90(3): p. 618-627.

<sup>60</sup> Anu M., M.S., *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, *In Chemosphere*. 2010(80): p. 351-365.

residuales y resolver un problema de contaminación. Otra ventaja adicional, es su versatilidad, ya que ofrece diferentes posibilidades para la producción de los radicales, permitiendo una mayor concordancia con los requerimientos específicos de tratamiento de cada efluente, como la generación in situ.

Se han empleado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos buscando mejorar las condiciones de presión, temperatura y tiempo de residencia. Algunos procesos como el de la *Ciba Geigy* usado en Alemania y Suiza emplean sales de cobre (Cu)<sup>61</sup>, constituyéndose estas en uno de los catalizadores más eficientes alcanzando un 95 a 99% de conversión de compuestos orgánicos en aguas residuales a 300°C. Generalmente, los catalizadores homogéneos más eficientes para los dichos procesos son las sales de Fe en mayor frecuencia y Cu. Sin embargo, un proceso de oxidación que pueda emplear un catalizador sólido facilita notablemente el proceso de contaminación. En este tipo de catalizadores, la fase activa generalmente es un metal soportado, un óxido o una mezcla de óxidos.

Los catalizadores heterogéneos deben presentar una serie de propiedades para facilitar su aplicación. Su actividad debe ser elevada y mantenerse a lo largo del tiempo de uso, por lo cual en ocasiones se encuentra en un soporte siendo los más empleados alúmina, sílica, óxidos de Ce, Ti, Zn, Zr, algunos aluminatos y algunas zeolitas <sup>62</sup>. En la mayoría de casos, son sólidos donde las reacciones ocurren en la superficie, mientras que los reactivos son gases o líquidos, presentando un efecto importante en la velocidad de reacción y el tamaño de las partículas, este último se ve correlacionado negativamente con el área de la superficie, es decir a menor tamaño de partícula mayor será el área para reaccionar. Evidenciando de esta manera la catálisis heterogénea altamente significativa en la industria energética y química.

En la catálisis heterogénea los catalizadores son normalmente apoyados por un segundo material que actúa ya sea para mejorar la eficacia o para reducir al mínimo el costo. En los cuales se encuentran aquellos basados en sistemas de metales nobles como Pd, Pt y Au, muy eficaces y ciertos óxidos de transición como el Fe, Ni, Co, Cu, Mn y Cu que pueden ser menos activos y establecen un orden de actividad:  $\text{CuO} > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{YO}_2 > \text{Cd}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3$ , observando, que en general, las mezclas de óxidos metálicos presentan

---

<sup>61</sup> Xu, A., et al., *Influence of partial replacement of Cu by Fe on the CWO of phenol in the  $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Fe}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinel catalysts*. Catalysis Communications, 2006. 7(8): p. 513-517.

<sup>62</sup> Inchaurredo, N.S., et al., *Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2012. 198-199: p. 426-434.

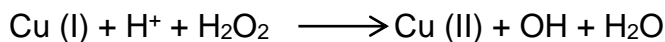
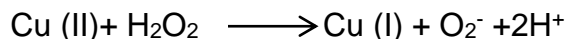


mayor actividad que los óxidos aislados, teniendo además la ventaja de ser más económico y resistentes al envenenamiento<sup>63</sup>.

En la eliminación de colorantes, el óxido de cobre, sólo o en combinación con otros óxidos, se perfila como uno de los agentes catalíticos más activo. El CuO no soportado es menos efectivo que soportado. Además, el tratamiento tipo-Fenton heterogéneo haciendo uso de estos, ofrece la posibilidad de operar en un régimen continuo utilizando columnas de lecho fijo o tanque agitado, ofreciendo una mayor versatilidad a la hora de seleccionar y optimizar el sistema de reacción empleado.

**1.3.3.1 Catalizadores de Cobre.** Los catalizadores que emplean cobre (Cu) como fase activa para la generación de radicales hidróxilos en el proceso de oxidación avanzada por el método Fenton son base de estudios actualmente, presentado resultados hasta la fecha óptimos en tasas de degradación para diferentes colorantes a nivel industrial, donde se ve aumentando la capacidad de activación a un rango de pH elevado en comparación del hierro (Fe) u otros metales de transición.

Siendo el rango de pH comúnmente empleado entre 5 a 9, no obstante, los mejores resultados dentro del intervalo han resultado ser en soluciones alcalinas lo cual favorecería en el tratamiento de aguas residuales, con tasa de degradación del 96% del colorante. Como ejemplo reciente encontramos el colorante Rojo Congo dentro de uno de los procesos estudiados, en donde muestra que los pares redox Cu (II) /Cu (I) activan las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la producción de radicales, como se presenta en las reacciones



Aumentando la obtención de radicales y por ende la degradación del colorante en medios alcalinos con tasas de 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>64 65</sup>.

Otro de los casos estudiados se presenta en la degradación de ácido de naranja II y fenol, los cuales muestran mayor adaptación al pH en presencia de cobre (Cu) dando como resultado considerables rendimientos sinérgicos y catalíticos cuando

---

<sup>63</sup> M.H, C.R., *Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs*, in, *Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, Bogotá, Colombia*, 2015, Universidad Nacional de Colombia.

<sup>64</sup> Dong, G., Z. Ai, and L. Zhang, *Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals*. *Water Research*, 2014. **66**: p. 22-30.

<sup>65</sup> Wang, J., et al., *In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **207**: p. 316-325.

se encuentra en efecto cooperativo con otro catalizador en este caso el hierro para la formación de hidroxilos, u otros sistemas presentados en la tabla 5.

El cobre es empleado en gran proporción en procesos de Fenton homogéneo, sin embargo, gracias a la estabilidad y capacidad de recuperación es un candidato atractivo para el sistema de Fenton heterogéneo mostrando que a proporciones del 2 al 5% en peso como fase activa y temperaturas de 110 °C, la degradación es mayor en este caso de CO en comparación a concentraciones mayores lo cual es importante como parámetro de inicio en el presente trabajo<sup>66</sup>.

**Tabla 2.** Algunos catalizadores heterogéneos que emplean CuO como fase activa, evidenciando condiciones de Presión y Temperatura<sup>67</sup>.

CATALIZADOR	Temperatura de reacción (°C)	Presión de reacción (atm)
42% CuO, 47% ZnO y 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	2,96
Cu-0803T 10% CuO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	10,5
Cu- Zn – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	5.6
Cu-Mn-La- Aluminato de Zinc	130	5,5
Cu- Zn en cemento poroso	177	30
CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96-240	10
CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> másico	140	0,9

Cabe resaltar que la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por metales es más eficiente a valores de pH ácidos, no obstante estudios sobre la actividad catalítica en la reacción de descomposición presentando el Cu como fase actividad señala resultados más eficientes a valores de pH cercanos a la neutralidad, eliminando la necesidad de ajustar el pH como requisito ambiental para aguas de vertimiento, de igual forma, no se obtienen metales lixiviados constituyendo un aspecto favorable para aplicaciones en sistemas catalíticos, ya que indica que no generan contaminación adicional apreciable en el medio de reacción, y una posible relación de condiciones extremadamente suaves de reacción (pH muy cercano a la neutralidad y temperatura ambiente) y con contenidos de metal (fase activa), muy bajos, empleados en la preparación de los catalizadores. Con el objetivo de consolidar estos catalizadores heterogéneos de forma eficiente, y selectivos a la formación de

<sup>66</sup> Hadjltaief, H.B., et al., *Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay*. Comptes Rendus Chimie, 2015. **18**(10): p. 1161-1169.

<sup>67</sup> Lamaita, L., et al., *A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction*. Catalysis Today, 2005. **107–108**: p. 133-138.

CO<sub>2</sub> como producto final de la oxidación de los contaminantes orgánicos, se evidencia la mayor actividad del hierro en presencia de peróxido de hidrógeno como molécula oxidante, pero una mayor selectividad del cobre hacia la formación de CO<sub>2</sub> frente al mismo oxidante, lo cual resulta importante para el desarrollo del presente trabajo con el fin de ampliar la reacción fenton para la remoción del cristal violeta<sup>68</sup>.

**1.3.3.2 Catalizadores de Manganeseo.** Los óxidos de metales de transición (Cu, Ni, Co y Mn) tienen la ventaja de una fácil disponibilidad y bajo costo, entre estos óxidos, los óxidos de Cu mencionados en el apartado anterior y los óxidos de Mn son los candidatos potenciales más activos para procesos de oxidación catalítica. Sus propiedades catalíticas del Mn se atribuyen a la habilidad del metal para formar óxidos con diferentes estados de oxidación Mn<sup>2+</sup> / Mn<sup>3+</sup> o Mn<sup>3+</sup> / Mn<sup>4+</sup> y su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina<sup>69</sup>.

Los óxidos de manganeso son reconocidos por presentar una alta actividad catalítica en compuestos orgánicos, como acetato de etilo, etanol, propano, propeno, entre otros. Cuyo amplio rango de estequiometría, permite ampliar la actividad y selectividad de cada uno de los compuestos a degradar a diferentes condiciones (óxidos de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>). Muchos de los estudios generados en torno a verificar la eficiencia del óxido de manganeso han demostrado que la secuencia en la actividad catalítica sigue el orden Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO<sub>2</sub> la cual se correlaciona con los estados de oxidación y una alta movilidad de oxígeno en el catalizador<sup>45</sup>.

Con relación a su desempeño catalítico, también se ve asociado a la formación de estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas que, al poseer defectos tipo vacancias, favorecen las reacciones de oxidación. Teniendo en cuenta lo anterior, la actividad de los óxidos de manganeso se explica por: 1) la existencia del par Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> 2) la baja cristalinidad de los óxidos y 3) la generación de grupos OH por vacancias de Mn<sup>4+</sup><sup>70</sup>

Recientemente, autores en varias publicaciones como "*Ramesh et al*", han informado que la reactividad muestra un orden MnO < MnO<sub>2</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación del CO, Santos *et. Al* han informado que los óxidos de manganeso son activamente involucrados en la oxidación completa del acetato de etilo hasta CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas.

---

<sup>68</sup> Castillo, J.G.C.L.F.B.-B.E., *Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. Quím. Nova, 2012. **35**(6).

<sup>69</sup> Mossino, P., *Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis*. Ceramics International, 2004. **30**(3): p. 311-332.

<sup>70</sup> Fierro, J.L.G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Taylor and Francis. 2005.

La eficiencia del catalizador se debe a la alta eficiencia como oxidante y reductor en ciclos. Sin embargo, las capacidades redox se potencian cuando se combinan con otros elementos, es así como autores resaltan que la combinación de metales de transición, permiten tener un efecto cooperativo, donde se mejoran las propiedades de actividad y selectividad. Dentro de los catalizadores heterogéneos soportados recientemente se ha demostrado que la magnetita es la más catalizadora de Fenton heterogéneo, en comparación con otros óxidos, posiblemente porque es el único que tiene  $\text{Fe}^{2+}$  en su estructura, aumentando así la tasa de producción de  $\text{OH} \cdot$ <sup>20</sup>. En adición, Costa et al<sup>71</sup>. informó de que la introducción de Co y Mn en estructura de magnetita para formar  $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  puede fuertemente tanto la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como la degradación de compuestos orgánicos en un medio acuoso, dando resultados eficientes donde se encontró degradaciones del 100% y 59% de eliminación del TOC presentando el efecto del manganeso en la fase como catalizador gracias a la estabilidad térmica y a la oxidación que presenta<sup>72</sup>.

## 1.4 ÓXIDOS MIXTOS

Los catalizadores binarios de óxidos mixtos Mn-Cu han sido empleados dentro de la combustión del tolueno, metano y la degradación de fenol presentando una eficiencia significativa durante la oxidación catalítica en la cual se observa un excelente rendimiento debido a la formación de la hopcalita (composición formalmente cercana a  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) y otras estructuras como la hidrotalcita en presencia de Aluminio a diferentes proporciones.

En general, la mezcla de óxido presenta mejores propiedades físico-químicas y catalíticas que los óxidos individuales debido a los efectos cooperativos entre los elementos y los cambios en las propiedades estructurales o redox. Generando áreas de alta superficie, buena estabilidad térmica, buenas propiedades redox, dispersión homogénea de los elementos y propiedades básicas, entre otros en comparación a los óxidos individuales<sup>73</sup>.

**1.4.1 Métodos de Obtención de los Catalizadores.** Los métodos de preparación de los catalizadores heterogéneos se ven influenciados por diversos factores, reflejados de manera directa en las propiedades texturales, morfológicas,

---

<sup>71</sup> Komova, O.V., et al., *A modified glycine–nitrate combustion method for one-step synthesis of  $\text{LaFeO}_3$* . *Advanced Powder Technology*, 2016. **27**(2): p. 496-503

<sup>72</sup> Kim, S.C. and W.G. Shim, *Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **98**(3): p. 180-185.

<sup>73</sup> Castillo, J.G.C.L.F.B.-B.E., *Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. *Quím. Nova*, 2012. **35**(6).

estructurales y catalíticas. Debido a esto se desea obtener materiales con área superficial elevada permitiendo una buena dispersión de la fase activa para la obtención de sitios activos que proporcione mayores velocidades de reacción, estructuras cristalinas, que sean mesoporosos y con un buen desempeño catalítico logrando materiales ricos en defectos los cuales resultan útiles en las reacciones de oxidación.

Existen varios métodos de síntesis, de los cuales los más empleados debido a los tiempos de obtención son la coprecipitación y la auto-combustión. La coprecipitación es uno de los métodos más estudiados para la generación de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos y la auto-combustión es planteado como un método novedoso para la síntesis de estos materiales, el cual me permite obtenerlo de forma directa sin la obtención de un precursor a menores tiempos, por lo cual resulta ser más promisor y llamativo.

**1.4.1.1 Auto-combustión.** los métodos comúnmente empleados se encuentran sujetos a la variación de parámetros a controlar durante la síntesis, dentro de estos se encuentran: los cambios de pH, los cuales presentan sensibilidad ocasionado inactividad a rangos específicos, el tiempo de síntesis prolongados y el costo elevado de precursores o equipos necesarios. En consecuencia, a ello, la auto-combustión se presenta como un método de gran interés por su sencillez y versatilidad durante el momento de la síntesis permitiendo la generación directa de óxidos mixtos en menores tiempos sin la necesidad de formar un precursor de manera previa. Confiere buena distribución y dispersión de las fases activas lo que permite un aumento en el área superficial, generación de porosidad y buenas propiedades texturales con alta pureza, en tiempos cortos y bajos costos, así como mayor acceso a los sitios activos y resistencia a la sinterización<sup>74, 75</sup>.

La reacción de auto-combustión emplea nitratos metálicos como oxidantes o comburentes y un compuesto orgánico (glicina, ácido cítrico, urea, glicol de etileno, y otros) como combustible en solución acuosa, siendo la glicina el agente reductor y combustible más utilizado debido al alto punto de fusión que presenta y la posible formación de complejos con iones metálicos por la estructura carboxilo y amino propia de aminoácido, facilitando el mezclado homogéneo de los cationes en la solución y evitando una precipitación. Por último, la combustión contiene etapas y características en este tipo de procesos tal y como se muestra en la imagen 5, ofreciendo la ventaja de ser exotérmica y rápida hasta la obtención del producto deseado, con altas emisiones de productos gaseosos como N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gases que inhiben el crecimiento del tamaño de partículas, factor importante en las

---

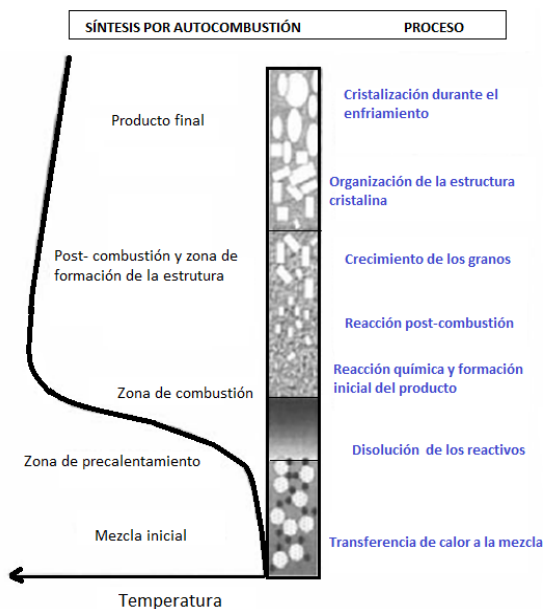
<sup>74</sup> Huang, L., et al., *Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 1272-1279.

<sup>75</sup> Cesar, M.A., *Quimisorción Universidad de Juarez*. 2011.

propiedades para la actividad esperada de un catalizador heterogéneo mesoporoso y con temperaturas de ignición significativamente menores que las temperaturas en el procesos de calcinación convencional lo cual reduce gasto energético<sup>76 77</sup> .

La auto-combustión se ha usado para producir polvos cristalinos homogéneos, muy finos sin descomposición intermedia o lixiviaciones en las reacciones<sup>78 79</sup> .

**Imagen 5. Síntesis por Autocombustión<sup>80</sup>**



Fuente: Hernández, Katherin Gissela archila. catalizadores de ni y/o fe promovidos por cerio obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la degradación (decoloración) de la crista violeta en solución Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química.

Los sólidos obtenidos como resultado final presentan normalmente un rango amplio de tamaños de partícula, cristalinidad y alta pureza teniendo en cuenta algunos

<sup>76</sup> Fierro, J.L.G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Taylor and Francis. 2005.

<sup>77</sup> Baldi, M., et al., *Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn3O4*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16**(1): p. 43-51.

<sup>78</sup> Komova, O.V., et al., *A modified glycine–nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO3*. Advanced Powder Technology, 2016. **27**(2): p. 496-503.

<sup>79</sup> Huang, L., et al., *Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 1272-1279.

<sup>80</sup> Varma, A. and J.-P. Lebrat, *Combustion synthesis of advanced materials*. Chemical Engineering Science, 1992. **47**(9): p. 2179-2194.

parámetros dentro de su síntesis como: la relación estequiometría de los reactivos la cual es importante ya que garantiza que el oxígeno contenido en el agente oxidante reaccione completamente para oxidar o consumir todo el combustible, además de una distribución homogénea de los componentes y tiempos muy cortos de reacción. La reacción entre el combustible y las especies que contienen el oxígeno (proveniente de la descomposición de los nitratos) proporcionan las condiciones necesarias para una rápida interacción entre los constituyentes generando calor y gases, y el proceso a su vez es sostenido por una onda de combustión que atraviesa el material desde el lado de la iniciación hasta el lado opuesto. Los nitratos son las sales de los cationes metálicos y durante el proceso liberan oxígeno (por descomposición térmica) que reacciona con el carbono presente en la estructura del combustible.

Generando finalmente a la contribución de las propiedades únicas de los productos sintetizados:

- 1) El medio inicial de reacción (solución acuosa) permite la mezcla de los reactantes al nivel molecular, permitiendo una precisa y uniforme formulación de la composición deseada.
- 2) Las altas temperaturas de reacción aseguran productos con alta pureza y cristalinidad.
- 3) La corta duración del proceso y la formación de gases, inhibe el crecimiento del tamaño de partículas y favorece la síntesis de sólidos con altas áreas específicas.

## 1.5 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química proporciona un marco para describir la velocidad a la que una reacción química ocurre y la relación respecto al mecanismo de reacción que detalla de forma rigurosa como las moléculas reaccionan hasta la obtención de un producto final, permitiendo de esta manera vincular la velocidad con parámetros macroscópicos del proceso como lo son las concentraciones iniciales del reactivo, presiones y temperaturas y efectos microscópicos en cuanto a todos los procesos individuales colisionales o elementales de las moléculas<sup>81</sup>.

**1.5.1 Velocidad de reacción.** Una reacción química ocurre cuando un número detectable de una especie pierde su identidad, asumiendo una nueva forma por el cambio en el tipo, número y configuración de los átomos. Se produce un cambio químico en el cual la masa total del sistema será la suma de las diferentes especies obtenidas. En el presente proyecto se habla de velocidad de desaparición de la especie (CV), la cual estaría definida como el número de moléculas de CV que pierden su identidad química por unidad de tiempo en un volumen, a partir de la

---

<sup>81</sup> J.M.Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*. 1991.

ruptura y formación de enlaces químicos durante el curso de la reacción mediante la descomposición.

En los sistemas de reacciones heterogéneas, la velocidad de reacción suele expresarse en medidas de área de la superficie de reacción o peso de catalizador, en donde las dimensiones correspondientes son (mol/s\* g de catalizador).

Se tiene en cuenta que existen múltiples definiciones matemáticas acerca de la velocidad de reacción, determinados por ensayos experimentales o simulaciones, sin embargo, la definición más acercada que se tiene en términos de un reactor por lotes a volumen constante. Modelo base a partir del cual se concluye que la velocidad de reacción química es una propiedad intensiva y depende de la temperatura y de la concentración como se muestra en la ecuación 1<sup>82</sup>.

**Ecuación 1.** Velocidad de reacción

$$r_A = \frac{d[CA]}{dt}$$

En donde  $r_A$  representa la velocidad de reacción para el reactivo A y  $CA$  la concentración del mismo a un tiempo determinado.

**1.5.2 Ecuación de velocidad.** La ecuación de velocidad es una ecuación empírica para un compuesto en función de las propiedades de los materiales que reaccionan es decir de las concentraciones de las especies reaccionantes, la temperatura, la presión y el tipo o tipos de catalizador involucrados durante la reacción e independientes del sistema es decir del tipo de reactor donde se llevan a cabo no obstante la posición del reactor puede influir en las propiedades de reacción.

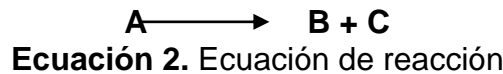
La ecuación de velocidad o también denominada “ley de velocidad” es una ecuación algebraica expresada en términos de concentración. La forma de enunciarlo algebraicamente para la degradación del cristal violeta viene dada por la ecuación 2. En donde se especifica la degradación del CV en medio acuoso en presencia de catalizador hasta la obtención de los productos esperados por vía oxidativa H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Como depende de la concentración se debe determinar de forma experimental. El término m representa el orden de la reacción.

---

<sup>82</sup> Fogler, H.S., *Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas* Tercera Edición ed. 2001.



A partir de las ecuaciones de velocidad planteadas para el sistema de oxidación es posible establecer cómo cambian las concentraciones en función al tiempo<sup>83</sup>.



$$-r_A = k[A]^m$$

Donde  $r_A$  representa la velocidad de degradación del reactivo A,  $k$  la constante de velocidad,  $m$  el orden de reacción y  $[A]$  la concentración del reactivo A.

**1.5.2.1 Orden de reacción.** El orden de una reacción hace referencia a las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones en la ley de velocidad cinética lo cual establece una dependencia de la velocidad a las concentraciones en cierta proporción. Generalmente dichos exponentes son números enteros positivos sin embargo en algunas ocasiones pueden llegar a ser fraccionarios y/o negativos

**1.5.2.2 Constante de la velocidad de reacción.** La constante de velocidad de reacción es un parámetro de la ecuación de velocidad independiente de las concentraciones, pero dependiente de la temperatura y en algunas ocasiones dependiente del catalizador cuando es empleado en menor proporción. Su valor indica si la reacción es lenta o rápida. La relación de velocidad de reacción específica con temperatura fue propuesta por el químico Arrhenius mediante la ecuación 3, en donde presenta una energía de activación mínima ( $E_a$ ) que debe poseer la molécula de reactivo para que ocurra la reacción, la cual se determina experimentalmente efectuando la reacción a varias temperaturas distintas<sup>84</sup>. No obstante, uno de los objetivos planteados fue verificar la viabilidad de la reacción a temperaturas moderadas, por lo cual la reacción a lo largo se mantuvo constante siendo un proceso altamente isotérmico, por lo cual la influencia en la constante de velocidad está directamente relacionada a temperatura de 25°C.

**Ecuación 3.** Energía de activación

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

---

<sup>83</sup> Richard Turton, R.C.B., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process*. Third Edition ed. 1998.

<sup>84</sup> Fogler, H.S., *Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas* Tercera Edición ed. 2001.

Donde A representa el factor de frecuencia de colisión,  $E_a$  la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta [K]

**1.5.3 Ecuación concentración-tiempo.** En general, la velocidad de una reacción se determina controlando el progreso a lo largo del tiempo, por lo tanto, es necesario una expresión que relacione las concentraciones de las moléculas que reaccionan directamente con este. Expresión que se puede generar a partir de las ecuaciones de forma diferencial planteadas con anterioridad, tomando como base un orden de reacción establecido previamente ya que varían dependiendo del resultando en la separación de variables. Tomando como referencia una reacción de primer orden la expresión a obtener se define mediante la resolución enunciada hasta la ecuación <sup>85 86</sup>.

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

**Ecuación 4.** Concentración con respecto al tiempo

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

Se tiene en cuenta que para el diseño de un reactor no se hace necesario conocer el mecanismo de la reacción, lo que si es necesario es generar una ecuación de velocidad satisfactoria que permita modelar el proceso completo, no obstante, el mecanismo permite proyectar los datos de velocidad más allá de los solos experimentos originales y sistematizar la cinética de las ecuaciones involucradas en el proceso.

