

**DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA POR CWPO USANDO
CATALIZADORES DE CuMn:
Efecto de la carga de la fase activa y promotor**

**DIANA JOHANA RODRÍGUEZ LÓPEZ
DANIELA CATALINA PÉREZ FERNANDEZ**

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

**DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA POR CWPO USANDO
CATALIZADORES DE CuMn:
Efecto de la carga de la fase activa y promotor**

**DIANA JOHANA RODRÍGUEZ LÓPEZ
DANIELA CATALINA PÉREZ FERNANDEZ**

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERAS QUÍMICAS**

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

**Co Director,
CRISPÍN ASTOLFO CELIS
Químico, M. Sc., Ph.D**

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

2019

Nota de aceptación:

Ing. Sandra Liliana Mesa

Ing. Juan Sandoval

Ing. Juan Camilo Cely

Bogotá D.C, febrero de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

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

DEDICATORIA

Este trabajo de grado va dedicado a:

A mi madre, Gloria Stella López Castillo.

La cual es mi motor para seguir delante y la que impulso a continuar en los momentos más difíciles, por creer y confiar en mí, por su apoyo incondicional, por sus consejos, sus valores, por desear siempre lo mejor para mi vida y por su amor incondicional.

Todo este trabajo fue posible gracias a ella.

A mi novio, Gianfranco Tagliaferri.

Por ser el soporte emocional durante la carrera, por creer en mis capacidades, por compartir tantos momentos juntos, por darme la valentía y el empuje necesario para seguir enfocada en mis sueños y por motivarme cada día a ser mejor persona.

A Daniela Pérez,

Quien fue mi compañera de trabajo de grado, y amiga durante toda la carrera y me brindo su confianza para que este trabajo saliera de la mejor forma, por su paciencia, comprensión y por todo el tiempo que pasamos juntas para poder culminar este proyecto con éxito.

Gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de este trabajo de grado.

Diana Johana Rodriguez López

DEDICATORIA

A mi sobrina Isabella Lizarazo Pérez,

Quien me motiva a seguir, me da la fuerza necesaria y me llena de felicidad. Por ella siempre lucho por ser mejor, quiero ser su ejemplo y que siempre recuerde que hay que esforzarse, tener pasión y disciplina para alcanzar todas las metas.

A mis padres Nancy Fernández y Fernando Pérez,

Por siempre apoyar mis decisiones y creer en mí aun cuando yo no lo hago. Son quienes me guían, me motivan a ser valiente y enfrentarme a nuevos retos. Gracias a ellos soy una mujer llena de valores y de sueños.

A mi hermana Juliette Pérez,

Ella es mi ejemplo a seguir, es una mujer responsable y disciplinada que siempre me ha mostrado que, aunque haya obstáculos en el camino siempre debemos seguir adelante y sacar lo mejor de nosotros.

A mi compañera de Trabajo de grado y amiga Diana Rodríguez,

Por su dedicación, compromiso, paciencia y disciplina durante el desarrollo de esta investigación, fue un proceso lleno de buenos momentos donde cada una saco lo mejor de la otra.

Daniela Catalina Pérez Fernández

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

Por permitirnos vivir este momento, darnos la fuerza y la paciencia necesaria para seguir adelante y culminar con esta etapa de nuestra vida.

A nuestro director, Alejandro Pérez Flórez.

Quien confió en nosotras para la realización de este proyecto y estuvo a nuestro lado guiándonos y brindándonos su apoyo incondicional, sus conocimientos, su amistad y consejos, los cuales nos permitieron crecer tanto a nivel profesional como personal y alcanzar con éxito una meta más en nuestro camino.

Al grupo de investigación ITAM de la Pontificia Universidad Javeriana.

El cual nos brindó su apoyo facilitándonos sus laboratorios, equipos y ante todo su colaboración. Fue un espacio de trabajo lleno de amabilidad, donde nos acogieron y nos hicieron sentir parte de su equipo. En especial a nuestras compañeras: Lorena Lugo y Alejandra Barriga, gracias a cada una de ustedes por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y amistad.

A la Ing. Sandra Liliana Mesa, Docente de la Fundación Universidad de América.

Por su paciencia y dedicación al momento de revisar nuestro documento. Por sus acertadas sugerencias que hicieron posible la culminación de este proyecto a tiempo.

Y a todas las personas que de una u otra forma hicieron parte de este gran proyecto.

***Diana Johana Rodríguez López
Daniela Catalina Pérez Fernández***

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	21
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 RECURSO HÍDRICO	22
1.1.1 Contaminación de colorantes en agua	23
1.2 COLORANTES	24
1.2.1 Cristal violeta	27
1.3 TRATAMIENTOS PARA DEGRADACIÓN DE COLORANTES EN AGUA	30
1.3.1 Métodos convencionales	31
1.3.2 Tecnologías avanzadas	32
1.4 CATALIZADORES	35
1.4.1 Fase activa	36
1.4.2 Promotor	36
1.5 CINÉTICA QUÍMICA	37
1.5.1 Velocidad de reacción	37
1.5.2 Ecuación de velocidad	38
1.5.3 Constante de velocidad	39
1.5.4 Orden de reacción	39
2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Cu-Mn y Ce/Cu-Mn	41
2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS	42
2.1.1 Autocombustión	43
2.1.2 Impregnación con Agua y con EDTA	45
2.3 RESULTADOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES Cu-Mn Y Ce/Cu-Mn	48
3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	52
3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	52
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	57
3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H ₂)	61
4. DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA	66
4.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA	70
4.1.1 Efecto de la carga de fase activa en los catalizadores Cu-Mn	71
4.1.2 Efecto de la adición del promotor Cerio al catalizador Cu-Mn	73
4.2 SELECTIVIDAD	78
4.2.1 Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC)	78
4.2.2 Cromatografía de gases/ masas	81
5. PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN Y ANÁLISIS COMPARATIVO DE CATALIZADOR Cu-Mn y Ce/Cu-Mn	88
5.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN	88

5.1.1 Orden de reacción	89
5.1.2 Constante de velocidad	93
5.1.3 Grado de adsorción del catalizador	93
5.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS CATALIZADORES Cu-Mn CON Y SIN CERIO.	95
5.2.1 Propiedades fisicoquímicas	95
5.2.2 Propiedades catalíticas	97
5.2