## 1.6 DISEÑO PRELIMINAR DE UN REACTOR TIPO BATCH O POR LOTES

**1.6.1 Reactor por lotes.** Para llevar a cabo procesos que implican algún tipo de reacción química además de conocer la cinética, se debe estipular el tipo y tamaño de reactor, así como las condiciones de operación más adecuadas para obtener altas eficiencias. Dentro de las múltiples tecnologías disponibles para el tratamiento

---

<sup>85</sup> Niemantsverdriet, C.J.W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003.

<sup>86</sup> Fogler, H.S., *Elementos De Ingenieria de las Reacciones Quimicas Tercera Edicion* ed. 2001.

de aguas residuales a nivel industrial, los reactores batch o discontinuos presenta ventajas significativas frente a otros medios como la alta flexibilidad en el modo de operación, la posible automatización de tiempos de carga y descarga, las bajas áreas requeridas, bajos costos de implementación, control de temperatura, presión y agitación de forma permanente y regulado, teniendo en cuenta algunas limitaciones que contiene como los bajos volúmenes a tratar.

A nivel industrial ha sido empleado con éxito en el tratamiento de aguas recalcitrantes de tipo industrial combinado con procesos Fenton y Foto- Fenton, por lo cual su implementación tendría una alta posibilidad de eficiencia<sup>87 88</sup>.

**1.6.1 Diseño de reactores Isotérmicos.** La reacción para la degradación oxidativa del CV se realizó a temperatura moderada de 25° C, de forma constante, empleando un reactor tipo semi-batch el cual opera de forma isotérmica, por lo cual la temperatura fue controlada y medida durante la reacción, evidenciando y rectificando que no se presentaron cambios en las condiciones de presión y temperatura.

Para diseñar un reactor tipo isotérmico se debe tener en cuenta un procedimiento mediante el cual se hace necesario plantear una serie de ecuaciones según el prototipo de reactor a diseñar, en este caso se escoge un reactor por lotes o Batch debido a que asemeja al modelo usado de forma experimental. Dentro de dichas ecuaciones se presenta el balance general de moles, base que permite determinar parámetros como el tiempo, el volumen o dimensionamiento que se hace necesario para convertir una cantidad dada del compuesto. El reactor por lotes presenta ciertas características como la ausencia de flujo de entrada y salida de reactivos mientras la reacción se lleva a cabo, la mezcla está totalmente homogénea debido a la agitación permanente y constante por lo cual no hay variación en la rapidez de reacción a través del volumen debido a ello el balance se resume en la ecuación 5<sup>89</sup>.

---

<sup>87</sup> ALATTABI, ALI W., HARRIS, CLARE B., ALKHADDAR, RAFID M., HASHIM, KHALID S., ORTONEDA-PEDROLA, MONTSERRAT y PHIPPS, DAVID. Improving sludge settleability by introducing an innovative, two-stage settling sequencing batch reactor. En: Journal of Water Process Engineering. 2017/12/01/, 2017. vol. 20, p. 207-216

<sup>88</sup> ELMOLLA, EMAD S. y CHAUDHURI, MALAY. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. En: Journal of Hazardous Materials. 2011/09/15/, 2011. vol. 192, no. 3, p. 1418-1426

<sup>89</sup> Fogler, H.S., *Elementos De Ingenieria de las Reacciones Quimicas* Tercera Edición ed. 2001.

**Ecuación 5.** Balance para un reactor discontinuo.

$$N_{CV0} \frac{dX}{dt} = -r_{CV}V$$

Donde V indica el volumen,  $N_{CV0}$  representa las moles iniciales del colorante CV,  $\frac{dX}{dt}$  la variación de la composición con respecto al tiempo y  $-r_{CV}$  la velocidad de desaparición del CV.

Según las condiciones establecidas se emplea agitación constante asegurando un mezclado perfecto que permita que la concentración del contaminante (CV) sea espacialmente uniforme con el fin de poder interactuar con los sitios activos del catalizador. Se obtiene como resultado un reactor de lote a volumen constante con una ecuación en términos de concentración de Cristal Violeta (CV).

**Ecuación 6.** Ecuación de concentración del (CV) con respecto al tiempo en un reactor Batch.

$$\frac{dN_{cv}}{dt} \frac{1}{V} = \frac{dC_{cv}}{dt} = r_{cv}$$

Con el seguimiento al modelo de diseño preliminar experimental del reactor se especifican las condiciones de alimentación es decir tanto el volumen a tratar como la concentración inicial del Cristal Violeta (CV). Una vez especificado dichos parámetros se evalúa y expone la velocidad de reacción en función de la conversión (ecuación 7), en donde se tiene en cuenta que las constantes obtenidas deben presentarse a las mismas condiciones en las que se va a operar el reactor. De esta manera se procede a determinar el tiempo o el volumen del reactor necesario para obtener una conversión específica según sea el caso.

Teniendo en cuenta que el volumen es constante, se determina el tiempo de reacción, el cual hará parte de un ciclo de llenado y descarga, como modelo a escala piloto.

**Ecuación 7.** Ecuación de diseño de un reactor por lotes en términos de conversión

$$t = N_{AO} \int_0^x \frac{dX}{-r_A V}$$

## 2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, la activación de peróxido de hidrógeno mediante el uso de un catalizador sólido ha resultado ser uno de los métodos más promisorios, tanto a nivel económico como tecnológico, no solo por su versatilidad, eliminación de etapas posteriores, en comparación con el empleo de sistemas catalíticos homogéneos, sino también por la obtención de propiedades específicas que promueven preferencialmente las reacciones deseadas; consecuencia de ello se han desarrollado y modificado continuamente diversas alternativas para la síntesis de catalizadores en estado sólido y su caracterización, buscando alta eficiencia y una mejora continua, en los procesos químicos a nivel industrial, en donde se resaltan características puntuales como: actividad, selectividad y estabilidad, al igual que la reducción de materia prima y tiempos de producción.

Este tipo de catalizadores evidencia dos características básicas, la primera denominada generalmente como un metal soportado; un óxido o una mezcla de óxidos y la segunda conocida como el sitio activo o fase activa la cual representa las propiedades catalíticas fundamentales, donde ocurre la reacción, en este caso de oxidación por lo cual se pretende a partir de métodos como la coprecipitación, sol-gel, impregnación, reducción, micro emulsión inversa y métodos de auto combustión maximizar el área superficial, porosidad y dispersión características que conllevan durante la reacción a aumentar la velocidad y disminuir el tiempo de degradación del cristal violeta a partir de la producción de hidroxilos planteado en el trabajo a desarrollar.

### 2.1 TÉCNICA DE AUTO COMBUSTIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS

Según el método seleccionado para la preparación existen algunas variables o factores que afectan el resultado final en la estructura y propiedades del sólido, viéndose directamente reflejado en el rendimiento catalítico. La auto combustión es un método novedoso que permite la generación directa de óxidos y óxidos mixtos, en menores tiempos de síntesis, con buenas propiedades texturales y distribuciones de la fase activa, presentando de igual forma la ventaja de emplear materias primas de bajo costo, procesos de preparación relativamente simples y rápidos<sup>90 91</sup>.

---

<sup>90</sup> María Haidy Castaño, R.M., Sonia Moreno, *Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol*. Ciencias químicas, 2015((150)): p. 26-35.

<sup>91</sup> Hwang, C.-C., et al., *Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. 178(1): p. 382-389.

Dentro de los factores relacionados, se encuentra el medio inicial, el cual consta de una solución acuosa que permite la mezcla de reactantes de forma homogénea, las elevadas temperaturas tanto de reacción como de calcinación aseguran alta pureza y distribuciones heterogéneas en cuanto al tamaño de partícula y la formación de varios gases durante la reacción exotérmica inhibe su crecimiento, conduciendo de esta manera a la obtención de materiales con gran porosidad en donde se ve favorecido el tamaño del área superficial, su distribución y por ende los sitios disponibles para llevar a cabo la oxidación<sup>92</sup>.

Otro factor a tener en cuenta durante la síntesis fue la relación estequiométrica combustible/comburente para ello se escogió una relación de  $(\text{NO}_3^{2-}/\text{Glicina}) = 0.8$  que permite menores tiempos para la autoignición y asegurando la obtención de sólidos con mayor porosidad por el aumento en la formación de gases.

## 2.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN

Para la obtención de los óxidos mixtos, se emplearon soluciones de nitratos hidratados, elegidos como reactivos de metales fundamentales para el método de autocombustión ya que favorecen la homogenización adecuada en solución debido a la alta solubilidad que presentan, gracias a los grupos  $\text{NO}_3^-$  que conforman su estructura actuando como agentes oxidantes. Para evaluar la degradación de cristal violeta se sintetizaron 5 sólidos, definidos por la siguiente nomenclatura: Mn, Cu, Mn-Cu (1:1), Mn-Cu (1:2) y Mn-Cu (2:1) con relaciones estequiométricas presentadas en la tabla 6. Las sales empleadas en el proceso de síntesis fueron:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para cada metal y una solución de glicina  $[\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}]$  agregada como combustible. La glicina fue escogida como combustible, gracias a las propiedades que presenta, en donde se evidencia un favorecimiento a la reacción debido al alto punto de fusión que presenta de aproximadamente  $233^\circ\text{C}$  y el calor de reacción más negativo en comparación, con otros combustibles empleados convencionalmente como lo son la urea con punto de fusión de  $133^\circ\text{C}$  y el ácido cítrico con punto de fusión de  $153^\circ\text{C}$ , lo que genera que parte del calor requerido para la síntesis sea suministrada por la misma reacción con las sales de nitrato reduciendo el gasto energético, de igual forma sus bajos costos en el mercado facilitaron su selección<sup>93</sup>.

---

<sup>92</sup> María Haidy Castaño, R.M., Sonia Moreno, *Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol*. Ciencias químicas, 2015((150)): p. 26-35

<sup>93</sup> Hwang, C.-C., et al., *Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. 178(1): p. 382-389.

**Tabla 3.** Relaciones estequiométricas para la preparación de los catalizadores

Catalizador	Cu	Mn	Al	Mg	Glicina
<b>Mn-Cu (1:1)</b>	2.5	2.5	20	30	100
<b>Mn-Cu (1:2)</b>	1.25	3.75	20	30	100
<b>Mn-Cu (2:1)</b>	3.75	1.25	20	30	100
<b>Mn</b>	0	5	20	30	100
<b>Cu</b>	5	0	20	30	100

Fuente: elaboración propia

Los óxidos mixtos se obtuvieron a partir de la síntesis por autocombustión, en donde se resalta la fase activa del catalizador (metales Mn y/o Cu respectivamente en cada sólido) con tan solo 5mmol, este valor se seleccionó a partir de una tesis de maestría dentro de la línea de investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales de la Pontificia Universidad Javeriana en donde fueron estudiados varias relaciones (40 a 3 mmol) siendo la de 5mmol la mejor (anexo 1). La solución acuosa resultante se mantuvo con agitación constante aproximadamente entre 200 a 300 rpm al mismo tiempo que fue sometida a evaporación lenta a temperatura de 110°C, durante un intervalo de tiempo de (120-140 minutos) en donde sufrió una deshidratación hasta la obtención final de un gel. El gel se calentó hasta una temperatura de 500°C, proporcionando un choque térmico para llevar a cabo el proceso de ignición, etapa que sucedió en cuestión de segundos. Una vez obtenido el sólido, se procedió a la calcinación a una temperatura de 700°C durante 14 horas, en donde se aseguró la eliminación de residuos de glicina, conformación de los granos, y formación de una estructura cristalina bien consolidada, la temperatura de calcinación fue estipulada teniendo en cuenta una remoción total de nitratos y glicina remanente, a partir de estudios realizados previamente dentro del semillero de investigación (Anexo 2). Una vez obtenidos, los sólidos del proceso de calcinación fueron macerados para homogenizar el tamaño y ser empleados en las reacciones posteriores. La maceración de los sólidos se realizó con el fin de tener un control de partícula uniforme en cada uno de los catalizadores y de esta manera poder realizar una comparación en la actividad entre los sólidos con distintas relaciones. Con el fin de obtener el tamaño homogéneo y un área de contacto similar, se llevó a cabo un proceso de tamizado hasta la obtención de sólidos con dimensiones entre 100 y 200 micras, ya que fue comprobado por ensayos paralelos que el tamaño exterior influía en la reacción. De igual forma se resalta que posterior al proceso de homogenización y macerado el color y la textura final de los sólidos no presento grandes variaciones debido a las bajas cantidades de los metales de la fase activa que los diferenciaban, evidenciándose un tono café claro en donde contenía mayor

cantidad de Mn y un leve oscurecimiento en aquellos que tenía cobre, por lo cual era necesario rotularlos para ser diferenciados, como se muestra en la imagen 7, una comparación entre los sólidos Mn-Cu (1:2) y Mn-Cu (1:1). El procedimiento es expuesto en la Imagen 8, indica de forma clara cada etapa descrita con los resultados pertinentes.

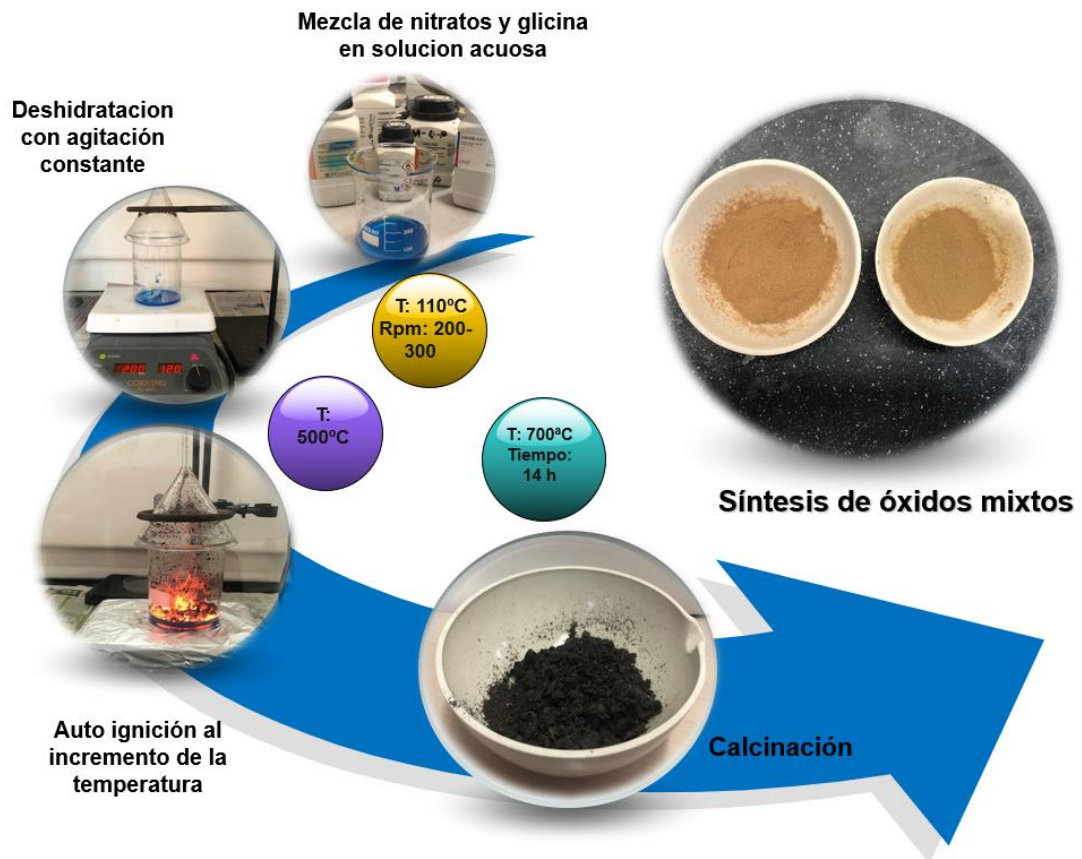
**Imagen 6.** Sólidos en diferentes etapas y resultado final.



Fuente: elaboración propia



**Imagen 7.** Procedimiento para la obtención de catalizadores mediante la técnica de Autocombustión.



Fuente: elaboración propia.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer de forma cualitativa y cuantitativa como está constituido el catalizador, las transformaciones que sufre como consecuencia de los parámetros a los cuales fue sometido durante las etapas presentes en la síntesis y de cómo será su posible correlación al emplearlo durante la reacción de oxidación. La caracterización proporciona tres tipos de información esencial, i) la composición y estructura química, que permite el análisis y determinación de las proporciones de cada una de las fases después de los tratamientos, siendo un método indirecto para observar pérdidas en la síntesis, ii) textura, por medio del cual se obtiene características como la forma y el tamaño, área superficial y disparidad de la fase activa y por último iii) la actividad y selectividad catalítica la cual proporciona una medida cuantitativa de que tanto un sólido acelera una reacción y que tan estable permanece bajo los parámetros de operación<sup>94 95 96</sup>

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies, las técnicas propuestas en el presente trabajo fueron la difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), espectrofotometría de absorción atómica (AA) y adsorción-desorción de N<sub>2</sub> con el fin de determinar las propiedades requeridas en cada caso.

#### 3.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro PANALYTICAL X'PERT PRO MPD equipado con un ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), a una velocidad angular de  $1^\circ/\text{min}$  y un tamaño de paso de  $0.02^\circ\theta$  con el fin de evaluar las fases cristalinas presentes. El registro obtenido en el patrón de difracción, contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos<sup>97</sup>.

---

<sup>94</sup> *Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales.* [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/1/VT%C3%A9cnicas\\_de\\_caracterizaci%C3%B3n\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/1/VT%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8)

<sup>95</sup> Skoog, D.A., West, D.M., *Análisis Instrumental.* Madrid : Mc Graw Hill 2001.

<sup>96</sup> Reimer, I., *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis.* New York : Springer 1985. 45.

<sup>97</sup> Maria, R.G.L., *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5,* 2007, Universidad Nacional Autónoma de México

La caracterización por DRX permitió interpretar y determinar las fases cristalinas que presentan los sólidos una vez calcinados, el tamaño de partícula y la cristalinidad o amorfismo contenido. Una disminución en el tamaño de partícula puede ser debido al aumento en el área superficial resultante de la evolución de gases como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O generados durante el proceso de autocombustión como método de síntesis produciendo un efecto plantilla, conduciendo a materiales con alta porosidad. La cuantificación del tamaño se hace posible mediante la aplicación de la ecuación de Scherre (ecuación 8) y los parámetros que la conforman, en donde K representa el factor de forma adimensional con un valor aproximado de 1; sin embargo, varía en relación al tamaño real del cristal,  $\lambda$ , corresponde a la longitud de onda del Cu (1.5418 nm) que se incidió en el análisis,  $\theta$ , indica el ángulo de Bragg,  $\beta$ , el ancho de altura media del pico de difracción (FMWH) y  $\tau$  el tamaño de grano promedio.

**Ecuación 8.** Ecuación de Scherre.

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

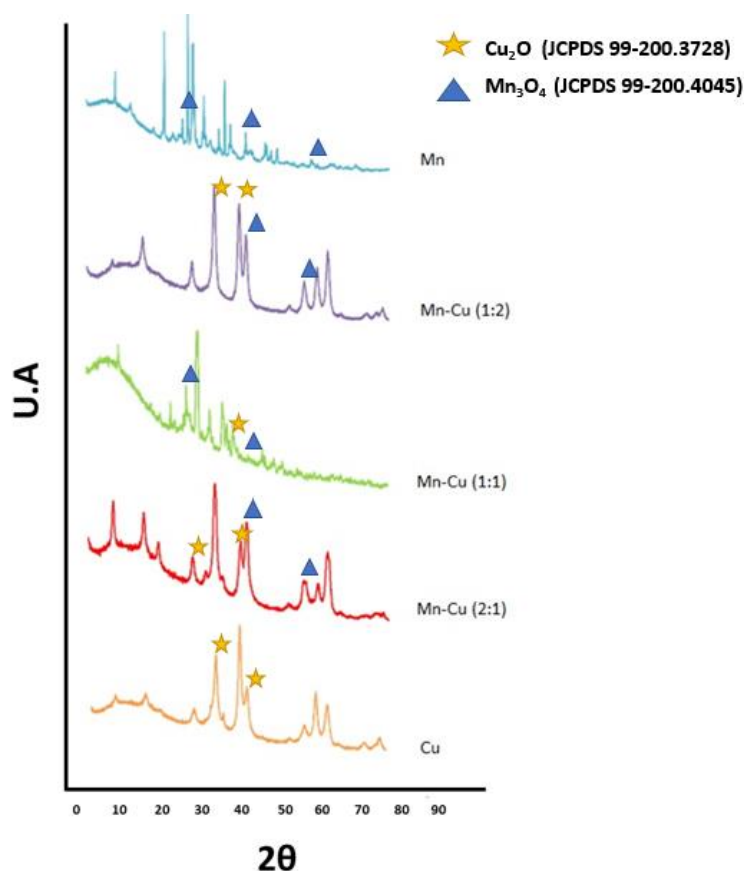
**Imagen 8.** Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD.



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

Con el fin de obtener las características pertinentes, se analizaron los resultados para cada una de las muestras procesadas de catalizador, presentadas en la gráfica 1, las cuales fueron correlacionadas a partir de artículos de referencia y con ayuda de la herramienta MATCH<sup>98</sup>, permitiendo identificar los compuestos presentes y sus posibles combinaciones según bases de datos estándar.

**Gráfica 1.** Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de Mn-Cu



\*Donde U.A. representa unidades arbitrarias de intensidad  
Fuente: elaboración propia.

Para el óxido de Cu mostrado en la gráfica 1, curva ( de color naranja, se detalla la presencia de la fase periclasa (MgO) como forma natural del óxido de magnesio, empelado dentro de las sales de nitrato, teniendo en cuenta la no formación de  $Al_2O_3$  lo que sugiere que el Al hace parte de la red cristalina, ayudando a conservar un efecto estabilizador que permita una mejor dispersión y distribución del Cu como fase activa, de igual forma se observan picos correspondientes a la fase de espinela

<sup>98</sup> Software para la interpretación de perfiles de difracción de rayos X y las fases cristalinas presentes

(Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>) en valores 2θ: de 44.6 y 66.3 propias de los óxidos mixtos generados. Una de las principales señales para el cobre se presenta en 2θ= de 37.5 como fase cristalina de óxido de cobre (CuO), seguido de dos picos menores en 2θ: de 36 y 42.5 las cuales se atribuyen a la cuprita Cu<sub>2</sub>O (**JCPDS 99-200-3728**). Fases importantes en el proceso de oxidación tipo fenton ya que los pares redox Cu(II)/Cu(I) activan moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la producción de radical hidroxilo<sup>99 100</sup>. Al contrario del Cu el perfil de manganeso Mn, representado por la curva de color azul, expone diferentes picos asociados a sus múltiples estados de oxidación, registrando de igual forma las señales correspondientes a la fase periclasa (MgO), junto a fases de tipo espinela, las cuales se ven favorecidas en su formación por las altas temperaturas (450-500°C) alcanzadas durante la síntesis y posterior calcinación (700°C); evidenciando así la efectividad de la autocombustión como método novedoso al obtener las mismas fases en comparación con métodos tradicionales como lo es la coprecipitación, expuesto en referencias literarias<sup>101</sup>. Se muestran señales de MnO<sub>2</sub> a 2θ= de 21 ,28 y 36, el MnO a 2θ= de 26.8 y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 2θ= de 30.5 y 44.35 presentando dichos estados oxidativos como las fases más activas, durante el proceso de oxidación y como fase generadora en la descomposición del peróxido de hidrogeno, resaltando el óxido de manganeso (III) y la fase husmanita Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (**JCPDS 99-200-4045**) como las mayoritarias y más oxidativas en procesos de degradación de contaminantes.<sup>102 103 104</sup>

Dentro de los difractogramas se resalta que para el Cu la fase mayoritaria es la cuprita y para el manganeso es la husmanita. Se destacan estas fases, debido a que en la literatura son las más activas en procesos de oxidación. Las señales de difracción del catalizador mixto de Mn-Cu (x:y) presentan la fase periclasa y la formación de espinelas como ocurre con los óxidos por separado. Las fases cristalinas que se relacionan con los sólidos y señales patrón evaluados

---

<sup>99</sup> Lu, H., et al., *Cu–Mn–Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene*. Journal of Environmental Sciences, 2015. 32: p. 102-107.

<sup>100</sup> Liu, L., et al., *Enhanced catalytic performance of Cu- and/or Mn-loaded Fe-Sep catalysts for the oxidation of CO and ethyl acetate*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. 25(10): p. 1427-1434.

<sup>101</sup> María Haidy Castaño, R.M., Sonia Moreno, *Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol*. Ciencias químicas, 2015((150)): p. 26-35

<sup>102</sup> Lu, H., et al., *Cu–Mn–Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene*. Journal of Environmental Sciences, 2015. 32: p. 102-107.

<sup>103</sup> Monica Răciuletea, b., Géraldine Layracc, Florica Papab, Călin Negriľad, Didier Tichitc, Ioan-Cezar Marcua., *Influence of Mn content on the catalytic properties of Cu-(Mn)-Zn-Mg-Al mixed oxides derived from LDH precursors in the total oxidation of methane*. Catalysis Today, 2017.

<sup>104</sup> Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Mn–Co–Al–Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. 370: p. 167-174.

anteriormente, han presentado una relación de favorecimiento con agentes oxidantes como el oxígeno y el peróxido de hidrogeno para la producción de radicales en la degradación de contaminantes, evidenciando los picos más intensos pertenecientes a  $\text{Cu}_2\text{O}$  con valores  $2\theta=$  de 42.5 y  $2\theta=$  44.35 respectivamente. La relación de Cu y Mn en los sólidos mixtos Mn-Cu (1:2), curva de color verde, y Mn-Cu (2:1), curva de color roja, en comparación con los sólidos de Cu, Mn ya mencionados y Mn-Cu (1:1), curva de color morada, presentan un mayor aumento del FWHM después de la incorporación de los mismos metales en la estructura, lo que puede llegar a conducir una disminución en la cristalinidad sugiriendo que los óxidos que contienen Cu y Mn se pueden identificar como estructuras amorfas y altamente dispersas. La disminución del tamaño de partícula del sólido de Mn tras la incorporación del metal Cu (Mn-Cu), revela un posible efecto de distribución de este último sobre los óxidos de manganeso, siendo más importante el cambio del tamaño de partícula en el óxido Mn-Cu 1:2.<sup>105 106</sup>

El tamaño de grano promedio se obtuvo a partir de la ecuación de Scherrer, teniendo en cuenta cada parámetro que la conforma, en donde el ancho de altura media del pico (FWHM) para cada catalizador se presenta en la tabla 4. Se puede observar que para el sólido de Mn el tamaño de partícula es mayor en relación a los catalizadores que presentan Cu, por lo cual al agregar Cu como fase activa hay una disminución de tamaño partícula lo que podría resultar en una mejor distribución en el catalizador. El sólido Mn-Cu (1:2) y Mn-Cu (2:1) resaltan los menores tamaños de partícula indicando una buena distribución de la fase activa en la superficie y por ello una posible mejor actividad catalítica la cual se evidencia en análisis posteriores<sup>107 108</sup>.

---

<sup>105</sup> Lu, H., et al., *Cu–Mn–Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene*. Journal of Environmental Sciences, 2015. 32: p. 102-107.

<sup>106</sup> Zhao, H., et al., *Textual properties of Cu–Mn mixed oxides and application for methyl formate synthesis from syngas*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. 54: p. 117-125.

<sup>107</sup> Aguilera, D.A., et al., *Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 104(1): p. 144-150.

<sup>108</sup> J. Bertrán y J. N., *Química Física* 1era Edición ed. Vol. 2. 2002.

**Tabla 4.** Tamaño de partícula de los solidos

<i>Catalizador</i>	<i>Fase cristalina</i>	<i>FWHM</i>		<i>2θ</i>		<i>Tamaño del cristal (nm)*</i>	
		<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>		
<i>Mn</i>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.25253	-----	44.35		6.59	---
<i>Cu</i>	Cu <sub>2</sub> O	-----	0.87692	42.5		----	1.89
<i>Mn-Cu (1:1)</i>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Cu <sub>2</sub> O	0.28	0.32438	44.35	42.5	5.51	5.09
<i>Mn-Cu (2:1)</i>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Cu <sub>2</sub> O	0.9153	0.88395	44.35	42.5	1.82	1.87
<i>Mn-Cu (1:2)</i>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Cu <sub>2</sub> O	1.2066	1.22117	44.35	42.5	1.38	1.35

\*Tamaño de cristal determinado con los ángulos 44,35 y 42.5 2θ para los metales Manganeso y cobre respectivamente.

Fuente: elaboración propia

### 3.2 ANÁLISIS POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA TPR-H<sub>2</sub>

La reducción a temperatura programada con hidrogeno (TPR-H<sub>2</sub>), se efectuó en el equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME imagen 9, donde se lleva a cabo una reducción con una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>/Ar 10% v/v analizando los procesos de reducibilidad en función de la temperatura. El equipo consta de un detector de conductividad térmica (TCD). Para la medición se emplea una celda de cuarzo en la cual se agrega aproximadamente 100mg de la muestra, a un flujo de 650mL/min de Ar permitiendo la desgasificación a una temperatura de 500°C durante una hora, posteriormente se añade el flujo de H<sub>2</sub> de 150 mL/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Este experimento permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, de acuerdo a las distintas temperaturas de reducción presentadas, de la misma forma permite estimar la cantidad relativa de cada una de estas especies, según el área bajo la curva de consumo de H<sub>2</sub>.

**Imagen 9.** Equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME.



Fuente: elaboración propia.

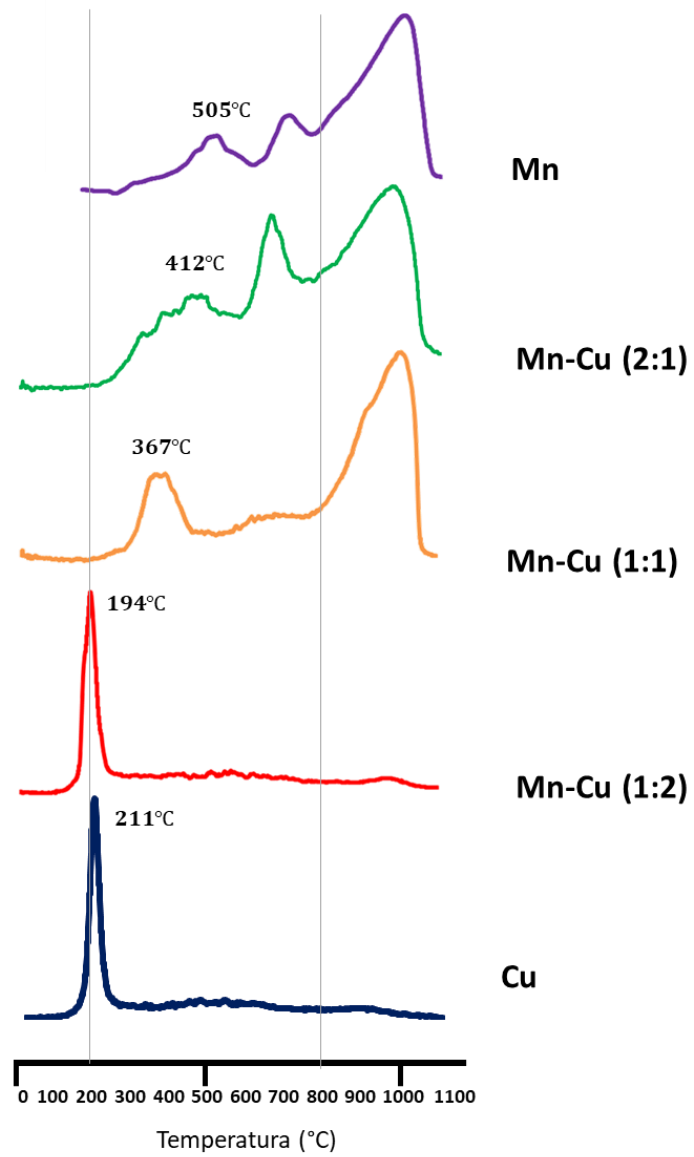
Los resultados de los análisis por TPR-H<sub>2</sub> para los catalizadores se muestra en la gráfica 2, dando la posibilidad de analizar cada muestra en referencia a la fase activa. En los procesos de oxidación se espera tener menores temperaturas de reducibilidad, ya que esto indica menor gasto energético, para mantener la reacción a una temperatura determinada. La muestra de Mn, representada por la curva color morado, presenta un perfil complejo asociado a los múltiples estados de oxidación posibles del Mn (resultado asociado a su difractograma, (gráfica 1), observando las diferentes zonas de reducibilidad de acuerdo a la interpretación y a la literatura como lo muestra la tabla 5 en cada intervalo de temperatura <sup>109</sup>.

---

<sup>109</sup> Aguilera, D.A., et al., *Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(1): p. 144-150.



**Gráfica 2.** Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR)



Fuente: elaboración propia.

**Tabla 5.** Rangos de temperatura para el Mn.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura</i>	<i>TPR asignado</i>
<i>Mn</i>	< 300°C	Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub> a Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sup>+4</sup> -> Mn <sup>+3</sup> )
	350-450	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Mn <sup>+3</sup> -> Mn <sup>+2</sup> )
	500-600	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a MnO
	>600 °C	Mn en fase espinela

Fuente: elaboración propia

En el caso del catalizador Cu, asociado a la curva de color azul, se presenta un pico a temperaturas aproximadamente de 200°C a 300°C y otro pico de reducción por encima de los 450°C. Según *Chmielarz et al. (2003)* el pico de baja temperatura se puede atribuir a la reducción de cationes de Cu<sup>+2</sup> a Cu<sup>0</sup>, mientras que el pico ancho, pero poco pronunciado se debe a la hidrogenación de carbonatos residuales<sup>110</sup>.

En el caso de las muestras binarias Mn-Cu (x:y) los perfiles de interpretación son aún más complejos debido a las posibles combinaciones de diferentes estados de oxidación de Mn y Cu mostrando un comportamiento de reducción diferente, con respecto a los óxidos por separado. Comparando las temperaturas de reducción del sólido con solo Mn y los sólidos que presentan Cu, es evidente el desplazamiento a menores temperaturas para los óxidos mixtos Mn-Cu, indicando que la reducción de los óxidos de manganeso es más fácil cuando se adiciona Cu y observándose un corrimiento más pronunciado en el óxido Mn-Cu (1:2), presentado en la curva de color rojo y evidenciado en la temperatura expuesta en la tabla 9 en comparación a los demás sólidos. Este resultado puede ser atribuido al incremento de la movilidad de oxígeno por la presencia de un segundo metal de transición (Cu) y a la disminución de los tamaños de partícula que puede facilitar el comportamiento redox de los materiales<sup>15</sup>. Indicando que los procesos de reducción a temperatura ambiente sean más favorables, en relación no solo al pico de la curva, si no al *light off* que presenta el cual oscila a temperaturas más bajas, en donde se inician procesos de oxidación-reducción.

<sup>110</sup> Jabłońska, M., et al., *Hydrotalcite derived (Cu, Mn)-Mg-Al metal oxide systems doped with palladium as catalysts for low-temperature methanol incineration*. Applied Clay Science, 2015. 114: p. 273-282.

**Tabla 6.** Temperatura máxima de reducción para los catalizadores.

<i>Catalizador</i>	<i>T máx (°C)</i> <i>TPR-H<sub>2</sub></i>
<b><i>Mn</i></b>	505
<b><i>Cu</i></b>	211
<b><i>Mn-Cu (1:1)</i></b>	367
<b><i>Mn-Cu (1:2)</i></b>	194
<b><i>Mn-Cu (2:1)</i></b>	412

Fuente: elaboración propia.

### 3.3 ADSORCIÓN- DESORCIÓN DE N<sub>2</sub>

La textura porosa de los catalizadores fue analizada mediante isothermas de N<sub>2</sub>, resultados que permitieron obtener propiedades tales como el área superficial (o superficie específica), volumen y distribución de tamaños de los poros para los diferentes catalizadores, propiedades relacionadas directamente con el método de síntesis. La técnica se llevó a cabo a través del equipo de referencia ASAP 2020-micromeritics como se muestra en la imagen 10, midiendo aproximadamente 200 mg de muestra de cada sólido para los ensayos respectivos. Las muestras fueron desgasificadas a temperatura constante de 200°C, bajo un vacío de 10<sup>-4</sup> mmHg, en donde el gas nitrógeno fue introducido y adsorbido utilizando relaciones progresivas de P/Po conocido como método volumétrico. Luego de ello, se procedió a enfriar las muestras desgasificandolas con una bomba turbomolecular en una atmósfera de nitrógeno. La presión de saturación de nitrógeno se midió cada dos horas, tomando como referencia un valor para el área ocupada por una molécula de nitrógeno de 0,162 nm<sup>2</sup> y un diámetro cinético con valor de 3,65Å.

**Imagen 10.** Equipo ASAP 2020 Micromeritics.



Fuente: elaboración propia.

El área superficial, correspondiente al área externa del sólido accesible al nitrógeno gaseoso, se determinó por aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmer-Teller (BET), valor arrojado directamente del equipo, los resultados obtenidos de las muestras se evidencian en la gráfica 3, donde se exhiben representaciones que ajustan a una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos. Adicionalmente a la interpretación de la isoterma, se realizó una clasificación conforme al fenómeno que se presenta cuando la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción indicando la presencia de microporos, respuesta factible a la clase de sólidos analizados, los cuales permiten ser clasificados según la (IUPAC) a una histéresis tipo (H3) representativa de una estructura que contiene poros con tamaños y formas no uniformes<sup>111 112</sup>.

El área superficial en los sólidos es una característica fundamental de estudio indicando la posible eficiencia en la actividad de la reacción, la cual resulta ser proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible. Su análisis permite una interpretación de la velocidad e interacción entre el material

---

<sup>111</sup> Liu, L., et al., *Enhanced catalytic performance of Cu- and/or Mn-loaded Fe-Sep catalysts for the oxidation of CO and ethyl acetate*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. 25(10): p. 1427-1434.

<sup>112</sup> Rouquerol F., R.J.a.S.K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>. 1999.

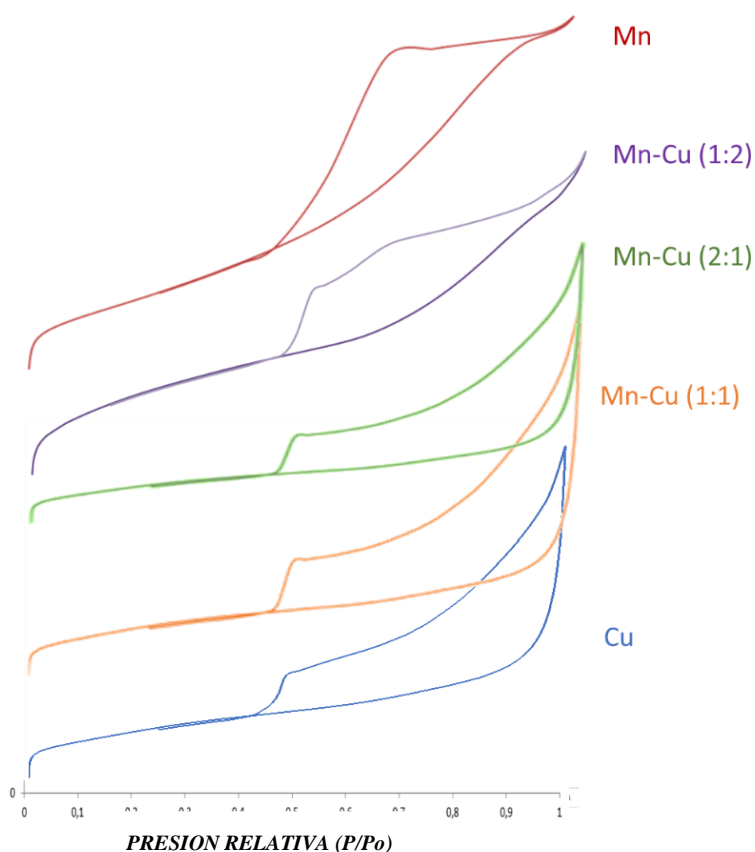
sólido y el líquido del agua, determinando una mayor o menor exposición de los sitios activos en relación a su porosidad en donde el contaminante pueda ser adsorbido y empiece el efecto de oxidación, que los poros sean muy pequeños para que el área aumente.

Estos materiales tienen una gran área superficial interna, ya que estos llenos de poros de tamaños y dimensiones variadas. Las áreas de superficie BET de los sólidos se resumen en la tabla 10, en donde se puede observar que la muestra Mn-Cu (1:2) posee un área superficial  $92\text{m}^2/\text{g}$  menor que el sólido con solo Cu ( $112\text{m}^2/\text{g}$ ), probablemente debido al bloqueo parcial de los poros, y a la adición de la fase activa, donde la introducción de Mn en la estructura disminuye el área superficial y el volumen del poro del material. El área resultante se atribuye a la evolución de gases como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  generados durante el proceso de combustión<sup>113</sup>. En consecuencia, los sólidos que presentan mayor área superficial son los que presentan como fase mayoritaria el metal cobre. Siendo de esta manera el sólido mixto Mn-Cu (1:2) el sólido con mayor área en comparación a los otros sólidos de doble metal en la fase activa.

---

<sup>113</sup> Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Effect of Mg and Al on manganese oxides as catalysts for VOC oxidation*. Molecular Catalysis, 2017. 443: p. 117-124.

**Gráfica 3.** Isotermas de adsorción/desorción  $N_2$



Fuente: elaboración propia.

**Tabla 7.** Área superficial de BET

<i>Catalizador</i>	<i>BET Área [m<sup>2</sup>/g]</i>
<i>Mn</i>	71
<i>Cu</i>	112
<i>Mn-Cu (1:2)</i>	92
<i>Mn-Cu (1:1)</i>	55
<i>Mn-Cu (2:1)</i>	62

Fuente: elaboración propia.

### 3.4 ANÁLISIS QUÍMICO

Para determinar la composición final de los sólidos después del proceso de auto combustión y calcinación se estableció un método apropiado para la preparación y digestión de las cinco (5) muestras mediante calentamiento en microondas previo al análisis de espectrofotometría de absorción atómica, que permitió observar los

elementos presentes a niveles de concentración de mg/L para cada uno; midiendo así concentraciones de Mg, Al, Cu y Mn respectivamente.

Para cuantificar las muestras de óxidos mixtos se realizaron dos etapas:

En la primera etapa se realiza el planteamiento para la digestión de las muestras. Para los catalizadores bimetálicos se seleccionó una digestión acida en donde una cantidad de 0.2 g de catalizador adicionados a 1.5 ml de ácido clorhídrico, 2 ml de ácido nítrico y 0.5 ml peróxido de hidrogeno permitieron la descomposición de la materia en fracciones simples, como iones, agua y gases remanentes de la mezcla de los ácidos. Las muestras obtenidas se llevaron a un horno de microondas de referencia Milestone Ethos Plus (imagen 11) con una temperatura optima aproximadamente de 170°C y un tiempo de exposición promedio de 30 minutos establecido para sólidos según literatura<sup>114</sup>. Se dejó enfriar la muestra durante 15 minutos para ser filtrada y asegurar la remoción total de partículas que pueden interferir en la lectura, una vez obtenida la muestra se diluye en volúmenes conocidos para ajustar a la curva patrón. El método de digestión tiene algunas ventajas tales como, evitar la pérdida de analitos por volatilización y contaminación de las muestras, logrando así disminuir el grado de error<sup>115</sup>.

**Imagen 11** Equipo Milestone Ethos Plus.



Fuente: elaboración propia.

---

<sup>114</sup> Catarina, M. "Método de Determinación Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica"  
"http://catarina.udlap.mx/u\_dl\_a/tales/documentos/leia/morales\_g\_lt/apendiceB.pdf"  
" "

<sup>115</sup> Gomez, E.G. *Metodo General por Microondas de Difestión Ácida en Matrices Ambientales* 2009.

La segunda etapa permitió analizar las concentraciones por absorción atómica, mediante un espectrofotómetro de referencia Agilent 280, (imagen 12), para lo cual fue necesario generar soluciones patrón y obtener de esta manera las curvas de calibración de cada uno de los metales Mg, Al, Mn y Cu respectivamente, y así poder cuantificar basado en el principio de medición de la ley de Lambert Beer, en donde los electrones de los átomos en el atomizador son promovidos a orbitales más altos por un instante de tiempo, mediante la absorción de una cantidad de energía. Dado que la cantidad de energía que suministra la llama es conocida, al igual que la cantidad restante en el detector, es posible tener una señal proporcional a la concentración del elemento.

**Imagen 12.** Espectrómetro De Absorción Atómica De Agilent 280 Fs



Fuente: elaboración propia.

La composición química de los sólidos obtenida después del proceso total se detalla en la tabla 8, mediante relaciones molares entre los elementos Mn/Al y Cu/Al. Todos los catalizadores revelan una composición química similar y consistente con la relación nominal empleada en la síntesis, resaltando que el método de autocombustión permite obtener sólidos sin ninguna pérdida respecto al valor teórico.



**Tabla 8.** Análisis químico de los sólidos preparados.

<i>Muestra</i>	<i>Experimental</i>		<i>Teórico</i>	
	$\frac{Mn}{Al}$	$\frac{Cu}{Al}$	$\frac{Mn}{Al}$	$\frac{Cu}{Al}$
<i>Mn</i>	0.33	---	0.34	---
<i>Cu</i>	---	0.33	---	0.34
<i>Mn-Cu (1:1)</i>	0.16	0.17	0.17	0.17
<i>Mn-Cu (1:2)</i>	0.11	0.23	0.11	0.23
<i>Mn-Cu (2:1)</i>	0.24	0.10	0.23	0.11

Fuente: Elaboración propia.

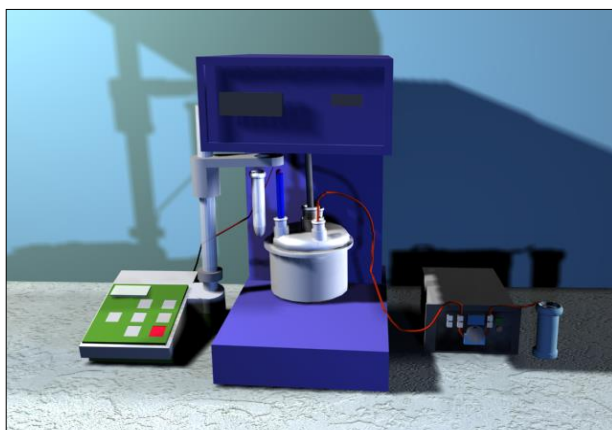
## 4. ACTIVIDAD CATALITICA

Es notable que la actividad catalítica de una muestra, suele estar asociada con varios factores a tener en cuenta; por lo cual se evaluó la degradación del Cristal Violeta (CV) como molécula modelo a partir de la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno a condiciones específicas, identificando tanto el grado de eficiencia de los sólidos sintetizados con respecto a su actividad en tiempos de degradación, selectividad a sustancias menos complejas o mineralización total, al igual que la manera de correlacionarlas con los resultados y análisis observados durante la caracterización, obteniendo de esta manera el catalizador más promisorio para la remoción de colorantes tipo triarilmetano.

### 4.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La fase de reacción y prueba catalítica de los precursores sintetizados, se realizó utilizando la molécula CV, por su tamaño y propiedades fisicoquímicas, haciéndola atractiva para el empleo como modelo de respuesta en el estudio de la estabilidad estructural de los óxidos mixtos obtenidos. Para comprobar la eficiencia del catalizador se utilizó un reactor tipo semi-batch (Imagen 13), con condiciones de reacción presentadas en la tabla 12<sup>116</sup> 117.

**Imagen 13.** Diseño montaje evaluación catalítica.



Fuente: elaboración propia.

---

<sup>116</sup>Everaert, K. and J. Baeyens, *Catalytic combustion of volatile organic compounds*. Journal of Hazardous Materials, 2004. 109(1): p. 113-139.

<sup>117</sup> Pérez, A., R. Molina, and S. Moreno, *Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors*. Applied Catalysis A: General, 2014. 477: p. 109-116.

Las condiciones de operación, se especificaron conforme a estudios previos y a un seguimiento de trabajos que se desarrollan por grupos de investigación, entre los que se encuentra la línea de investigación de tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ), en los cuales se estipulan patrones de referencia respecto a la degradación de colorantes por métodos de oxidación catalítica. Es así como la concentración de cristal violeta de 50ppm fue establecida para un tratamiento terciario, en donde las concentraciones ya han sido disminuidas, presentando valores bajos, respecto a los valores del agua de vertimiento sin tratamientos anteriores. Adicionalmente parámetros como la temperatura, la presión y el flujo de peróxido a condiciones moderadas (T: 25°C y P: 1atm), son objeto de estudio en el presente trabajo, el cual busco ver que tan eficiente resulta en el tiempo y velocidad de degradación, al disminuir dichas condiciones, respecto a las empleadas para dichos métodos los cuales oscilan en temperaturas de 120-160°C y presiones de 2 a 3 bares.<sup>118</sup>

**Tabla 9.** Condiciones especificadas de operación

Variable	Cantidad
Concentración de disolución a tratar	50 ppm
Volumen del líquido a tratar	200 mL
Caudal de aire	2mL/ min
Temperatura de reacción	25°C
Agitación	600 rpm
Caudal de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1M 2mL/h
Presión de operación	Presión atmosférica

Fuente: elaboración propia.

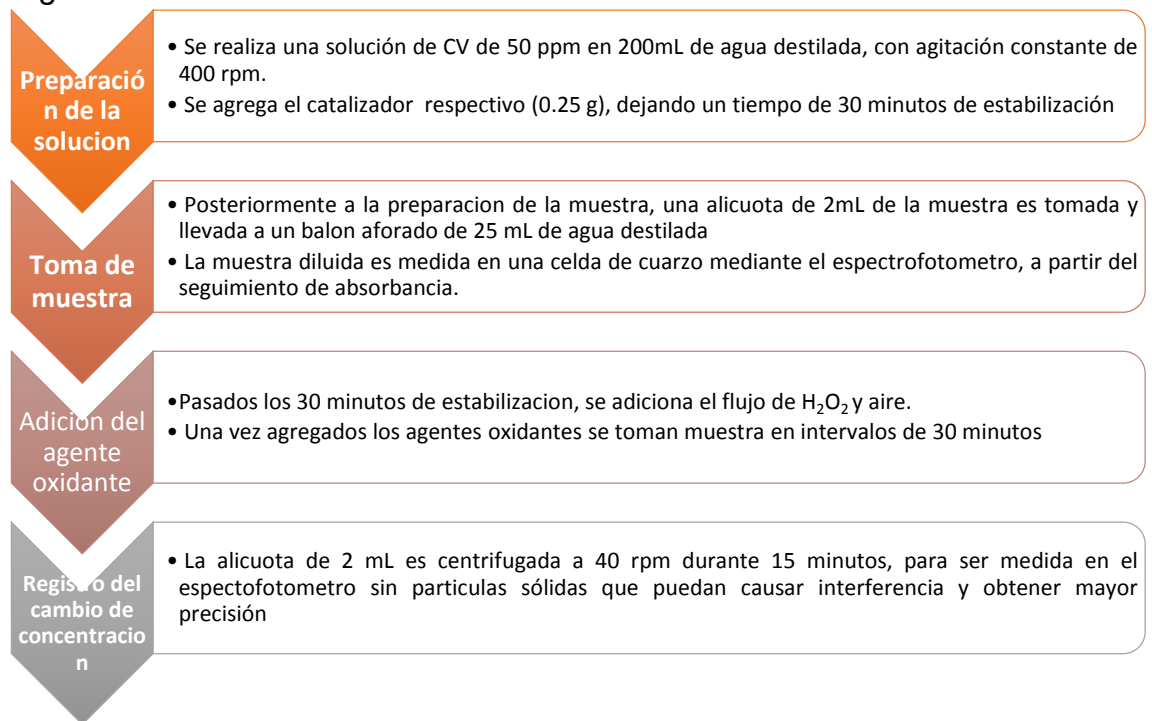
Dentro de los factores a tener en cuenta para la actividad catalítica se evaluó:

**4.1.1 Efecto de la dosis del catalizador.** Con el fin de dar seguimiento a la degradación de una muestra preparada directamente en el laboratorio con una concentración de 50 ppm de CV, se establecieron las condiciones mostradas en la tabla 9. El porcentaje de remoción fue determinado a través de la técnica de colorimetría por espectrofotometría UV-Vis, analizando cada 30 minutos alícuotas de 2mL y llevándolas a un volumen de 25 mL de agua destilada, en ausencia de sólidos, por lo que se hizo necesario realizar previamente una centrifugación

<sup>118</sup> Wu Yao, W.Z., Yang Wu, Xiaoyu Wang, Tunike Jianati, *Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater by Solidified Landfilled Sludge and its Modified Products*. Pol. J. Environ. Stud. 24(3): p. 777-785.

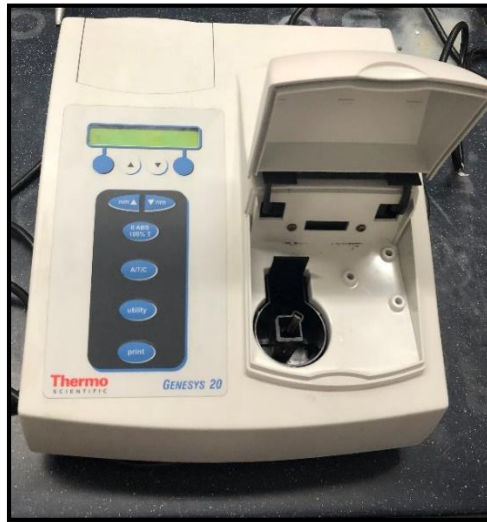
durante 15 minutos a 40rpm y ver de esta manera el proceso de desaparición del color a una absorbancia específica. Los tiempos de muestreo fueron cada 30 minutos, teniendo en cuenta el tiempo cero como la muestra del colorante en solución (50ppm), tiempo 1 la mezcla con la adición del catalizador después de media hora asegurando la homogenización completa, tiempo que fue propuesto para asegurar la activación del catalizador en el medio y determinar posibles efectos de adsorción, establecido desde un inicio en referencia al proyecto de Maestría del grupo de Investigación de la Universidad Javeriana, tiempo 2, pasado 30 minutos de la mezcla en presencia de aire y peróxido de hidrógeno. El procedimiento es resumido en el diagrama expuesto más adelante. El método que se empleó se realizó mediante el uso de un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20 (imagen 14) con una longitud de onda de 590 nm respectiva al máximo de la absorbancia para el cristal violeta.

**Diagrama. Procedimiento de reacción y toma de muestras para análisis de la degradación.**



Fuente: elaboración propia.

**Imagen 14.** Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20.



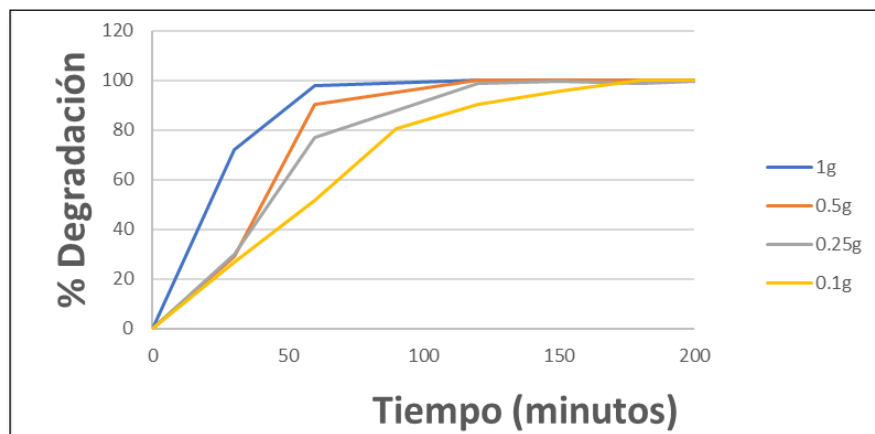
Fuente: elaboración propia.

El porcentaje de remoción se calculó a partir de las absorbancias, haciendo uso de la ecuación 9, en donde  $A_0$  representa la absorbancia inicial del CV, como indicador de la concentración y  $A(t)$ , la absorbancia en un tiempo determinado. Los resultados del sólido Mn-Cu (1:1) en diferentes cantidades son expuestos en la gráfica 4.

**Ecuación 9.** Porcentaje de remoción a partir de las absorbancias

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

**Gráfica 4.** Efecto de la masa del catalizador.



Fuente: elaboración propia.

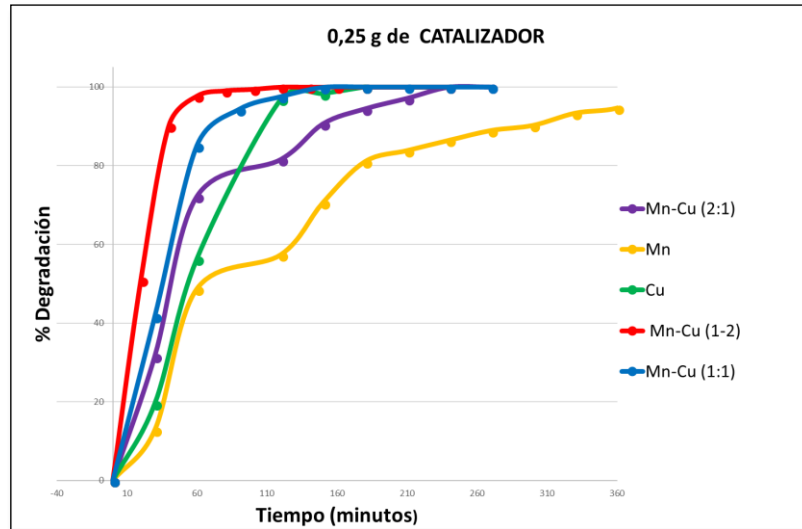
Las cantidades evaluadas se realizaron con el catalizador Mn-Cu (1:1) debido a que se buscaba determinar el valor adecuado en el cual fuera posible evidenciar una relación cooperativa entre los metales Mn y Cu para la degradación del contaminante, estableciendo una posible disminución en la cantidad de materia prima empleada, aumentando la cantidad disponible de sólido para posteriores ensayos y asegurando un buen rendimiento en los tiempos de reacción. Las cantidades escogidas fueron 1g, 0.5g, 0.25g y 0.1g debido a artículos referenciados, los cuales toman como base 1g de catalizador en reacciones tipo Fenton, se disminuyó la cantidad para observar que tan significativa era la variación en los tiempos de reacción que aseguraran la remoción del contaminante, con cada una de las cantidades seleccionadas.

Se observó según la gráfica 5, que con cualquier cantidad seleccionada de catalizador se obtiene el 100% de degradación; sin embargo, con un aumento en la dosis catalítica los tiempos de degradación disminuyeron considerablemente, gracias al incremento de sitios activos del sólido, en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, es así como la mayor eficiencia se obtiene con 1g de catalizador en un tiempo de 60 minutos. Sin embargo, en consideración tanto de eficiencia como de costos se selecciona una cantidad de catalizador de 0.25g con tiempos cortos de reacción de aproximadamente 110 minutos mediante el catalizador Mn-Cu (1:1) y menor gasto de materia prima, respecto al empleado para cada reacción. Teniendo en cuenta la relación tiempo de degradación y cantidad de catalizador con un 75% de catalizador menos respecto a 1g el aumento del tiempo de remoción es del 45%. Debido a estos resultados se estableció un valor de 0.25g como la cantidad de catalizador en las reacciones posteriores.

**4.1.2 Efecto de la relación molar Mn/Cu.** Para determinar el efecto cooperativo entre Cu y Mn se sintetizaron 5 sólidos con diferentes proporciones de fase activa, enunciadas con las nomenclaturas respectivamente: (Mn, Cu, Mn-Cu (1:1), Mn-Cu (2:1) y Mn-Cu (1:2)). Para determinar la mejor relación molar, se evaluó la degradación con una cantidad previamente seleccionada de 0.25g. Los resultados se muestran en la gráfica 5, en donde las actividades catalíticas de la muestra Mn-Cu (1:2) fueron más altas que las de las muestras de Mn-Cu (1:1) > Mn-Cu (2:1) > Cu > Mn, con tiempos de degradación de tan solo 80 minutos, presentando una influencia de la relación molar sobre la actividad catalítica. De esta manera se evidencia un efecto cooperativo puesto que se presenta un fenómeno sinérgico con la relación molar y una correlación en la que el uso de las fases activas mixtas, también optimiza las características fisicoquímicas y las propiedades catalíticas en comparación con el sistema exclusivamente de Mn o Cu. Adicionalmente se evidencia una relación de menores tiempos de degradación del CV, en aquellos sólidos cuyo contenido del Cu está en mayor proporción, respecto aquellos que tienen Mn, por lo cual el Cu juega un papel importante en la obtención de radicales. Dicho parámetro se relaciona con los perfiles de TPR-H<sub>2</sub> en donde las temperaturas con menor reducibilidad, concuerdan con el sólido de mejor actividad catalítica corroborando la eficiencia en condiciones moderadas planteadas para la

degradación del colorante CV y la posible implementación en tratamiento de aguas emanadas de industrias, reduciendo costos en los métodos aplicados actualmente.

**Gráfica 5.** Porcentaje de remoción del cristal violeta (CV), con las 5 concentraciones molares empleadas.



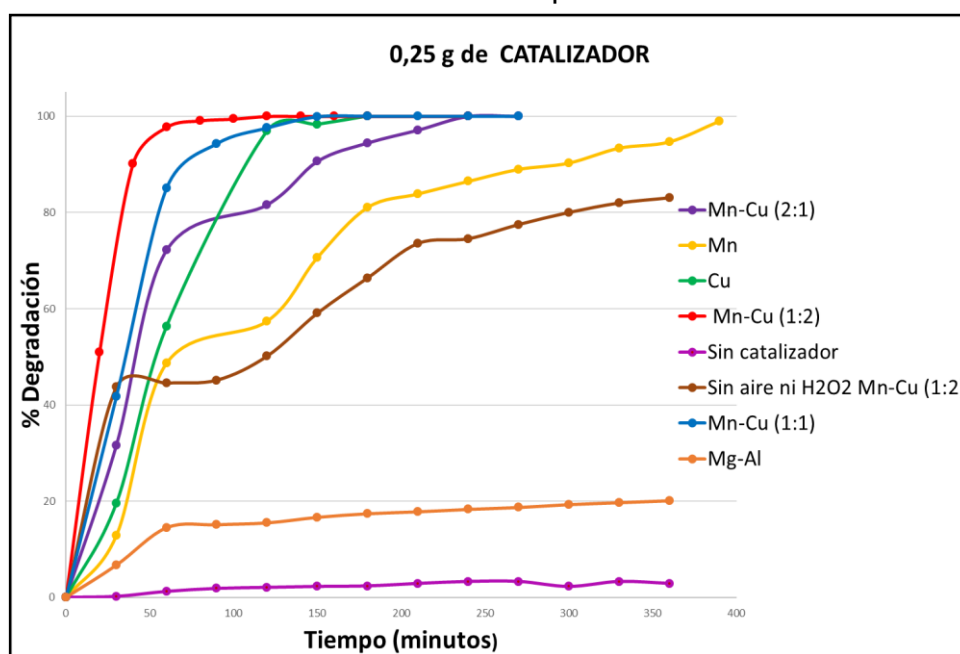
Fuente: elaboración propia.

**4.1.3 Efecto de la viabilidad del catalizador en el método de oxidación.** para garantizar la mineralización parcial o completa del colorante CV en aguas residuales, se recurrió al método de oxidación con peróxido de hidrogeno en fase húmeda, como uno de los más promisorios según la literatura, y asegurar el funcionamiento tanto de los metales de transición para la descomposición rápida del  $H_2O_2$ , como el rompimiento de las cadenas mediante el radical  $\bullet OH$ , en un ciclo repetitivo de oxidación-reducción en presencia de oxígeno suministrado en una corriente de aire con flujo (de 2mL/ min). Se realiza un ensayo tomado como blanco analítico en el proceso de degradación, sin añadir catalizador con el fin de determinar si el peróxido de hidrógeno en presencia de una corriente de aire es capaz de degradar la molécula. Como se evidencia en la gráfica 6, el porcentaje de degradación no supero el 3% por lo cual la presencia de catalizador es necesaria, confirmando el carácter catalítico del proceso. De igual forma para ver la factibilidad de la técnica se empleó un ensayo sin adición de  $H_2O_2$  ni aire en el cual, aunque las conversiones no llegaron al 100% se presentan un porcentaje mayor al 50% a un tiempo aproximado de 350 minutos, tiempo que tres veces mayor que el resultado obtenido con la presencia del agente oxidante, en el cual si se alcanza la remoción completa, siendo evidente la importancia de un agente oxidante como el aire y el  $H_2O_2$ , ya que la formación de radicales permite facilitar la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja donde el ataque sobre los sustratos orgánicos ocurre muy rápidamente, principalmente sobre enlaces C-H, llevando a

la formación de radicales orgánicos (R·), por lo cual tanto la funcionalidad el catalizador como de un agente oxidante se observa en los porcentajes de remoción.

Adicionalmente se realizó una tercera comparación en la cual se estudió la funcionalidad del catalizador respecto a la fase activada Mn y/o Cu en relación a un catalizador que solo presentaba Mg-Al (matriz). Las condiciones de reacción fueron las mismas que se ha empleado durante todo el desarrollo experimental, generando la línea color naranja en la gráfica, la cual presenta un porcentaje de degradación no mayor al 20% a las 6 horas de reacción. Planteando de esta manera la notable influencia de agregar un metal de transición ya sea Mn y/o Cu en la estructura del catalizador, para la obtención de radicales hidroxilos y finalmente al rompimiento de los enlaces que conforman la molécula del Cristal Violeta (CV) viéndose beneficiado en la remoción total.

**Gráfica 6.** Porcentaje de remoción del cristal violeta (CV) variando algunas condiciones de operación.



Fuente: elaboración propia.

**4.1.4 Lixiviados después de la reacción.** Dentro de las propiedades catalíticas, la estabilidad de los catalizadores es una de las variables a optimizar a nivel industrial ya que se ve directamente relacionada tanto con la vida útil y la actividad misma del catalizador, así como la eficiencia del proceso y los costos de producción.



Trabajos relacionados con la degradación, se han centrado en el tratamiento de colorantes y pigmentos como compuestos altamente contaminantes, en donde algunos de los sistemas catalíticos estudiados, presentan limitaciones como la desactivación del catalizador relacionada con la baja estabilidad a condiciones de operación específicas (medios ácidos), observándose tanto una pérdida progresiva de su actividad como una contaminación adicional en las aguas por causa de la alta lixiviación de la fase activa de catalizadores heterogéneos. De este modo, la mejora de la estabilidad y la vida media del sistema catalítico fue uno de los puntos clave para el desarrollo del proceso CWPO en condiciones moderadas, tanto de temperatura (25°C), pH, presión (1 atm), flujos de aire (2mL/min) y presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Al terminar la prueba catalítica con cada uno de los precursores sintetizados, se evaluó la estabilidad de las fases activas tomando las soluciones después del tiempo de reacción final y filtrándolas para separar el sólido de la fase acuosa y valorar la posible lixiviación de los metales del catalizador durante la reacción, a partir de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica en un equipo de referencia Agilent 280, con una alta sensibilidad de 0.1 ppm. Como resultado de esta prueba se evidencia que no hay concentración remanente de Mn y Cu, indicando que la fase activa incorporada en el sólido es estable bajo las condiciones de reacción, lo cual ratifica que no se está generando contaminación adicional apreciable en el medio de reacción, lo cual podría estar relacionado con respecto a las condiciones de operación en el reactor: de pH cercano a la neutralidad y temperatura ambiente, así como las bajas proporciones estequiometrias contenidos de las sales de metal empleados en la preparación de los sólidos <sup>119 120</sup>.

## 4.2 EFECTO DE LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN

**4.2.1 Carbono Orgánico Total (TOC).** La mineralización del Cristal Violeta (CV) se evaluó mediante el análisis del carbono orgánico total (TOC) como parámetro establecido para determinar la eliminación o remoción de contaminantes en aguas residuales. Con el fin de comprobar la viabilidad del método de degradación se empleó un analizador modelo TOC-L CPH como se muestra en la imagen 15, el cual hace uso de un detector de infrarrojo no dispersivo para cuantificar el dióxido de carbono originado por la muestra.

La técnica consiste en la medición tanto del carbono total (TC) como del carbono inorgánico (IC) cuya diferencia corresponde a la cantidad de carbono orgánico total (TOC) presente en la solución. Para ello se inyecta la muestra con un caudal de aire de 150 mL/ min y un 99,99% de pureza, en un horno de combustión con una

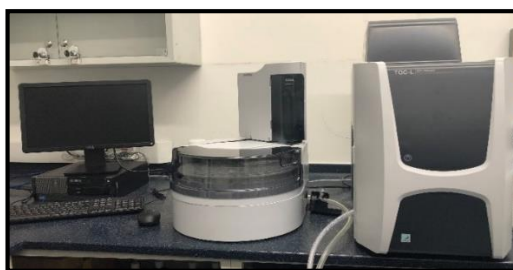
---

<sup>119</sup> Barroso, a.r., *catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno*, 2010, universidad autónoma de madrid facultad de ciencias, sección de ingeniería química.

<sup>120</sup> Castillo, j.g.c.l.f.b.-b.e., *actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. quím. nova, 2012. **35**(6).

temperatura de operación de 720°C, que contiene un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el horno, se produce la combustión de los compuestos carbonosos contenidos en la muestra, y el CO<sub>2</sub> generado en este proceso es determinado por el detector de infrarrojo. En el mismo instante es medido el carbono inorgánico (IC) a partir de la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de ácido fosfórico al 20% en volumen, donde se desprende el CO<sub>2</sub>, 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 infrarrojo.

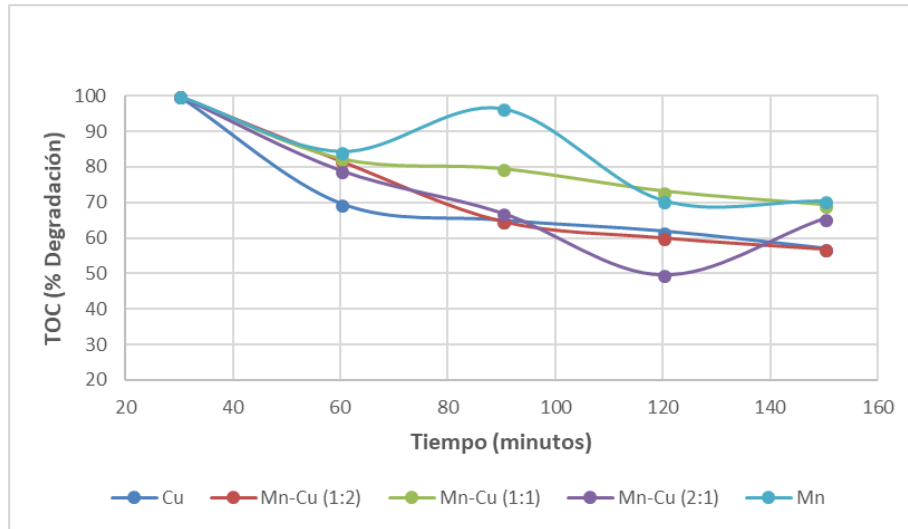
**Imagen 15.** Analizador Modelo TOC-L CPH.



Fuente: elaboración propia.

Para tener en cuenta un seguimiento en la degradación del colorante se mide la cantidad de materia orgánica de la muestra cada 30 minutos, observándose una clara disminución en el valor de TOC debido a los rompimientos que sufren las moléculas complejas de materia orgánica, gracias a los radicales e hidroxilos formados, en donde se espera una disminución total hasta la obtención final de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; sin embargo se tiene en cuenta que la reacción no se completa en su totalidad obteniendo una conversión máxima de TOC para cada uno de los sólidos como se muestra en la gráfica 7 y destaca en la tabla 10, en donde se establece nuevamente el sólido Mn-Cu (1:2) como el catalizador más promisor relacionándolo con los datos ya mencionados; no obstante, se verifica la formación de subproductos a partir de un seguimiento del carbono inorgánico total, permitiendo establecer la formación de compuestos inorgánicos en especial ácidos carboxílicos en tiempos intermedios y tiempo final de reacción, ya que el valor de degradación del TOC no supero el 50% indicando la alta complejidad en la degradación de materia orgánica y su mineralización.

**Gráfica 7.** Porcentaje (%) de degradación TOC.



Fuente: elaboración propia.

**Tabla 10.** Porcentaje de TOC a los 150 minutos.

Sólido	TOC (%)
Cu	43
Mn	41
Mn-Cu (1:2)	45
Mn-Cu (2:1)	40
Mn-Cu (1:1)	41
Mg-Al	9

Fuente: elaboración propia.

**4.2.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO).** La demanda química de oxígeno (DQO) es una medida utilizada para cuantificar el grado de contaminación de aguas de cualquier procedencia, que puedan contener una cantidad apreciable de materia orgánica; conocido también como el parámetro de oxígeno, que determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente en una muestra líquida. Definición a partir de la cual, se permite hacer seguimientos en los estudios de remoción o eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales o industriales, esperando que dicho parámetro disminuya, observándose una efectividad en la remoción por el método empleado y cumplir con límites estipulados por la normatividad de vertimientos de efluentes.

Teniendo en cuenta lo anterior, se sabe que el tratamiento de aguas residuales requiere una serie de etapas y procesos en los que se busca eliminar contaminantes, residuos y material particulado contenido después de ser empleado

en el desarrollo de una actividad específica, ejemplo de ello la coloración o tinción en el caso de las industrias textiles. Para su control se establece la regulación de parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles para el posterior vertimiento. Dentro de los métodos del tratamiento terciario, el CWPO es implementado en presencia de materia orgánica no biodegradable a concentraciones bajas, remanente de los tratamientos de etapas primarias y secundarias. La disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) es uno de los parámetros de seguimiento desde el inicio del tratamiento hasta el final ya que indica el grado de contaminación de las aguas residuales, el valor máximo permisible es de 400 mg/L O<sub>5</sub> según la Resolución 631 del 2015<sup>121</sup>, no obstante, dicho valor ya es obtenido entre la etapa uno y dos y llevado a valores menores durante la etapa tres, buscando una la mayor remoción de contaminantes tóxicos.

Para determinar la selectividad y actividad del método propuesto para la remoción (CV), se lleva a cabo el seguimiento del DQO, el cual se basa en tomar 2 mL de la muestra cada 30 minutos, según lo establecido en los parámetros de reacción conforme al tiempo que cada catalizador gasta para la eliminación total. La muestra es previamente filtrada para la remoción de sólidos y agregada a los viales de reactivos ya preparados y aprobado por la USEPA según el rango determinado, se agrega la muestra de manera cuidadosa ya que es una reacción altamente exotérmica, en este caso el rango empleado fue tipo bajo, con un rango de 0-150 mg/L mediante el método de digestión a temperatura de 150°C por 2 horas haciendo uso del reactor HANNA HI839800 (imagen 16) y posteriormente, se determina la medida para cada vial por colorimetría usando un fotómetro HI83099 imagen 17. La resolución del equipo es de 1mg/L y la precisión oscila  $\pm 4$  @150 mg/L y una desviación de  $\pm 1$  mg/L.<sup>122</sup>

---

<sup>121</sup> Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales.* [www.lasalle.edu.co/wps/wcm/connect/7bf35b9e-b9ac-45b3-a280-c7dec8b1499d/Resolucion+631-2015.pdf?MOD=AJPERES](http://www.lasalle.edu.co/wps/wcm/connect/7bf35b9e-b9ac-45b3-a280-c7dec8b1499d/Resolucion+631-2015.pdf?MOD=AJPERES).

<sup>122</sup> Hanna Instruments. Medidores DQO, métodos estándar. [www.hannainst.es/catalogo-por-aplicaciones/laboratorio/laboratorio/reactivos/reactivos-dqo](http://www.hannainst.es/catalogo-por-aplicaciones/laboratorio/laboratorio/reactivos/reactivos-dqo).

**Imagen 16.** HANNA HI839800



**Imagen 17.** Fotómetro HI83099



Fuente: elaboración propia

Una vez obtenido los valores para el DQO de cada uno de los sólidos sintetizados se establece el porcentaje de degradación, generando resultados que disminuyen conforme avanza la reacción en diferentes proporciones según el catalizador empleado como se muestra en la gráfica 8, para un tiempo de 120 minutos notándose que si se deja más tiempo de reacción la concentración de DQO seguirá disminuyendo ya que los productos intermedios son menos complejos y más fáciles de degradar buscando la mineralización.

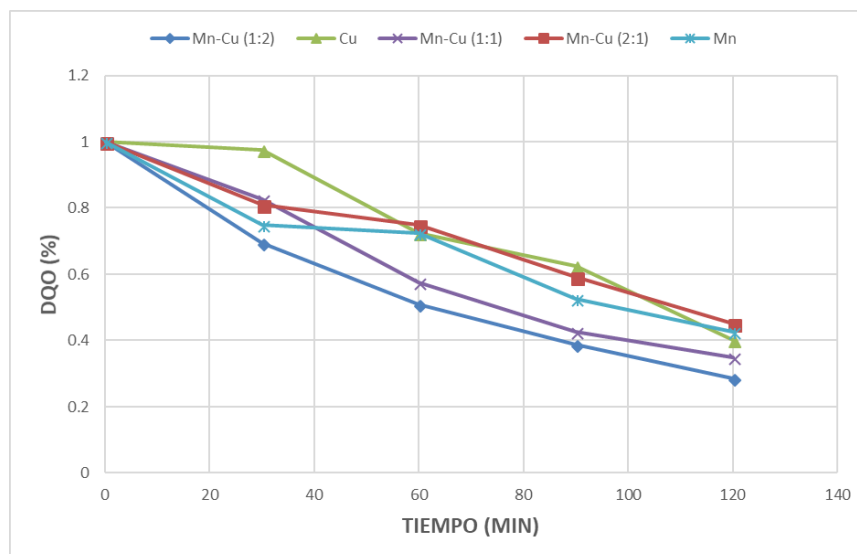
Como se muestra en la tabla 11 el mayor porcentaje de DQO obtenido de en respecto a la remoción transcurrido 120 minutos de reacción fue para el catalizador Mn-Cu (1:2) observando la eliminación del DQO del 86%, correlacionándolo con las propiedades estudiadas y la actividad catalítica, sigue siendo el sólido más promisor en la reacción tipo Fenton y para un tiempo de 80 minutos que dura la reacción el porcentaje de remoción es del 81% con tan solo 0.25g de catalizador.

**Tabla 11.** Porcentaje de DQO después de la degradación.

<i>Sólido</i>	<i>DQO (%)</i>
<b><i>Cu</i></b>	68
<b><i>Mn</i></b>	66
<b><i>Mn-Cu (1:2)</i></b>	86
<b><i>Mn-Cu (2:1)</i></b>	48
<b><i>Mn-Cu (1:1)</i></b>	72

Fuente: elaboración propia.

**Gráfica 8.** Porcentaje % DQO después de la degradación.



Fuente: elaboración propia.

### 4.3 EFECTO DE ADSORCIÓN Y EFECTO OXIDATIVO EN UN CATALIZADOR

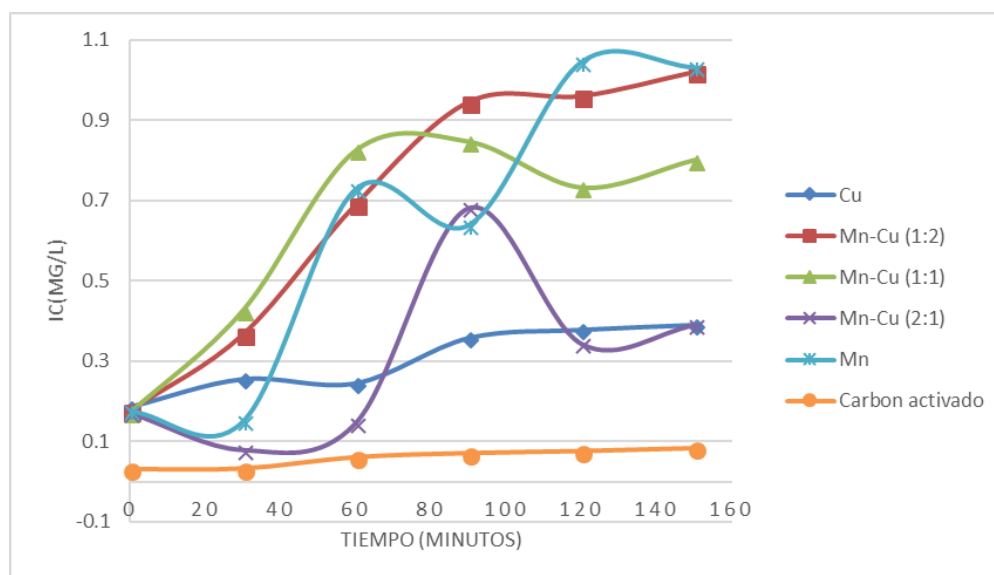
**4.3.1 Seguimiento del carbono inorgánico (IC).** La eliminación de colorantes en aguas residuales contempla diferentes procesos de remoción o eliminación, resaltando la adsorción como un método flexible y simple, el cual hace uso de materiales adsorbentes como el carbón activado, subproductos industriales y materiales inorgánicos, clasificados como materiales con altas áreas superficiales y con gran porosidad como características relevantes para la adsorción total del contaminante; sin embargo, posee grandes desventajas y desafíos secundarios como; la eliminación del material después de finalizar el proceso de remoción, por ello la propuesta de esta investigación en el estudio de la técnica de CWPO como método de remoción a partir de sólidos tipo óxidos mixtos.

Mediante la técnica mencionada en el apartado 4.2.1 para la medición del carbono orgánico total (TOC), también se puede de medir de forma directa el carbono inorgánico (IC), valor que corresponde a moléculas presentes de dióxido de carbono, sales inorgánicas, ácidos carboxílicos, bicarbonatos y carbonatos, disponibles en las muestras a analizar.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de TOC (gráfica 7), fue posible realizar un seguimiento del carbono inorgánico total con el fin de comparar entre los posibles efectos adsorptivos que pueden generarse, por ser los catalizadores de óxidos mixtos materiales con apreciable área superficial y los efectos oxidativos esperados durante la reacción para una descomposición del CV. Para ello se realiza un blanco con carbón activado como punto de referencia de un material altamente adsorbente

según bibliografía<sup>123</sup> y estudios previos, el cual fue agregado a la solución con el colorante en una cantidad de 0.25g en donde la decoloración de la misma se presentó a los pocos minutos confirmando una remoción del contaminante del 100%. Según el resultado evidenciado en la gráfica 10, la línea de carbón activado no presenta picos y variaciones en el carbono inorgánico total a lo largo de la reacción, por lo cual se determina que no hay generación de subproductos detectados por el aumento o disminución del mismo, concluyendo de esta manera que los fenómenos regidos con el material expuesto son fenómenos netamente de adsorción. Con base en el resultado expuesto, se compara cada una de las muestras con los catalizadores estudiados, plasmados en la gráfica 9, en donde se observa claramente que sí existe variación del porcentaje del carbono inorgánico a través del tiempo, asociado a la aparición de subproductos de mineralización y rápido proceso de degradación hasta CO<sub>2</sub>, indicando de esta manera la favorabilidad de estos sólidos en el proceso de remoción de cristal violeta principalmente por fenómenos oxidativos, hasta la generación de productos más amigables con el medio ambiente, en el que no se hace necesario etapas adicionales, como si se deberán tener en cuenta para procesos de adsorción con carbón activado.

**Gráfica 9.** Seguimiento del Carbono Inorgánico Total.



Fuente: elaboración propia.

<sup>123</sup>Ait Ahsaine, H., et al., *Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling*. Materials Today Chemistry, 2018. 8: p. 121-132.

#### 4.4 RUTA DE DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA

Con el objetivo de dar seguimiento a la degradación del (CV) e identificar los cambios en las características moleculares y estructurales que se presentan durante el proceso de oxidación catalítica con peróxido de hidrogeno y a miras de analizar una posible ruta de degradación, se presentan los cambios de los espectros UV-visible (vis) en la solución en función de la longitud de onda como se muestra en la gráfica 10, en donde se destaca el comportamiento del catalizador de Mn-Cu (1:2) con respecto a los catalizadores con un solo metal como fase activa. Cada curva de la gráfica representa los diferentes tiempos de reacción que se generaron para la toma de muestra en intervalos de 30 min, evidenciando un tiempo cero ( $t_0$ ) en el cual el espectro de absorción se caracteriza por una banda principal del colorante en la región visible con una absorbancia máxima de 592 nm y otras ubicadas en longitudes de onda de 200 y 300 nm asociada a estructuras aromáticas. La tendencia de disminución de la banda principal asociada al CV en el tiempo uno ( $t_1$ ) no se presenta de forma significativa, fenómeno que puede ser explicado debido a que la solución con el contaminante solo se encuentra expuesto al catalizador, es decir aún no cuenta con flujo de aire y peróxido de hidrogeno, sin embargo en el tiempo dos ( $t_2$ ) la disminución de la banda es muy grande generada por la ruptura de los anillos aromáticos y la formación de moléculas alifáticas y fácilmente biodegradables, según se evidencia en la aparición de los picos a 380 y 220 nm como la posible aparición de compuestos intermediarios durante la degradación, aumentando ligeramente la intensidad. Estos resultados confirman la descomposición de la molécula y la obtención de subproductos que se analizaron mediante la técnica de GC-MS <sup>124 125 126</sup>.

---

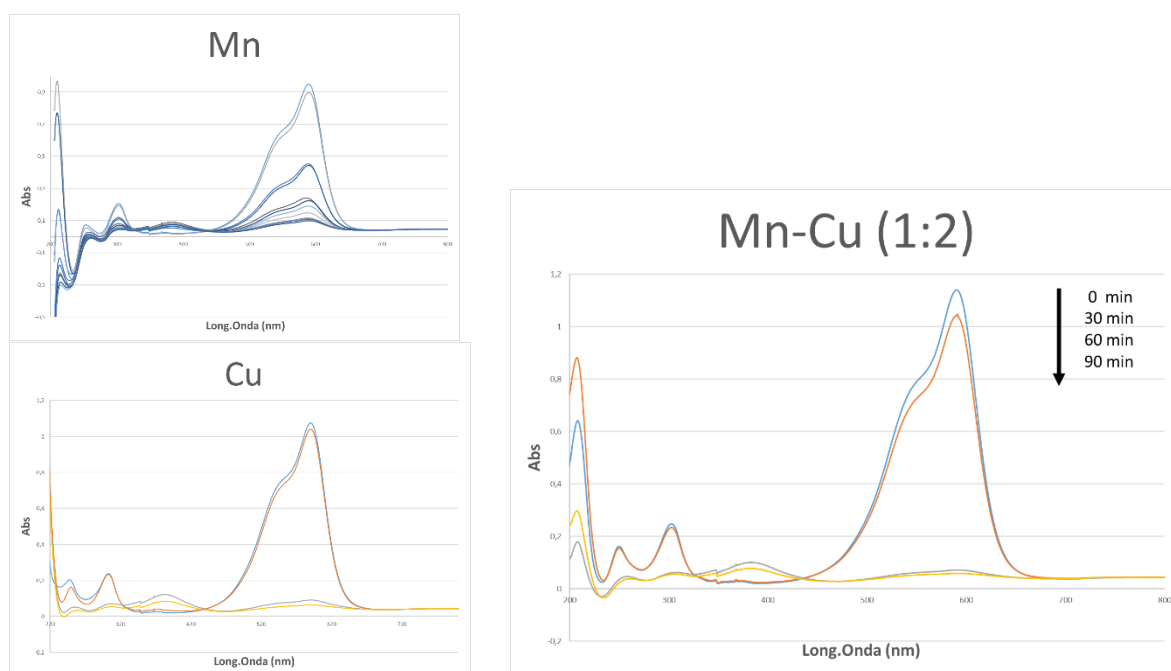
<sup>124</sup> Wu, J., et al., *Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst*. Separation and Purification Technology, 2015. 147: p. 179-185.

<sup>125</sup> Alshamsi, F.A., et al., *Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent*. Dyes and Pigments, 2007. 74(2): p. 283-287.

<sup>126</sup> Jeyasubramanian, K., G.S. Hikku, and R.K. Sharma, *Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities*. Journal of Water Process Engineering, 2015. 8: p. 35-44.



**Gráfica 10.** Espectros UV-vis en la degradación del cristal violeta (CV), mediante el empleo de un espectrofotometro Cary 100 Conc.



Fuente: elaboración propia.

**4.4.1 Efecto del fenómeno de oxidación en la separación e identificación de intermediarios.** En general, el mecanismo y la ruta de degradación dependen no solo del método, sino del tipo de catalizador y el agente oxidante que se emplea para obtener como resultado la mineralización completa de la molécula del (CV) hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; sin embargo, los resultados generados mediante TOC indican que la reacción no se completa en su totalidad conllevando a la posible existencia de compuestos intermediarios incluso después del tiempo (80 minutos) en el que el color característico del colorante desaparece. Estos resultados conllevan a llevar a cabo un análisis por la técnica de GC-MS para confirmar la efectividad del método como oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno, e identificar diferentes subproductos orgánicos que simulan la posible ruta de degradación tomando como referencias antecedentes literarios.

La técnica de GC-MS se realiza haciendo uso del equipo AGILENT 5975B VL MSD, imagen 18, cuyo principio de funcionamiento permitió identificar la formación de varios productos finales e intermedios de CV durante la reacción tipo Fenton. Los resultados exhibidos a partir de espectros con picos característicos, permitieron reconocer las sustancias a las cuales se asociaba teniendo en cuenta la base de datos de la biblioteca NIST14. L con valores de ajuste superiores a 75%. Esta técnica permite la separación de mezclas complejas en compuestos simples y una vez separados, detectados y cuantificados se realiza la identificación de cada uno a través del tiempo de retención por picos cromatográficos.

**Imagen 18.** Equipo AGILENT 5975B VL MSD.



Fuente: elaboración propia.

**Tabla 12.** Subproductos de la oxidación catalítica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Picos GC-MS Intermediarios</b>
Propano
Tolueno
Ethlybenceno
2-butoxyethanol
Ácido Oxalico
1,2-dimethylbenceno
Ethanodiol
Ácido Oxalico
Ácido carbonico

Fuente: elaboración propia.

El análisis GC-MS del sistema estudiado para la solución de CV se realizó con el catalizador más promisor Mn-Cu (1:2), analizando las sustancias intermediarias presentes en intervalos de tiempos de 30 minutos. Los resultados obtenidos mediante los diferentes picos característicos en los espectros, permitieron clasificar las sustancias mencionadas en la tabla 12 y asociadas a un tiempo de 90 minutos según se evidencia en los espectros de la imagen 19, en donde algunas de las especies encontradas se destacan por ser ácidos carboxílicos con cadena larga o corta, alcoholes y aminas, los cuales probablemente se deben a la ruptura de la molécula trifenilmetano. Todos estos rompimientos comprueban que el CV se puede

degradar en moléculas pequeñas no tóxicas y asegurando la eliminación del contaminante en efluentes a partir del método propuesto<sup>127</sup>.

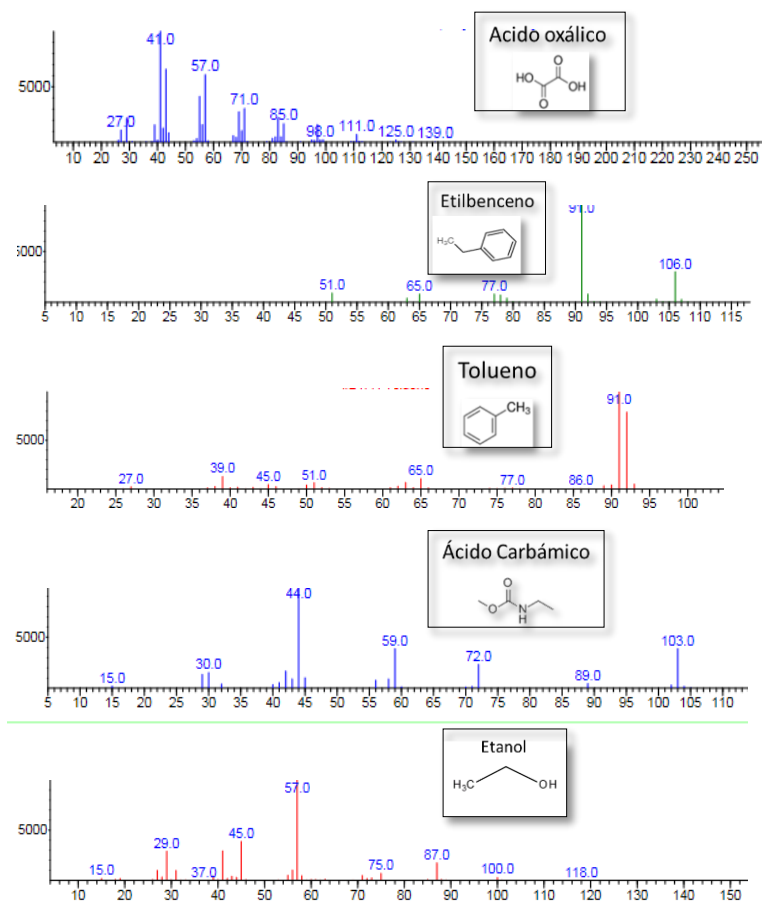
Tomando como base estudios previos en donde plantean de forma detallada que la degradación de CV tiene lugar a través de N-desmetilación, escisión de cromóforo y ruptura de las trayectorias de la estructura del anillo, hasta la formación final de los productos deseados y conforme a los resultados plasmados se podría aseverar que la ruta que se ajusta en efecto fue la N-desmetilación como consecuencia de la reacción por la adición del hidroxilo, descomposición de las estructuras conjugadas, eliminación del anillo de benceno, y apertura del anillo en moléculas más pequeñas<sup>128</sup>.

---

<sup>127</sup> Fan, H.-J., et al., *Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 171(1): p. 1032-1044

<sup>128</sup> Fida, H., et al., *Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. 490: p. 859-868.

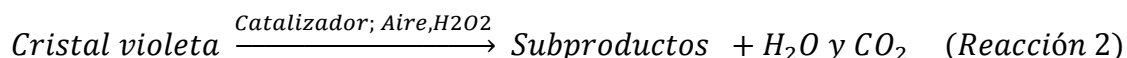
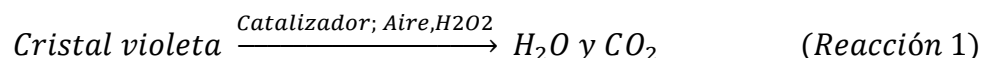
**Imagen 19.** Cromatograma GC-MS / EI obtenido para una solución de CV después 80 minutos de oxidación tipo Fenton.



Fuente: elaboración propia.

## 5. VELOCIDAD DE REACCIÓN Y DISEÑO PRELIMINAR DE UN REACTOR BATCH

Se desarrolla la cinética, que describe la degradación del contaminante cristal violeta en CWPO con Mn-CU (1:2) como catalizador. Las investigaciones sobre CWPO y los estudios de cinética describen modelos analíticos, que permiten determinar la evolución de la degradación y obtención de subproductos. Conforme a ello, se plantean modelos basados en el seguimiento de la concentración de alguno de los reactivos o productos, mediante métodos físicos o químicos, siendo el primero el método empleado para determinar los valores de absorbancia en intervalos de tiempo de 30 minutos mediante la espectrofotometría de UV-vis, en donde se visualiza de forma clara una reducción de color en tiempos cortos. Se plantea la reacción 1, como una reacción de tipo ideal, teniendo en cuenta las condiciones y parámetros de reacción en la cual como reactivo se tiene el contaminante (CV), en fase acuosa, con presencia de un catalizador, aire y peróxido de hidrogeno a flujo constante, siendo estos últimos los precursores oxidativos y como productos finales se esperaba la mineralización total hasta la obtención de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>; sin embargo, dichos productos se obtienen a largos tiempos y en su contraste se evaluó y explico en capítulos anteriores el rompimiento de la molécula y la conformación de subproductos de cadenas más cortas por lo que se podría generalizar después de la degradación la obtención de subproductos, por ello se destaca que en el desarrollo experimental se consiguió la degradación total de la molécula, mas no la mineralización completa, planteando la reacción 2, como la reacción llevada a cabo durante el proceso.



### 5.1 ORDEN DE REACCIÓN

Para obtener una ecuación de velocidad que modele el cambio de concentración respecto al tiempo, se determinó el orden de reacción el cual sugiere como la dependencia de la concentración, indica que tan rápido o lento ocurre la reacción. Para el método aplicado artículos de referencia constituyen orden uno en la ecuación, sin embargo, se ha sugerido que podría ser una reacción de segundo orden <sup>129</sup>.

---

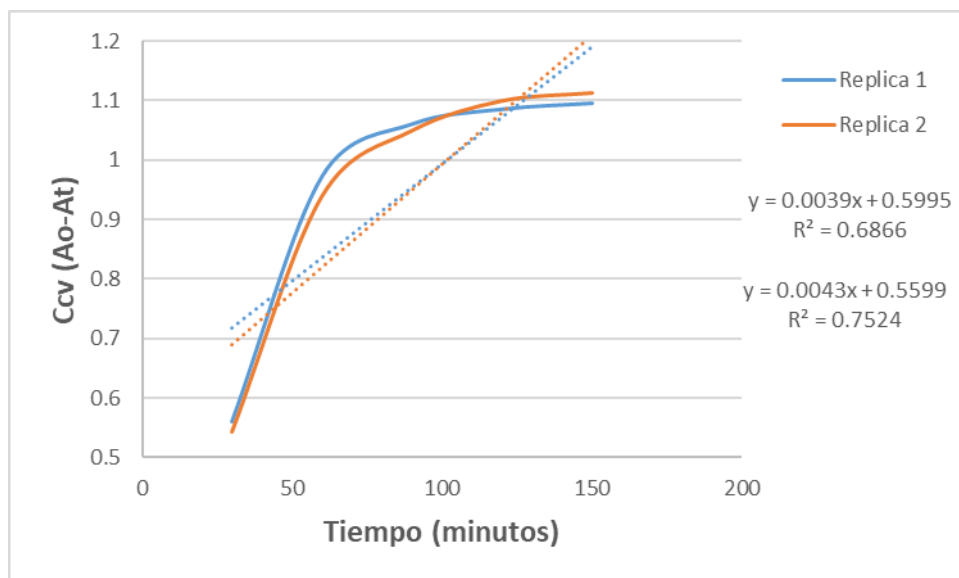
<sup>129</sup> Sahoo, C., A.K. Gupta, and A. Pal, *Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO<sub>2</sub>*. *Dyes and Pigments*, 2005. **66**(3): p. 189-196.

**Ecuación 10.** Ecuacion de reaccion para el contaminante (CV).

$$-r_{CV} = k[CV]^m$$

Para determinar el orden y constante de velocidad, se busca establecer una ecuación lineal con coeficiente de correlación cercano o igual a 1 asegurando la veracidad y validez tanto de la técnica de medición, como del método planteado, cuyo objetivo, es el seguimiento de posibles simulaciones y como base para representaciones tecnológicas cuyo principal desafío es la aplicación industrial. Como primer paso, se planteó una reacción de orden cero generando una gráfica de concentración vs tiempo de reacción, como se muestra en la gráfica 11, con dos réplicas del mejor catalizador sintetizado según los resultados expuestos en capítulos anteriores. A partir de este se llevó a cabo la reacción y toma de muestras, explicado en el diagrama de forma previa (capitulo 4.1), cuyo resultado presenta dos curvas que no se ajustan a tendencias lineales, siendo ratificadas por el coeficiente de correlación el cual fue de 0.6866 y 0.7524 para la réplica uno y dos respectivamente, con errores promedios mayores al 30% a una linealización con factor 1.

**Gráfica 11.** Orden de reacción cero.



Fuente: Elaboración propia.

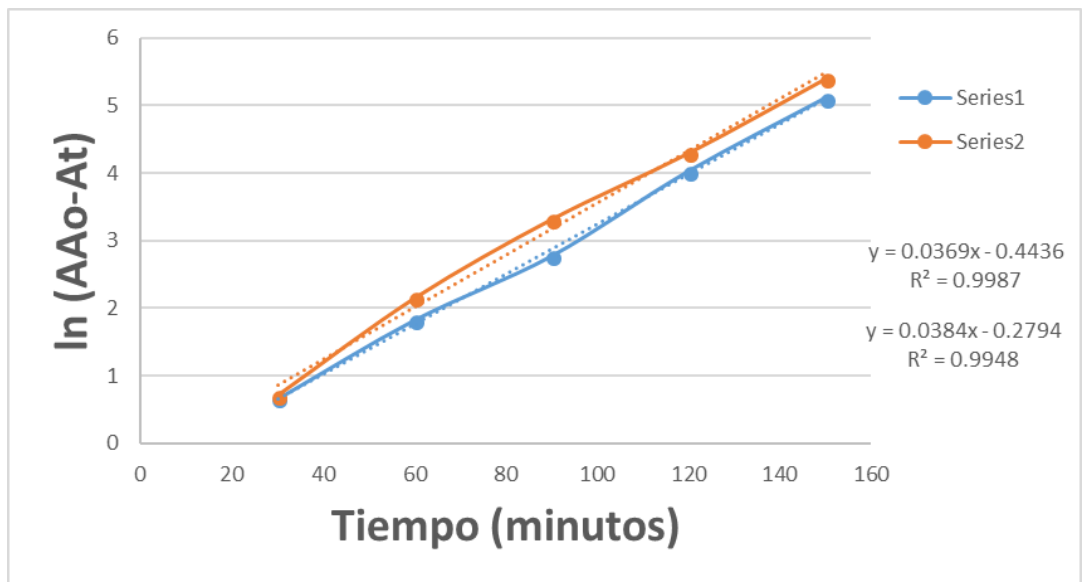
Debido a este resultado, se hizo necesario plantear una velocidad de reacción de orden 1 como lo sugiere la literatura a partir de la integración de la ecuación 10, obteniendo la ecuación 11, tal y como se muestra en la gráfica 12, en donde se grafica el logaritmo natural de la concentración vs el tiempo. Se detalla una tendencia lineal con desviación igual a 1 para lo cual se obtienen coeficientes de correlación de 0.9948 y 0.9987 para cada una de las réplicas respectivamente

proporcionando un error del 0.13% lo que sugiere una validez significativa para plantear el orden de la reacción de tipo 1. Sin embargo, se plantea la reacción de segundo orden la cual permitirá descartar posibles reacciones de orden superior o de pseudo-primer orden.

**Ecuación 11.** Ecuación para determinar reacción de primer orden

$$\ln C_{CV} = \ln C_o - tk$$

**Gráfica 12.** Reacción orden uno.



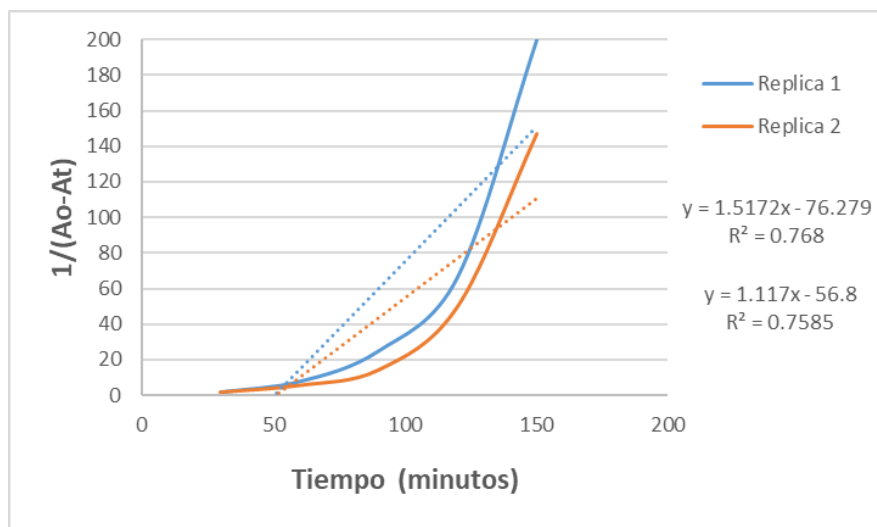
Fuente: elaboración propia.

Para determinar una ley de velocidad de segundo orden se realiza la integración de la ecuación general obteniendo la ecuación 15. Como se muestra en la gráfica 10, en la cual se grafica  $1/C$  vs tiempo para las dos gráficas, obteniendo coeficientes de correlación de 0.786 y 0.7585 con un error promedio de 22% por lo cual se ratifica que la reacción presenta un orden de tipo uno.

**Ecuación 12.** Ecuación para determinar reacción de segundo orden

$$\frac{1}{C_{cv}} = \frac{1}{C_{vo}} + kt$$

**Gráfica 13.** Orden de reacción dos.



Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta el orden establecido para la reacción, según los ajustes efectuados (orden uno), se determinó la constante de velocidad como la pendiente de la réplica con mayor ajuste adquirida mediante tendencia lineal, presentando un valor de  $0.03769 \text{ s}^{-1}$ . Obteniendo finalmente la expresión presentada en la ecuación 16, la cual representa la velocidad de degradación del CV, dicha especificación será la base de estudio para la implementación de procesos de reacción y separación de aguas recalcitrantes con la molécula de contaminante modelada u otras moléculas complejas que puedan ser degradadas por el modelo planteado, teniendo en cuenta que reacción que se llevó a cabo no logro la mineralización total, obteniendo subproductos, por lo cual el resultado de la ecuación 10, es base de estudio para procesos futuras investigaciones en los cuales se obtenga finalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  completamente, ya que no se podría ajustar perfectamente a ambos modelos debido a la diferencia de los procesos.

**Ecuación 13.** Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico

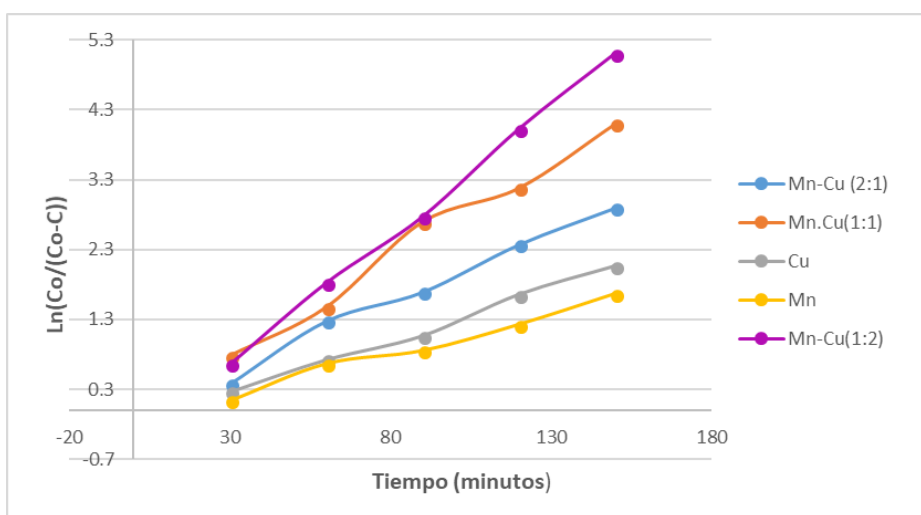
$$-r_{CV} = 0.0384 \text{ S}^{-1} [\text{CV}]^1$$

Una vez establecida la reacción de velocidad para el mejor catalizador sintetizado Mn-Cu (1:2), según la interpretación previa en los resultados de actividad, selectividad y propiedades fisicoquímicas, se planteó un modelo de reacción de orden uno para un proceso isotérmico, modelo que fue escogido como punto de referencia para evaluar los cuatro catalizadores restantes conforme las condiciones



de operación se mantuvieron constantes a lo largo del desarrollo experimental<sup>130</sup>. A partir de sus actividades catalíticas y con el objetivo de realizar una comparación tanto a los ajustes del modelo como a las constantes de velocidad, cuyo valor especifica la rapidez con que ocurre la degradación del contaminante (CV), se determinaron las cinéticas presentadas en la gráfica 14 respectivamente. Sin embargo, los resultados obtenidos, tanto de las constantes como del factor de correlación evidenciaron que la velocidad de reacción depende efectivamente de la concentración, temperatura y el catalizador empleado, por lo cual sugiere que no todos los catalizadores se ajustan a un modelo de primer orden como se indica en la tabla 13, por ello, para cada uno, se debe hacer ensayos cinéticos y ajustes conforme a los resultados obtenidos.

**Gráfica 14.** Representación de primer orden de reacción con los 5 catalizadores planteados.



Fuente: elaboración propia.

**Tabla 13.** Constantes y coeficientes de correlación para cada catalizador sintetizado, con orden de reacción uno

Catalizador	K (MIN <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MN-CU (1:2)	0.0369	0.9987
MN-CU (1:1)	0.0277	0.987
MN-CU (2:1)	0.0204	0.9875
CU	0.0152	0.9947
EMN	0.0123	0.9828

Fuente: elaboración propia.

<sup>130</sup> J.M.Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*. 1991

## 5.2 REACTOR BATCH

El diseño, construcción e implementación de un reactor surge de una necesidad específica que requiere un procedimiento previo en el cual se debe tener en cuenta múltiples variables que afectan tanto el prototipo de reactor a escoger como el modo de operación a ejecutar. Dentro de las variables se encuentra la reacción que se lleva a cabo, los reactivos y productos involucrados, los parámetros iniciales establecidos y las posibles respuestas durante el proceso y desarrollo de la reacción; por ende, antes de la obtención y puesta en marcha final para el tratamiento de efluentes de agua en donde la caracterización generada especifique la presencia y concentración del contaminante problema, en este caso el CV, es necesario llevar una planeación; la cual propone como primer paso la experimentación a nivel laboratorio tal y como se desarrolló durante el presente trabajo, expuesto en el capítulo de actividad catalítica, demostrando en primera instancia que el proceso desarrollado en un reactor tipo semi-batch, fue un proceso isotérmico debido al seguimiento generado de la temperatura durante toda la reacción, la cual permaneció constante, pudiendo establecer que no hubo variaciones significativas, por lo que se habla de un reactor tipo isotérmico. Como se mencionó anteriormente el diseño de un reactor surge a partir de una necesidad, conforme a ello en el trabajo y como posible implementación a escala piloto, el volumen estipulado a tratar es de 20L por semana, efluente emanado del laboratorio de microbiología industrial de la Pontificia Universidad Javeriana. Agua residual con muestra de colorante de CV la cual fue sometida de manera anticipada a tratamientos primarios y secundarios para la remoción de materia biodegradable previa al tratamiento terciario en donde se lleva a cabo la remoción del CV. El reactor que requiere la universidad Javeriana es un modelo tipo batch debido a ciertas características específicas que se ajustan a su modo de operación y estructura<sup>131</sup>; la primera es consecuencia del volumen relativamente pequeño del efluente a tratar, el cual no necesita flujos de entrada y salida constante, necesarios en caso de aguas industriales con grandes volúmenes y producciones permanentes en las que se podría plantear otro tipo de reactor. Debido a ello y teniendo en cuenta el proceso de seguimiento experimental que se realizó minuciosamente se podrían realizar algunas consideraciones que permitan ajustar el modelo a un reactor más sencillo y versátil tal y como lo sugiere la necesidad de implementación. Se plantea que el agua proveniente del laboratorio sea introducida al reactor con el catalizador en forma de polvo, una carga completa de peróxido de hidrogeno con exceso estequiométrico en donde se asegure la oxidación, para un total de 266 mL conforme a la relación de 2mL/h empleada con anterioridad para una muestra de 200 mL, añadidos de manera consecutiva y sin la presencia de aire, ya que el aire en este caso solo aporta un efecto sinérgico a la reacción, pero es el peróxido de

---

<sup>131</sup> Fida, H., et al., *Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. 490: p. 859-868.

hidrogeno un agente oxidante lo demasiado fuerte para actuar en la rápida formación de hidroxilos y rompimientos de los enlaces, en una proporción de y una vez finalizado el tiempo de reacción es retirado y separado mediante una filtración simple en donde el sólido pueda ser recuperado mediante un proceso de calcinación y reutilizado un cierto número de veces hasta que los sitios activos se vean taponados finalmente, dicho proceso sería una etapa alterna de recuperación la cual no se discutirá en este proyecto, no obstante se deja como sugerencia para futuras investigaciones en la línea de investigación el desarrollo de la forma y operación del catalizador dentro del reactor planteado, con el fin de obtener mayor eficiencia durante un proceso continuo. La opción del catalizador dentro de un lecho en el reactor o en forma de canastillas sobre las aspas de agitación deben hacerse ensayados y comparados de forma alterna. La segunda característica se debe a que la composición varia con el tiempo, pero es uniforme en cada instante gracias a la agitación con velocidad constante mediante agitador mecánico de barra a 600 rpm, de igual forma debido a la estructura el reactor debe contar con un aire difusor y un dosificador de peróxido de hidrogeno para asegurar una matriz completa con resultados elevados de conversión iguales a los presentados de forma experimental. Por último, se plantea el llenado y la extracción del efluente mediante bombas peristálticas.

Una vez definimos el tipo de reactor se genera la ecuación a partir del balance de moles para llegar a la ecuación del diseño del reactor ecuación en términos de conversión.

Como las condiciones de alimentación son especificadas de forma previa lo único restante para desarrollar la ecuación de diseño es la velocidad de reacción en función de la conversión en las mismas condiciones en las que se va a operar el reactor, obtenida en términos de concentración, se especifica una nueva ecuación 14.

**Ecuación 14.** Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico en términos de conversión.

$$-r_{CV} = 0.0376 S^{-1} [CV_0(1 - x)]$$

Ahora es posible determinar el tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión deseada, reemplazando las ecuaciones 10 y 14 para la obtención final de la ecuación 15.

**Ecuación 15.** Ecuación de diseño de un reactor por lotes en términos de conversión para el CV.

$$t = \frac{N_{CV_0}}{V} \int_0^x \frac{dx}{0.0376 S^{-1} [CV_0(1 - x)]}$$

Adicionalmente, para el diseño del reactor se tiene en cuenta que al volumen a tratar se incrementa un volumen extra de seguridad, conocido como factor de seguridad por nivel de llenado, el cual permite evitar derrames por agitación u otros procesos adversos, en donde el factor de seguridad especifica que el reactor debe trabajar a un volumen menor al volumen máximo del recipiente, por ejemplo, se escoge una heurística al 80% de su capacidad máxima. Tomando como referencia la norma API 2350<sup>132</sup>. De esta manera para tratar un volumen 20L, el volumen óptimo del reactor es de 24L (24000cm<sup>3</sup>). Siguiendo el plan de diseño del reactor una vez estipulado el volumen se determina tanto el diámetro como la longitud del reactor, para lo cual se plantea una segunda heurística (Agudelo y Zuluaga 1998) que relaciona las dimensiones en donde altura (L)/ancho (D)= 0.8<sup>133</sup> favoreciendo el contacto entre el catalizador y el líquido y evitando que la solución se disperse del centro de agitación. Una vez establecida la relación tanto la longitud como el diámetro se obtiene mediante la ecuación 16 para un reactor con geometría cilíndrica, según se especifica paso a paso.

**Ecuación 16.** Ecuación para determinar las dimensiones de un reactor cilíndrico tipo Batch

$$L = \frac{4 \cdot V_c}{\pi \cdot D^2}$$

$$\frac{L}{D} = 1.2$$

$$D \cdot 1.2 = \frac{4 \cdot V_c}{\pi \cdot D^2}$$

$$D^3 = \frac{V_c}{\pi \cdot 0.8}$$

$$D^3 = \frac{4 \cdot 24000 \text{ cm}^3}{\pi \cdot 1.2} = 29.5 \text{ cm}$$

$$D = 29.5 \text{ cm}$$

$$L = 1.2 (29.5 \text{ cm}) = 35.4 \text{ cm}$$

---

<sup>132</sup> Aguilar, J.C.C., *Diseño y construcción de un reactor tipo batch para el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Ambientales de la Universidad Internacional SEK*, 2014, UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK: <http://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/1006/1/%E2%80%9CDise%C3%B1o%20y%20construcci%C3%B3n%20de%20un%20reactor%20tipo%20batch%20C%20Universidad%20Internacional%20SEK%E2%80%9D.pdf>

<sup>133</sup> A, A. *DISEÑO DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO*

Los resultados de las dimensiones obtenidas para el reactor fueron longitud de 29.5 cm y diámetro de 35.4 cm, adicional a ello se debe tener en cuenta la fabricación y dimensionamiento de la tapa del reactor la cual contaría con un empaque y sellado evitando posibles derrames. Para el ajuste y materiales de construcción se parte del hecho que para un reactor de pequeñas y medianas escalas pueden ser fabricado de vidrio o metal, los cuales dependen de la calidad y disponibilidad de los materiales, cuyas propiedades se adecuen a las condiciones de operación.

De igual forma para reactor tipo batch el tiempo total o también llamado ciclo constante de 5 etapas: llenado, reacción, sedimentación y efluente de descarga. Para la determinación del tiempo de reacción se emplea el procedimiento descrito con anterioridad en el cual se cuenta con la cinética para la degradación del colorante problema (CV) a partir del método tipo- Fenton con un catalizador de oxido mixtos Mn-Cu (1:2).

Para determinar el tiempo de reacción de un volumen de 20L referenciado con anterioridad, y una conversión del 95% con base a las conversiones resultantes del 100% de degradación del CV obtenidas y explicadas en el capítulo 4 (Actividad Catalítica) comprobando la eficiencia del método implementado y a partir de una concentración de 50ppm del contaminante el tiempo de reacción es de 79.76min.

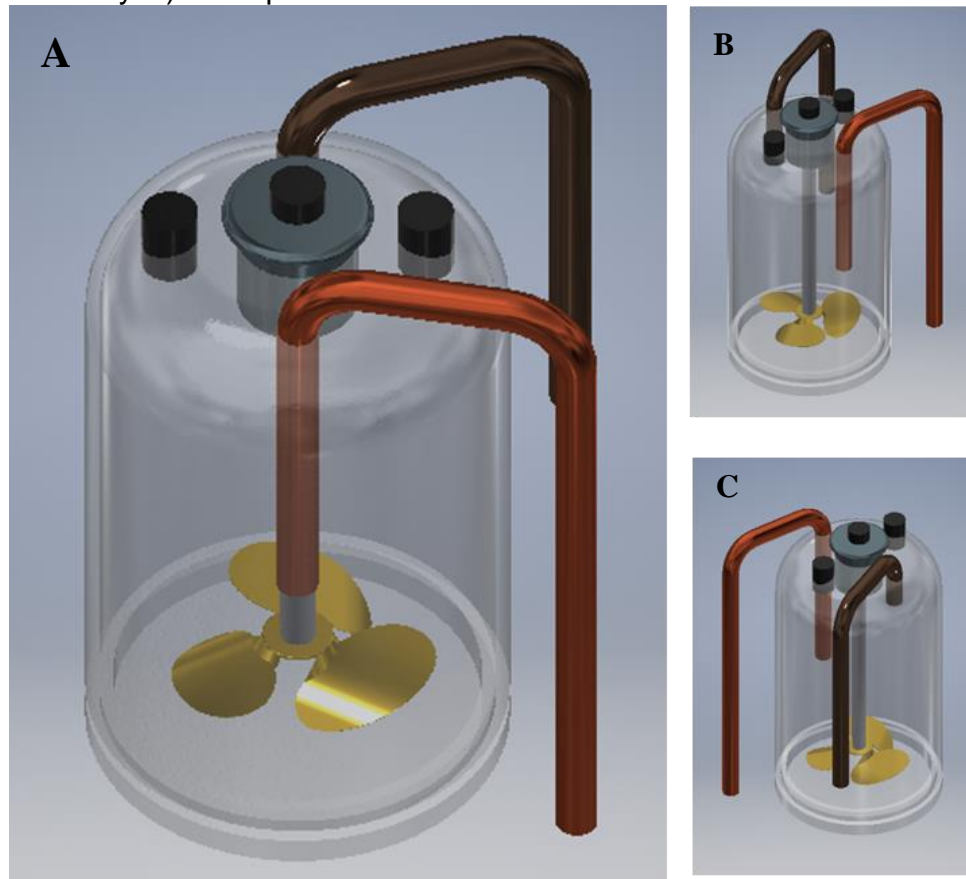
**Ecuación 17.** Ecuación para determinar el tiempo de reacción para un volumen constante.

$$t = \frac{N_{cv_0}}{V} \int_0^x \frac{dx}{0.0376 \text{ S}^{-1} [(Cv_0)(1-x)]} \quad (20)$$

$$t(\text{tiempo de reacción}) = \frac{N_{cv_0}}{(20L)} \int_0^x \frac{dx}{0.0376 \text{ min}^{-1} [(50\text{ppm})(1-0.95)]}$$

$$t(\text{tiempo de reacción}) = 79.76\text{min}$$

**Imagen 20.** Diseño del reactor Batch planteado. A) Vista Lateral, B) Vista Frontal y C) Vista posterior.



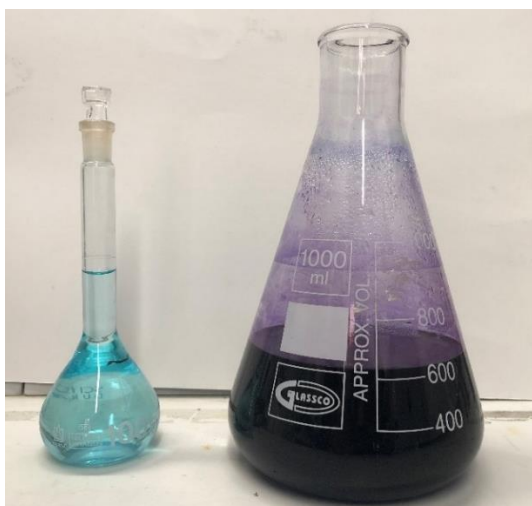
Fuente: elaboración propia.

### 5.3 EVIDENCIA DEL PROCESO CWPO CON Mn-Cu (1:2) EN AGUAS REALES

**5.3.1 Ensayo preliminar con aguas del laboratorio de microbiología.** Se realiza un ensayo a las condiciones definidas de operación con una muestra de 200mL del agua emanada del laboratorio de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana, efectuando una caracterización previa al tratamiento CWPO, en donde se determinó que no solo había presencia del contaminante cristal violeta (CV), sino que además de ello contenía otros colorantes de los cuales no se tenía conocimiento. Analizando los residuos se estableció que el agua contenía de forma adicional: azul de metileno, fucsina, tinta china y rojo congo en proporciones relativamente altas, dentro de las cuales se encuentran en mayor concentración con valores de 3750 ppm de fucsina, 1000 ppm de azul de metileno y 8000 ppm de cristal violeta (CV). Al efectuar una primera experimentación con el mejor catalizador, manteniendo la cantidad de 0.25g, condiciones de flujo de peróxido de hidrógeno y aire empleada en ensayos previos, se obtuvo un resultado final promisorio frente a la eliminación de estos residuos coloreados, observando una

clara disminución en el color de la muestra, tornando de un color morado oscuro a un color azul tenue. El cambio de color total se observó a las 4 horas (240 minutos) de reacción. Teniendo en cuenta la mezcla de colorantes y sus elevadas concentraciones, el resultado en tiempo aumento en comparación a los ensayos que se realizaban con solo CV en una concentración de 50 ppm. No obstante, el agua seguía presentando un tono de color azul claro, el cual fue posteriormente identificado mediante análisis por espectroscopía, como trazas de azul de metileno, como se muestra en la imagen 21. Indicando de esta manera la efectividad de la técnica, en donde hay una clara disminución del índice de color, al enfrentarse a residuos con más de un colorante, resultando altamente promisor para una implementación incluso a concentraciones altas, con los sólidos de Mn y Cu. Concluyendo que en catalizador empleado y el método CWPO son efectivos para la remoción de colorantes trifenilmetano.

**Imagen 21.** Agua de microbiología tratada con el catalizador Mn-Cu (1:2) por el método CWPO.



Fuente: elaboración propia.

## 6. CONCLUSIONES

- El empleo de la autocombustión como método de síntesis permitió la obtención de sólidos mixtos en menores tiempos en comparación con métodos tradicionales como la coprecipitación en donde el tiempo aproximado para el resultado final del sólido constituye un total de 62 horas; (18h en una primera etapa de envejecimiento del precipitado de sales de nitrato, una etapa posterior de 18 h para secado y obtención de hidrotalcita HTMn y finalmente 16 h para el proceso de calcinación)<sup>134</sup>, viéndose favorecida la formación de materiales con altas propiedades texturales, redox y catalíticas que permitieron llevar a cabo la oxidación del cristal violeta (CV).
- En las reacciones Fenton el catalizador más empleado es el hierro (Fe), ya que el ion ferroso tiene alto poder de descomposición del peróxido de hidrógeno para la formación de radicales hidroxilo, resultando ser un oxidante significativo para la degradación del colorante, sin embargo este metal presenta como desventaja un pH limitado en un rango entre 2.7-3 para que sea activo; no obstante, se propone la síntesis de óxidos de Cu que también actúan como catalizadores en reacciones llamadas tipo-Fenton, las cuales resultan ser más eficientes cuando los contaminantes se encuentran presentes en pH ligeramente básicos.
- Por otra parte, agregando a dichos catalizadores un segundo metal como parte de la fase activa se puede observar un efecto cooperativo resultante de dicha interacción, el Mn es escogido gracias a los múltiples estados de oxidación que presentan<sup>135</sup>.
- La carga nominal de la fase activa dentro del catalizador se estableció de 5mmol teniendo como base investigaciones previas dentro de la línea del grupo de investigación de la Pontificia Universidad Javeriana, proporción molar que permite que dicha fase se encuentre completamente dispersa dentro del soporte del sólido, obteniendo como resultados mayores actividades catalíticas en comparación a porcentajes superiores en donde se presenta aglomeraciones e inferiores, en donde se reduce la interacción con el contaminante.
- La caracterización fisicoquímica de los catalizadores que contienen Mn y/o Cu fueron estudiados mediante diferentes metodológicas o técnicas demostrando: (i) los catalizadores que contienen Cu en mayor proporción presentan las mejores propiedades, conforme a los resultados esperados de materiales

---

<sup>134</sup> María Haidy Castaño, R.M., Sonia Moreno, *Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol*. Ciencias químicas, 2015((150)): p. 26-35

<sup>135</sup> Santos, P.L., et al., *Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. 424: p. 194-202



altamente mesoporosos comparado con aquellos que no contiene Cu o contienen proporciones menores; (ii) el tamaño de cristal resultó ser mejor para el sólido Mn-Cu (1:2), indicando alta distribución en la superficie de la fase activa; (iii) al agregar Cu dentro de los óxidos mixtos se evidencia menores temperaturas de reducibilidad, lo cual favorecería la reacción a condiciones moderadas según lo planteado al inicio del trabajo; (iv) los resultados obtenidos del área superficial de BET muestran que una adición de Mn a los sólidos con cobre conllevan a obtener áreas superficiales más bajas debido posiblemente, a procesos de aglomeración de este metal en superficie; (v) se estipularon las fases cristalinas (CuO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) presentes en los presentes en los óxidos mixtos las cuales indican una favorabilidad respecto al estado de oxidación para la descomposición rápida del peróxido de hidrogeno y por consiguiente del contaminante.

- El análisis químico realizado después de la calcinación de los sólidos, indicó que la autocombustión es un proceso de gran conveniencia para la síntesis, debido a las bajas pérdidas de los metales que lo integran, por lo cual la carga nominal se ajusta a los valores y estequiometría estipulados previamente.
- La actividad catalítica de los sólidos presenta una alta influencia debido a la asociación del cobre y el manganeso, exponiendo tiempos cortos de remoción del contaminante (CV), en donde el catalizador Mn-Cu (1:2) con tiempo de remoción de 80 minutos fue el catalizador con mayor eficiencia respecto a los otros sólidos sintetizados, generando de esta manera un claro efecto cooperativo entre los metales de transición, por medio del cual se favorecen tanto las propiedades redox para la obtención de radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrógeno, como la correlación con las propiedades fisicoquímicas y características estructurales.
- La implementación del método con peróxido de hidrógeno en fase heterogénea resultó eficiente en la oxidación del contaminante en donde se observa su degradación catalítica mediante la obtención de subproductos (ácidos carboxílicos), hasta conseguir una mineralización completa. Adicionalmente el método evidencia que no se generan nuevos contaminantes y en cambio de ello, es notorio que las condiciones planteadas respecto a la temperatura y presión moderadas, bajo flujo de aire y caudal de peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) resultan promisorias para la implementación a escala piloto e industrial en donde se manejen efluentes con altas concentraciones, viéndose favorecido con respecto a las técnicas expuestas en la literatura de referencia con el objetivo de reducir la contaminación y toxicidad potencial.
- Mediante las investigaciones realizadas por TOC, DQO y GC-MS se puede concluir que el sistema con catalizador es adecuado para el tratamiento de

aguas con pH neutro o alcalinos como se planteó desde el inicio en la reacción tipo Fenton con Cu, el cual amplía el rango en comparación con la técnica Fenton con Fe y cuyo mecanismo se asocia con la degradación a moléculas no tóxicas.

- La estabilidad de los catalizadores de óxidos mixtos durante el proceso de reacción tipo Fenton, indicó que no había contenido de metales disueltos en las muestras de aguas finales, por lo cual no se presentaría contaminación adicional, excluyendo algún indicio de fenómenos de catálisis de tipo homogéneo e indicando a su vez, que las condiciones de operación especificadas fueron idóneas dentro del sistema catalítico.
- Se estableció que el proceso de degradación con el catalizador más promisor Mn-Cu (1:2), conforman una cinética de primer orden, respecto a las condiciones moderadas que fueron planteadas como hipótesis en cuanto a la temperatura, presión, flujo de aire, caudal de peróxido de hidrogeno y cargas de la fase activa las cuales no superan las 5mmol, en donde hubo una alta viabilidad de la degradación del CV en comparación a las condiciones referenciadas en la literatura, obteniendo resultados promisorios del 100% de remoción del colorante CV en solo 80 minutos de reacción.
- Respecto a la literatura consultada, se pudo establecer la efectividad del método planteado a condiciones moderadas (temperatura y presión, flujo de aire de tan solo 2mL/min, caudal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2mL/h y cargas de fase activa de 5mmol) para la remoción efectiva de colorante CV.
- Teniendo en cuenta el resultado del mejor catalizador Mn-Cu (1:2) se determinó la ecuación de velocidad conforme los parámetros de la constante de velocidad y orden uno, en relación a la concentración inicial del colorante y a partir de ello se estableció un valor base para el diseño preliminar de un reactor tipo Batch con dimensiones estipuladas según heurísticas a volumen constante el cual permitió el cálculo respecto diámetro, altura y tiempo de residencia teniendo en cuenta que es una reacción isotérmica.

## 7. RECOMENDACIONES

En el transcurso de la investigación se presentaron algunas incertidumbres que causaron interés para estudios posteriores. Muchos de ellos ya son parte de investigación en proyectos a desarrollar dentro del grupo de la investigación de la Pontificia Universidad Javeriana.

Dentro de estas, se recomienda:

- Estudiar el diseño de un reactor cuyo método de operación, permita obtener resultados más eficientes, en relación a los procesos a nivel industrial donde se manejan flujos variables y de mayor cantidad, comparado al volumen tratado en el proyecto. Dentro del reactor el método de operación del catalizador debe ser seleccionado adecuadamente con el fin de eliminar procesos como la filtración y aprovechar la vida útil sin la necesidad de calcinar de manera previa a ser reutilizado.
- Determinar mediante equipos especializados como el HPLC (Cromatografía líquida de alto rendimiento) o XPS (espectroscopia de electrones para análisis químico), cada uno de los intermediarios o subproductos que se generan, en intervalos de tiempos más cortos con el fin de obtener de manera detallada, los posibles rompimientos y acoplamientos que se presenten y plantear un posible mecanismo de reacción completo, que modele el proceso a las condiciones estipuladas.
- Realizar catalizadores de Mn-Cu, con una relación de (1:2) variando la cantidad de fase activa durante la síntesis y de esta manera determinar si hay un efecto de la carga en la reacción en la degradación del cristal violeta, conservando las condiciones de operación.
- Realizar un estudio riguroso conforme a un diseño de experimentos planteado en donde se pueda variar el flujo de  $H_2O_2$ , analizando los posibles cambios durante la reacción y determinar mediante pruebas analíticas el consumo del mismo dentro de cada intervalo y el remanente.

## BIBLIOGRAFÍA

ABDELLAOUIM. Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées \*Fe-Al] ou [Cu-Al]. These de Docteur, Université de Poitiers, (1999).

ANU M., MIKA S. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, In Chemosphere. 2010, no. 80, p. 351-365.

BARRAULT, J., BOUCHOULE, C., TATIBOUËT, J. M., ABDELLAOUI, M., MAJESTÉ, A., LOULOUDI, I., PAPAYANNAKOS, N. y GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier 2000, p. 749-754.

CARRILLO, A. M. y CARRIAZO, J. G. Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2015/03/01/, 2015. vol. 164, p. 443-452.

CASTAÑO, MARÍA HAIDY, MOLINA, RAFAEL y MORENO, SONIA. Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013/04/01/, 2013. vol. 370, p. 167-174.

CASTILLO, JOSÉ G. CARRIAZO\*; LUIS. F. BOSSA-BENAVIDES; ELIANA. Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. En: Quím. Nova. 2012. vol. 35, no. 6.

CHEN, CHIING-CHANG, CHEN, WEN-CHING, CHIOU, MEI-RUNG, CHEN, SHENG-WEI, CHEN, YAO YIN y FAN, HUAN-JUNG. Degradation of crystal violet by an FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. En: Journal of Hazardous Materials. 2011/11/30/, 2011. vol. 196, p. 420-425.

CHEREMISINOFF, NICHOLAS P. 6 - Advanced Membrane Technology for Wastewater Treatment. En: Liquid Filtration (Second Edition). Woburn: Butterworth-Heinemann 1998, p. 163-210.

DEBELLEFONTAINE, H., CHAKCHOUK, M., FOUSSARD, J. N., TISSOT, D. y STRIOLO, P. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. En: Environmental Pollution. 1996/01/01/, 1996. vol. 92, no. 2, p. 155-164.

DEGANELLO, F., MARCÌ, G. y DEGANELLO, G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. En: Journal of the European Ceramic Society. 2009/02/01/, 2009. vol. 29, no. 3, p. 439-450.

DONG, GUOHUI, AI, ZHIHUI y ZHANG, LIZHI. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. En: Water Research. 2014/12/01/, 2014. vol. 66, p. 22-30.

GUÉLOU, ERWAN, BARRAULT, JOËL, FOURNIER, JEANINE y TATIBOUËT, JEAN-MICHEL. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2003/08/08/, 2003. vol. 44, no. 1, p. 1-8.

HADJLTAIEF, HAITHAM BEL, ZINA, MOURAD BEN, GALVEZ, MARIA ELENA y DA COSTA, PATRICK. Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay. En: Comptes Rendus Chimie. 2015/10/01/, 2015. vol. 18, no. 10, p. 1161-1169.

HAN, JING, ZENG, HONG-YAN, XU, SHENG, CHEN, CHAO-RONG y LIU, XIAO-JUN. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. En: Applied Catalysis A: General. 2016/10/25/, 2016. vol. 527, p. 72-80.

INCHAURRONDO, N. S., MASSA, P., FENOGLIO, R., FONT, J. y HAURE, P. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. En: Chemical Engineering Journal. 2012/08/01/, 2012. vol. 198-199, p. 426-434.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización. 1ed. Bogotá: ICONTEC, 2008. 33 p.

\_\_\_\_\_. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. 1ed. Bogotá: El instituto, 2008. 38 p.

\_\_\_\_\_. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490.1 ed. Bogotá: El instituto, 2008. 23 p.

LAMAITA, LUCIANO, PELUSO, M. ANDRÉS, SAMBETH, JORGE E., THOMAS, HORACIO, MINELI, GIULIANO y PORTA, PIERO. A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction. En: Catalysis Today. 2005/10/30/, 2005. vol. 107-108, p. 133-138.

LOUSADA, CLÁUDIO M., YANG, MIAO, NILSSON, KRISTINA y JONSSON, MATS. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013/11/15/, 2013. vol. 379, p. 178-184.

M.H, CASTAÑO ROBAYO. Oxidos de Mn y Co sintetizados por Autocombustion para la oxidacion de COVs. Universidad Nacional de Colombia. ,Facultad de Ciencias, Departamento de Quimica, Bogotá, Colombia,, 2015.

MOLINA C.B., ZAZO J.A., CASAS J.A., RODRÍGUEZ J.J. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. Water Science Technology. 2010, no. 61, p. 2161–2168.

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

NAVALON, SERGIO, ALVARO, MERCEDES y GARCIA, HERMENEGILDO. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010/08/31/, 2010. vol. 99, no. 1, p. 1-26.

NEZAMZADEH-EJHIEH, ALIREZA y BANAN, ZOHREH. Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite A. En: Desalination. 2012/01/04/, 2012. vol. 284, p. 157-166.

NOYOLA A., MORGAN-SAGASTUME J.M., GÜERECAL P. "Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas.

OVEJERO, G., RODRÍGUEZ, A., VALLET, A. y GARCÍA, J. Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination. En: Chemosphere. 2013/01/01/, 2013. vol. 90, no. 4, p. 1379-1386.

PAÑUELA G., MORATÓ G. "Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas; Editorial: Red ALFA TECSPAR. <http://www.unescosost.org/wp-content/uploads/2014/04/Manual-de-Tecnologias-Sostenibles-en-Tratamiento-de-Aguas.pdf>". {En línea}.

Referencias bibliograficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613., Bogotá  
REZAEI, SHAHLA, TAHMASBI, HAMED, MOGHARABI, MEHDI, FIRUZYAR, SAJAD, AMERI, ALIEH, KHOSHAYAND, MOHAMMAD REZA y FARAMARZI, MOHAMMAD ALI. Efficient decolorization and detoxification of reactive orange 7 using laccase isolated from *Paraconiothyrium variabile*, kinetics and energetics. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2015/11/01/, 2015. vol. 56, p. 113-121.

RIBEIRO, RUI S., SILVA, ADRIÁN M. T., FIGUEIREDO, JOSÉ L., FARIA, JOAQUIM L. y GOMES, HELDER T. Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2016/06/15/, 2016. vol. 187, p. 428-460.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, OSCAR M., PERALTA-HERNANDEZ, JUAN MANUEL, GOONETILLEKE, ASHANTHA y BANDALA, ERICK R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. En: Chemical Engineering Journal. 2017/09/01/, 2017. vol. 323, p. 361-380.

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

SANTOS-JUANES, L., SÁNCHEZ, J. L. GARCÍA, LÓPEZ, J. L. CASAS, OLLER, I., MALATO, S. y SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011/05/18/, 2011. vol. 104, no. 3, p. 316-323.

SANTOS-JUANES, L., SÁNCHEZ, J. L. GARCÍA, LÓPEZ, J. L. CASAS, OLLER, I., MALATO, S. y SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011/05/18/, 2011. vol. 104, no. 3, p. 316-323.

SCHOONEN, MARTIN A. y SCHOONEN, JAN M. T. Removal of crystal violet from aqueous solutions using coal. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2014/05/15/, 2014. vol. 422, p. 1-8.

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. 2011/02/28/, 2011. vol. 186, no. 2, p. 1462-1473.

TIMOFEEVA, M. N., KHANKHASAEVA, S. TS, TALSI, E. P., PANCHENKO, V. N., GOLOVIN, A. V., DASHINAMZHILOVA, E. TS y TSYBULYA, S. V. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009/08/17/, 2009. vol. 90, no. 3, p. 618-627.

trabajos de investigacion. NTC 1486. Bogota D.C.: El instituto, 2008. 30p 2008.

TZEDAKIS, T., SAVALL, A., CLIFTON, M.J. The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes. En: Journal of Applied Electrochemistry. 1989, p. 911-921.

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

VATTIKUTI, S. V. PRABHAKAR, NGO, ICH-LONG y BYON, CHAN. Physicochemical characteristic of CdS-anchored porous WS<sub>2</sub> hybrid in the photocatalytic degradation of crystal violet under UV and visible light irradiation. En: Solid State Sciences. 2016/11/01/, 2016. vol. 61, p. 121-130.

WANG, JING, LIU, CHAO, LI, JIANSHEG, LUO, RUI, HU, XINGRU, SUN, XIUYUN, SHEN, JINYOU, HAN, WEIQING y WANG, LIANJUN. In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2017/06/15/, 2017. vol. 207, p. 316-325.

XU, AIHUA, YANG, MIN, DU, HONGZHANG y SUN, CHENGLIN. Influence of partial replacement of Cu by Fe on the CWO of phenol in the Cu<sub>0.5-x</sub>Fe<sub>x</sub>Zn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts. En: Catalysis Communications. 2006/08/01/, 2006. vol. 7, no. 8, p. 513-517.

YIN, JINGYA, CAI, JINJUN, YIN, CHENG, GAO, LINGFEI y ZHOU, JICHENG. Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO<sub>2</sub>-CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016/03/01/, 2016. vol. 4, no. 1, p. 958-964.



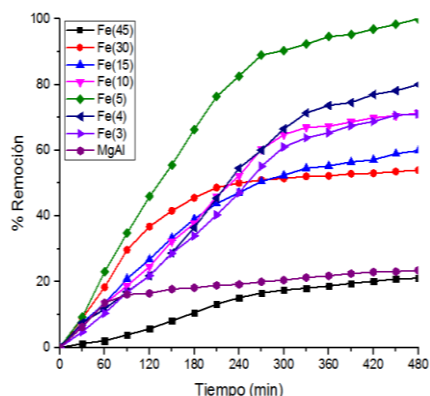
## **ANEXOS**

## ANEXO A

### RELACIONES MOLARES

Dentro de los parámetros que se tuvieron en cuenta en la síntesis de los catalizadores, la relación molar de los metales de la fase activa con respecto a los metales de soporte fue determinante en el porcentaje de remoción del CV. Referencia que permitió plantear como base un estudio acerca de la composición estequiométrica del metal de transición teniendo como fase activa el Fe, cuya concentración se varió entre 3 y 45 mmol obteniendo un total de 7 muestras, listadas en la tabla 1A en donde se observan los porcentajes de remoción de cada una respectivamente frente al colorante CV, a condiciones de operación: 200 mL de agua, concentración del colorante de 50 ppm, flujo de aire: 2 mL/min, agitación de 260 rpm, temperatura de 25°C y 1 g del sólido. Este trabajo permitió concluir que el sólido con un contenido de 5 mmol tiene mejores propiedades catalíticas y fisicoquímicas en comparación a las otras relaciones, resultados presentados en la gráfica 1A. Teniendo en cuenta esta relación de 5 mmol como la mejor proporción de la fase activa (ya sea del metal o metales) dentro del sólido.

#### Anexo A Remoción del CV con Fe en la fase activa



#### Porcentaje (%) de remoción del CV en diferentes relaciones

Sólido	% 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

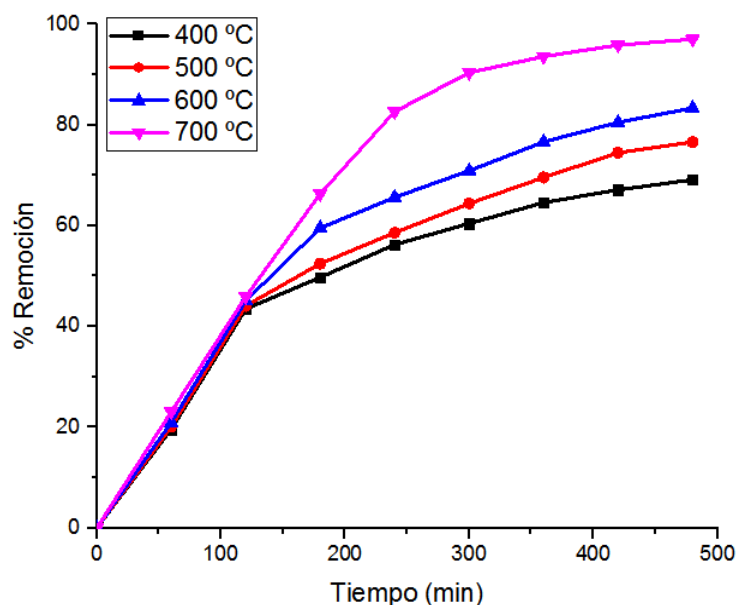
## ANEXO B

### TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

Durante la síntesis de los catalizadores obtenidos mediante auto-combustión, la etapa de calcinación dentro del proceso tiene una importancia significativa debido a las propiedades estructurales que confiere al sólido, las cuales serán un factor determinante durante la reacción de oxidación y degradación del CV. La temperatura no solo evidencia influencias respecto al tamaño de partícula, grado de cristalización y área superficial, sino también la remoción de nitratos y glicina remanente asegurando la obtención de altas purzas<sup>136</sup>.

Teniendo en cuenta lo anterior se evaluaron temperaturas de 400°C, 500°C, 600 °C y 700°C para el proceso de calcinación en cada uno de los sólidos, los cuales fueron evaluados posteriormente mostrando una clara evidencia en la degradación del CV plasmada en la gráfica 1B, en el cual la mayor degradación se presentó a temperatura de 700°C indicando que a temperaturas inferiores las propiedades resultantes afectan la actividad.

**Anexo B.** Remoción del CV con Fe en la fase activa



<sup>136</sup> Li X., Li D., Xu J., Jin H., Jin D., Peng X., Hong B., Li J., Yang Y., Ge H., Wang X., Calcination-temperature-dependent gas-sensing properties of mesoporous nickel oxides nanowires as ethanol sensors, Powder Technology, 2017, 318, p. 40-45

## ANEXO C

### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH

Para determinar la ruta en donde la reacción toma lugar y comparar los efectos oxidativos y los posibles efectos de adsorción que tiene los catalizadores sintetizados se determina el grado de adsorción del catalizador y se compara con las isotermas de adsorción de Freundlich que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente representada en la ecuación 11 y la ecuación 12 en donde K es la constante de Freundlich y  $1/n$  es la no linealidad que permiten determinar el grado de adsorción del catalizador.

**Ecuación 18.** Ecuación isortema de Freundlich

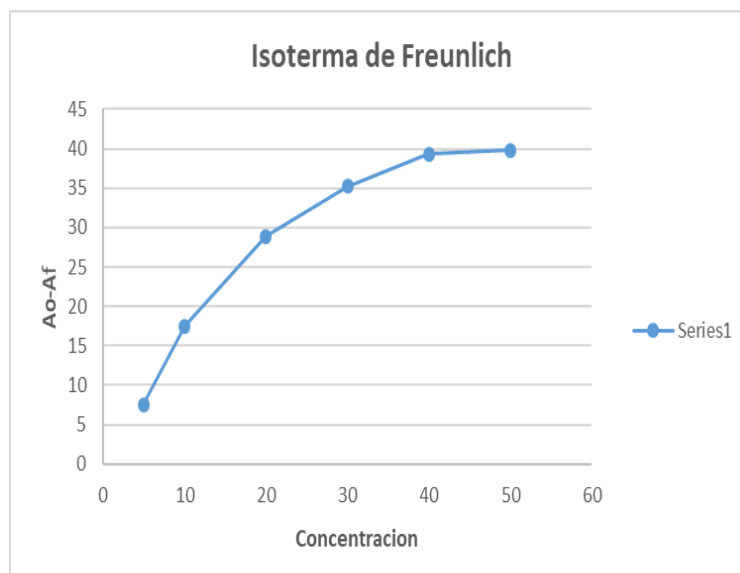
$$(A_o - A_f) = K * c^{\frac{1}{n}}$$

**Ecuación 19 .** Ecuación isortema de Freundlich linealizada

$$\log(A_o - A_f) = \log K * \frac{1}{n} * \log c$$

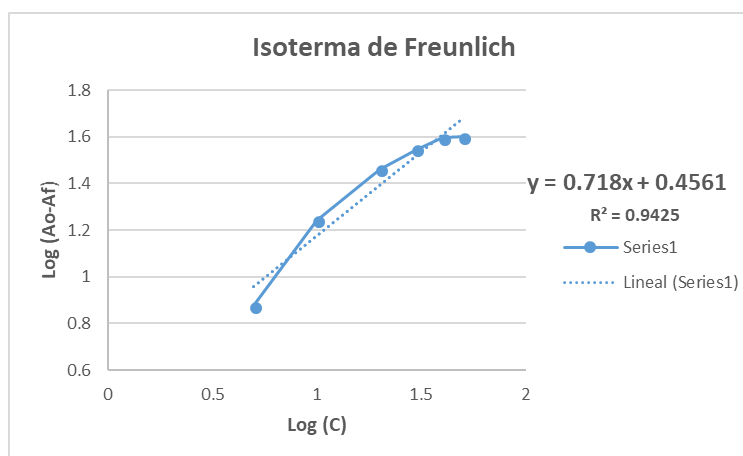
Para llevar a cabo el procedimiento se emplea uno de los métodos más comunes el cual consiste en realizar diferentes disoluciones del colorante a concentraciones conocidas y agregar el catalizador (0.25g) en la cantidad empleada durante la reacción a cada una de las muestras, dejando agitar previamente durante el tiempo (80 minutos) que tarda la reacción. Posteriormente se mide la absorbancia a través del espectrofotómetro de UV-vis determinando la concentración final de cada patrón y de esta manera realizar la curva. En la gráfica 8 se observa el ensayo con CV, representativa de una isoterma tipo I y la gráfica 9, de forma linealizada para determinar un si hay un ajuste que indique parámetros de adsorción.

**Gráfica 15.** Isoterma de Freundlich.



Fuente: elaboración propia

**Gráfica 16.** Isoterma de Freundlich linealizada.



Fuente: elaboración propia

Interpretando los resultados obtenidos se establece que durante el tiempo 1 en el cual la muestra se encuentra solo en presencia del catalizador, aun sin la adición del agente oxidante, se presenta un porcentaje de adsorción mínimo el cual disminuye a medida que transcurre la reacción, motivo por el cual según el factor  $R^2$ , no ajusta a un isoterma de Freundlich por lo cual no es correcto relacionar los valores de las constantes respecto a materiales adsorbtivos. Por lo cual es importante resaltar el bajo efecto de adsorción que se presenta durante la remoción del CV a partir de CWPO con óxidos mixtos destacando un ajuste al método de oxidación catalítica.


## ANEXO D

### FICHAS DE SEGURIDAD DE LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS


<b>Denominación:</b> Glicina <sup>137</sup>	<b>Número CAS:</b> 56-40-6
<b>1. Propiedades Físicas y Químicas</b>	<b>2. Estabilidad y reactividad</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estado físico sólido (polvo) Color blanco Olor inodoro</li> <li>• pH (valor) 5,9 - 6,4 (50 g /l , 20 °C).</li> <li>• Densidad 1,595 g /cm<sup>3</sup> a 20 °C</li> <li>• Hidrosolubilidad 225 g /l a 20 °C</li> <li>• Punto de fusión/punto de congelación 240 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad química: Descomposición térmica: No calentar demasiado para evitar la descomposición térmica.</li> <li>• Posibilidad de reacciones peligrosas: Reacciona con oxidantes fuertes.</li> <li>• Productos de descomposición peligrosos: Monóxido de carbono y dióxido de carbono Óxidos azoicos (NOx)</li> </ul>
<b>3. Manipulación y Almacenamiento</b>	<b>4. Medida de lucha contra Incendios</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precauciones para una manipulación segura Evitar la formación de polvo. · Prevención de incendios y explosiones: No se requieren medidas especiales.</li> <li>• Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento: Almacenarlo en envases bien cerrados en un lugar fresco y seco</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medios de extinción: Sustancias extintoras apropiadas: Agua Dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, Espuma Polvo extintor</li> <li>• Equipo especial de protección: Protección de manos: El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto</li> </ul>
<b>5. Información Toxicológica</b>	<b>6. Efectos a la salud</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efecto estimulante primario: En la piel: No produce irritaciones. En el ojo: No produce irritaciones. Sensibilización: No se conoce ningún efecto sensibilizante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestión accidental: No se espera tenga efectos adversos</li> <li>• Inhalación: No se espera tenga efectos adversos</li> </ul>


<sup>137</sup> ROTH (2016). "Ficha de datos de seguridad. Glicina ≥99%, para síntesis, [www.carlroth.com/downloads/sdb/es/3/SDB\\_3790\\_ES\\_ES.pdf](http://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/3/SDB_3790_ES_ES.pdf)."

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piel (contacto y absorción): No se espera tenga efectos adversos</li> <li>• Ojos: Irritación</li> </ul>
--	--

<b>Denominación:</b> Magnesio Nitrato 6-hidrato <sup>138</sup> <b>Formula Química:</b> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O	<b>Número CAS:</b> 10377-60-3
<b>1. Propiedades Físicas y Químicas</b>	<b>2. Identificación de los Peligros</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: 256.41</li> <li>• Estado Físico: Sólido.</li> <li>• Apariencia: Cristales blancos</li> <li>• pH: 5.0 - 7.0 (solución acuosa al 5% a 25°C)</li> <li>• Temperatura de Ebullición: 129°C - Temperatura de Fusión: 95°C</li> <li>Densidad (Agua1): 1.464 kg/L a 20°C</li> <li>Solubilidad: Muy buena solubilidad en Agua (120 g por 100 ml de Agua a 20°C).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solidos comburente (Ox. Sol.2)- H272</li> </ul>  <p>Peligro. Puede agravar un incendio.</p> <p><b>Consejos de prudencia:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mantener alejado de fuentes de calor chispas, llama abierta o superficies calientes.</li> <li>• Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.</li> <li>• Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materias combustibles. Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.</li> </ul>
<b>3. Manipulación y Almacenamiento</b>	<b>4. Estabilidad y Reactividad</b>

<sup>138</sup> Winkler. Reglamentación SESMA. (2007). "Ficha de Seguridad. MAGNESIO NITRATO 6-HIDRATO, <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/nitrato%20de%20magnesio.pdf>."


<ul style="list-style-type: none"> <li>Almacenamiento: Recipientes bien cerrados. Ambiente seco. Mantener alejado de sustancias inflamables, fuentes de ignición y calor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Materias que deben evitarse: Compuestos orgánicos. Sustancias inflamables.</li> <li>Productos de descomposición peligrosos: Vapores nitrosos.</li> </ul>
<b>5. Información Toxicológica</b>	<b>6. Efectos a la salud</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Toxicidad aguda: DL50 oral rat : 5.440 mg/kg</li> </ul>  <p>Grados de NFPA: Salud:2 Inflamabilidad:1 Reactividad: 0</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ingestión accidental: No se espera tenga efectos adversos</li> <li>Inhalación: No se espera tenga efectos adversos</li> <li>Piel (contacto y absorción): No se espera tenga efectos adversos</li> <li>Ojos: Irritación</li> </ul>

<b>Denominación:</b> Manganeso (II) nitrato tetrahidrato <sup>139</sup>	<b>Número CAS:</b> 20694-39-7
<b>Formula Química:</b> $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	
<b>1. Propiedades Físicas y Químicas</b>	<b>2. Identificación de los Peligros</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Peso molecular: 251,01 g/mol</li> <li>Estado físico sólido</li> <li>Color rosa</li> <li>pH aprox. 3 a 50 g/l 20 °C</li> <li>Punto de fusión 37 °C</li> <li>Densidad relativa 2,13 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C</li> <li>Solubilidad en agua 3.800 g/l a 20 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sólidos comburentes (Ox. Sol.2)-H272</li> </ul>  <p>Peligro. Puede agravar un incendio. Comburente</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>No combustible. En caso de incendio posible formación de</li> </ul>


<sup>139</sup> EEMSURE@., MERCK. "Manganeso (II) nitrato tetrahidrato. [www.merckmillipore.com/CO/es/product/Manganesell-nitrate-tetrahydrate,MDA\\_CHEM-105940?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.co%2F](http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Manganesell-nitrate-tetrahydrate,MDA_CHEM-105940?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.co%2F)."




	<p>gases de combustión o vapores peligrosos. Favorece la formación de incendios por desprendimiento de oxígeno.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• El fuego puede provocar emanaciones de: gases nitrosos</li> </ul>
<b>3. Manipulación y Almacenamiento</b>	<b>4. Estabilidad y Reactividad</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condiciones de almacenamiento seguro: Bien cerrado. Seco. Alejado de sustancias inflamables, de fuentes de ignición y de calor</li> <li>• Temperatura de almacenamiento: sin limitaciones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Posibilidad de reacciones peligrosas Posibles reacciones violentas con: sustancias inflamables</li> </ul>
<b>5. Información Toxicológica</b>	<b>6. Medidas de protección Individual</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicidad aguda por inhalación Síntomas: irritación de las mucosas Irritación ocular ligera irritación</li> </ul>	<p>Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Protección de los ojos / la cara: Gafas de seguridad</li> <li>• Protección de las manos Sumerción: Material del guante: Caucho nitrílo Espesor del guante: 0,11 mm Tiempo de perforación: &gt; 480 min</li> </ul>

<b>Denominación:</b> Nitrato de aluminio nonahidrato <sup>140</sup> <b>Formula Química:</b> Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O.	<b>Número CAS:</b> 10031-43-3
<b>1. Propiedades Físicas y Químicas</b>	<b>2. Identificación de los Peligros</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: 375,13 g/mol.</li> <li>• Forma sólido</li> <li>• Color azul</li> <li>• Olor a nítrico</li> <li>• pH aprox. 3 - 4 a 50 g/l 20 °C</li> <li>• Punto de fusión aprox. 114 °C</li> <li>• Densidad 2,05 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C</li> <li>• Solubilidad en agua 2.670 g/l a 20 °C</li> </ul>	<p>Indicaciones de peligro</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• H272 Puede agravar un incendio;</li> </ul>  <p>comburente. H302 Nocivo en caso de ingestión.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• H315 Provoca irritación cutánea.</li> </ul>
<b>3. Manipulación y Almacenamiento</b>	<b>4. Estabilidad y Reactividad</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manipulación de recipientes: Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material, identificación de transporte (DOT) y color de almacenaje, junto con indicaciones de primeros auxilios.</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Se debe de almacenar y/o transportar por compatibilidad, Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material y color de almacenaje.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Posibilidad de reacciones peligrosas Reacción exotérmica con: Anhídrido acético Riesgo de explosión con: Amoniaco, amidas, complejos cianurados, Sustancias Orgánicas, Metales, compuestos oxidables</li> <li>• Estabilidad química sensible a la humedad eliminación de agua de cristalización por calefacción</li> </ul>

<sup>140</sup> ScienceLab.com Chemicals & Laboratory Equipment. Material Safety Data Sheet. Aluminum nitrate nonahydrate MSDS, [www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927426](http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927426)

5. Información Toxicológica	6. Efectos en la salud
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosión/irritaciones cutáneas: Sí.</li> <li>• Lesiones oculares graves/irritación ocular: Sí.</li> <li>• Sensibilización respiratoria o cutánea: Sí.</li> </ul> <div style="text-align: center;">  <p>Grados de NFPA: Salud:2 Inflamabilidad:1 Reactividad: 0</p> </div>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contacto ocular: El contacto con los ojos puede causar irritación.</li> <li>• Contacto dérmico: Muy peligroso en caso de contacto cutáneo (irritante, permeabilizador). El contacto con material puede causar irritación.</li> <li>• Inhalación: Causa irritación de las vías respiratorias. Los síntomas pueden incluir tos, dificultad para respirar.</li> <li>• Ingestión: Causa irritación en el tracto gastrointestinal. Los síntomas pueden incluir náuseas, vómitos y diarrea.</li> <li>• Puede tener moderados efectos tóxicos si se consumen en cantidades suficientemente grandes.</li> </ul>

<b>Denominación:</b> Nitrato Cúprico Hidratado <sup>141</sup> <b>Formula Química:</b> Cu (NO) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	<b>Número CAS:</b> 7784-27-2.
<b>7. Propiedades Físicas y Químicas</b>	<b>8. Identificación de los Peligros</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: 241.6 g/mol.</li> <li>• Estado físico Sólido</li> <li>• Color Blanco</li> <li>• Punto de fusión 73° C</li> <li>• Punto de ebullición 135° C</li> </ul>	Oxidante, peligroso en caso de contacto cutáneo (irritante), contacto con los ojos (irritante), de ingestión (irritante).  <div style="text-align: center;">  </div>

<sup>141</sup> Leonel González Solís. Proyecto de Gestión de Reactivos y Desechos Químicos en los Laboratorios de docencia de la Escuela de Química. (2014). Hoja de seguridad Nitrato de cobre (II) triHidratado MSDS.

<b>9. Manipulación y Almacenamiento</b>	<b>10. Estabilidad y Reactividad</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manipulación de recipientes: Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material, identificación de transporte (DOT) y color de almacenaje, junto con indicaciones de primeros auxilios.</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Se debe de almacenar y/o transportar por compatibilidad, Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material y color de almacenaje.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactividad: Sustancia poco reactiva.</li> <li>• Estabilidad: Estable bajo condiciones ordinarias del uso y de almacenaje.</li> <li>• Incompatibilidad: Reactivos con agentes oxidantes y ácidos.</li> </ul>
<b>11. Información Toxicológica</b>	<b>12. Efectos en la salud</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicidad oral aguda DL50 Rata: 940 mg/kg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicidad aguda por inhalación Síntomas: Consecuencias posibles: irritación de las mucosas</li> <li>• Irritación de la piel Provoca irritación cutánea</li> <li>• Irritación ocular Provoca irritación ocular grave</li> </ul>

## ANEXO E

### FICHAS TECNICAS DE LOS EQUIPOS

<b>EQUIPO:</b> Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD <sup>142</sup> .	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b></p> <p>El difractómetro cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Goniómetro vertical (240 mm de radio) en el cual la muestra es puesta en forma horizontal</li><li>- Fuente de rayos X de tubo cerámico con ánodo de Cu, con diferentes plataformas porta muestras intercambiables y orientadas a medidas de termodifracción</li><li>- La óptica de haz incidente es: Rendija programable de divergencia (longitud irradiada constante)</li><li>- La óptica de haz difractado: Detector rápido X'Celerator con la opción de monocromador secundario plano para la radiación de Cu</li><li>- Detector multicanal Pixel</li><li>- Las plataformas portamuestras: Eje simple para muestras en polvo, dispositivo para rotación de muestras (spinner) para medidas por reflexión.</li><li>- Para la identificación se trabaja un voltaje de aceleración de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA, con línea monocromática <math>\lambda</math> del cobre (Cu -K de longitud de onda 1.540598Å), con un tiempo por paso de 8 s y un tamaño de paso de 0.020°</li></ul>	<p><b>Aplicación:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Identificación de fases de muestras policristalinas medidas por reflexión y transmisión</li></ul>

<sup>142</sup> Factoria de Cristalizacion d. (2017). "Difracción de Rayos X de polvo. [lafactoria.lec.csic.es/es/technological-services/pow-xrd/](http://lafactoria.lec.csic.es/es/technological-services/pow-xrd/)."

(2θ) en modo continuo, desde 20° hasta 80° (2θ).	
<b>EQUIPO: CHEMBET 3000 QUANTACHROME.<sup>143</sup></b>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b></p> <p>Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Horno de alta temperatura especialmente diseñado, combinado con un controlador programable, asegura rampas de calentamiento lineales para perfiles fiables de análisis programados de temperatura (TPA).</li> <li>- Portador único de células de muestra permite el monitoreo in-situ de la temperatura de la muestra</li> <li>- Celda de muestra de cuarzo reutilizable es fácil de cargar y limpiar</li> <li>- El control del horno más la temperatura y las señales del detector son integrado en una carcasa de interfaz única que también sirve como conveniente soporte de monitor</li> <li>- TPRWin (El software compatible con Windows® de ChemBET) captura las señales para archivar y generar informes.</li> <li>- Temperaturas de pretratamiento de hasta 450°C son permitidos por</li> </ul>	<p><b>Aplicación:</b></p> <p>Presenta cinco métodos de análisis de flujo</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tres temperaturas análisis programados (TPR, TPO y TPD)</li> <li>- Titulación de pulso</li> <li>- Fisisorción (área de superficie BET) para una resolución máxima</li> </ul> <p><b>Funcionamiento:</b></p> <p>Un factor importante en el diseño y uso del catalizador es la facilidad de reducción del óxido de metal y la TPR es una medida directa de eso. Una mezcla de gas reductor, digamos 2% -5% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, fluyendo sobre el óxido causará reducción en algún punto a medida que la temperatura se eleve usando una rampa de calentamiento lineal. La señal causada por el consumo de hidrógeno representa la velocidad de reacción y pasa a un máximo a una temperatura que es característica tanto del óxido como de la velocidad de calentamiento. Repetir el mismo análisis en una muestra nueva a una velocidad de calentamiento diferente es el medio por el cual se</p>

<sup>143</sup> Corporate Headquarters-USA Quantachrome Instruments a brand of Anton-Paar ((2018). "TPR/TPD Chembet Pulsar. [www.quantachrome.com/pdf\\_brochures/07118\\_p.pdf](http://www.quantachrome.com/pdf_brochures/07118_p.pdf)."

<p>el manto compacto de calentamiento de cuarzo y el punto de ajuste incorporado controlador de temperatura.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Una válvula de derivación y una trampa fría (entre célula de muestra y detector) se incluyen para eliminar los no deseados productos gaseosos.</li> </ul>	<p>puede evaluar la energía de activación para el proceso.</p>
<p><b>EQUIPO: ASAP 2020 MICROMERITICS<sup>144</sup></b></p>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b> Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dos sistemas de vacío independientes que permiten la preparación simultánea de dos muestras y el análisis de otra</li> <li>- Consta de un sistema inteligente de dos estaciones de desgasificación, manual o un sistema completamente automatizado de desgasificación con rampas precisas y controladas de calentamiento</li> <li>- Un programa intuitivo y potente basado en Windows que incluye un modo interactivo y fácil de usar con la finalidad de ayudar a guiarlo a través de, incluso, los experimentos más difíciles</li> <li>- Un sistema de reporte altamente flexible e interactivo que incluye una interfaz gráfica de usuario extremadamente versátil que permite la presentación personalizada de los resultados.</li> </ul>	<p><b>Aplicación y Funcionamiento:</b></p> <p>El analizador de porosimetría y área de superficie acelerada ASAP® 2020 de Micromeritics utiliza la técnica de sorción de gas para generar datos de alta calidad para aplicaciones de investigación y control de calidad. Las opciones disponibles incluyen la opción de microporos, la opción de alta aspiración y la opción de quimisorción, que utiliza la técnica volumétrica estática para determinar el porcentaje de dispersión de metal, el área de superficie de metal activa, el tamaño de partículas activas y la acidez superficial de los materiales de catalizador</p>

<sup>144</sup> Micromeritics SRL Via W.Tobagi n. 26/7. "ASAP™ 2020. Accelerated Surface Area and Porosimetry System.  
[www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP\\_2020\\_Brochure\\_3.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP_2020_Brochure_3.pdf).

**EQUIPO: DIGESTOR MILESTONE ETHOS PLUS<sup>145</sup>**

<b>Configuración y Accesorios:</b>	<b>Aplicación y Funcionamiento:</b>
<p>Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Dos magnetrones de 950 vatios para un total de 1900 vatios por lo que es el sistema de digestión de microondas más potente disponible para la preparación de muestras.</li><li>- Difusor giratorio que distribuye uniformemente las microondas por toda la cavidad. Alto Voltaje junto con el difusor permite un calentamiento muy rápido de los rotores de alto rendimiento y la digestión completa de las muestras más difíciles.</li><li>- Tiene un volumen superior a 70 litros, lo que permite tener los rotores de digestión con más muestra los lugares pueden acomodarse, mejorando tanto la productividad como el rendimiento de la preparación de la muestra y es más segura porque una cavidad más grande contiene de una manera más eficiente los gases que escapan de los buques, en caso de una sobrepresión repentina.</li><li>- una puerta de acero inoxidable completa con un innovador mecanismo de apertura y auto-sellado.</li><li>- CONTROL DE TEMPERATURA El rotor SK-15, adecuado para las digestiones más difíciles, se</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Sistema de digestión por microondas más avanzado. Emplea un difusor rotatorio que distribuye de modo uniforme las microondas en toda la cavidad, acoplado a una elevada potencia que permite un calentamiento rápido de los rotores de alto rendimiento y la digestión completa de las muestras más difíciles.</li></ul>

<sup>145</sup> Chemists, Milestone. H. (2016). "Ethos Easy. Advance Microwave Digestion System. [www.holgerhartmann.no/getfile.php/131692-1493889128/Produkt/Laboratorie/Mikrob%C3%B8lge/Dekomponering/ETHOS/ETHOS\\_EASY\\_Catalog.pdf](http://www.holgerhartmann.no/getfile.php/131692-1493889128/Produkt/Laboratorie/Mikrob%C3%B8lge/Dekomponering/ETHOS/ETHOS_EASY_Catalog.pdf)."



<p>proporciona con y control de temperatura sin contacto</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- CONTROL DE PRESIÓN Los sensores de presión directa y sin contacto monitorean y controlan todos los recipientes simultáneamente prevenir cualquier fuga o ventilación</li> <li>- Milestone easyWAVE, un software completamente nuevo, amigable con el usuario y con múltiples idiomas. para proporcionar un control fácil de la carrera de microondas. Simplemente recuerde un método previamente almacenado o cree uno nuevo; al presionar 'START', el sistema seguirá automáticamente el perfil de temperatura definido por el usuario utilizando un sofisticado Algoritmo PID.</li> </ul>	
<p><b>EQUIPO:</b> <i>Espectrómetro De Absorción Atómica De Agilent 280 Fs.</i></p>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b> Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- El sistema Duo: llama y horno de forma simultánea</li> <li>- Alta sensibilidad y corrección del ruido de fondo</li> <li>- Horno de grafito</li> <li>- Llama secuencial rápida</li> </ul>	<p><b>Aplicación y Funcionamiento:</b></p> <p>Corrección del ruido de fondo por efecto Zeeman aumentando el rendimiento del horno y la exactitud en la corrección del ruido necesarias para medir niveles de partes por billón de metales pesados tóxicos tales como Pb y Cd</p> <p>Análisis de hidruros</p> <p>Determina la sensibilidad (valor típico superior a 0,9 abs.a partir de 5 mg/l de Cu)</p>

<b>EQUIPO: Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20<sup>146</sup>.</b>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b></p> <p>Todas las plataformas pueden acomodar celdas de 100 mm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Accesorio disponible para tubos de ensayo de hasta 25 mm de diámetro y 150 mm de altura</li> <li>- Forro de compartimento de muestra extraíble y lavable con colocación y sujeción</li> <li>- Cambiador de celdas de 8 posiciones</li> <li>- Celda termostática Peltier con un rango entre (20-60 ° C)</li> </ul>	<p><b>Aplicación y Funcionamiento:</b></p> <p>El diseño óptico incorpora un monocromador de rejilla proporcionando un sistema compacto y una extensión con un rango de longitud de onda entre 325 y 1100 nm.</p> <p>Trazador de líneas de colocación y sujeción y compartimento magnético</p>
<b>EQUIPO: Analizador Modelo TOC-L CPH<sup>147</sup></b>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rango de medición extremadamente amplio desde 4 µg / L hasta 30,000 mg / L, aplicable a todo de agua ultrapura a agua altamente contaminada (TOC-LCSH / CPH)</li> <li>- Sistema de inyección de muestra confiable acidificación y burbujeo de muestras</li> </ul>	<p><b>Aplicación y Funcionamiento:</b></p> <p>La serie TOC-L de analizadores TOC adopta el método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C, que fue desarrollado por Shimadzu</p> <p>Capaz de medir TC, IC, TOC (= TC-IC) y NPOC; las opciones permiten POC (orgánico volátil) carbono), TOC a través de POC + NPOC, e incluso mediciones de TN (nitrógeno total)</p> <p>La función de verificación en blanco evalúa los espacios en blanco del sistema midiendo el agua ultrapura</p>

<sup>146</sup> ThermoFisher Scientific Inc (2018). "GENESYS Vis and UV-Vis Spectrophotometers. thermofisher.com/genesys."

<sup>147</sup> Shimadzu Corporation. (2015). "TOC-L Total Organic Carbon Analyzer. file:///C:/Users/Paula%20Ria%C3%B1o/Downloads/Analizador%20Modelo%20TOC-L%20CPH.pdf."

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modelos independientes equipados con pantalla LCD y teclado, y modelos controlados por computadora</li> </ul>	<p>procesada automáticamente dentro del instrumento.</p> <p>La función de dilución automática permite mediciones de hasta 30,000 mg / L</p> <p>La función de dilución automática reduce la salinidad, la acidez y la alcalinidad de la muestra, extendiendo significativamente el período de uso de catalizadores y tubos de combustión (el período de uso depende de la muestra y condiciones de medición)</p>
<p><b>EQUIPO:</b> <i>Equipo AGILENT 5975B VL MSD<sup>148</sup></i></p>	
<p><b>Configuración y Accesorios:</b> Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cuádruplo de cuarzo recubierto en oro de diseño propio con rango de masas hasta 1050u:</li> <li>- Detector de triple eje con una alta relación señal/ruido</li> <li>- Tecnología de detección de iones traza</li> <li>- Modos de ionización en una secuencia automatizada</li> <li>- Columnas y consumibles para GC/MS</li> </ul> <p><b>Requerimientos físicos</b> Dimensiones (GC / MS): 88 cm (w), 60 cm (w) para 6850 x 56 cm (d) x 50 cm (h)</p>	<p><b>Aplicación y Funcionamiento:</b></p> <p>Resolución y sensibilidad óptimas en todo el rango de masas; la especificación de desviación de la más baja de la industria garantiza una mayor duración de la sintonización y la calibración.</p> <p>Monitorización selectiva de los iones de interés con una alta sensibilidad y adquiriendo al mismo tiempo espectros a velocidades de barrido de hasta 12500 µ/segundo.</p> <p>Las columnas J&amp;W y los consumibles de altas prestaciones certificados para GC de Agilent optimizando resultados analíticos</p>

<sup>148</sup> Agilent Technologies. (2012). " Agilent 5975C TAD series GC/MSD System [www.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Mass-Spectrometry/5975C-Series-GC-MSD/Pages/default.aspx](http://www.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Mass-Spectrometry/5975C-Series-GC-MSD/Pages/default.aspx)."

<p>inyector automático, bandeja de muestras, sistema de datos e impresora. Peso (GC / MS): 81 a 96 kg</p>	
---	--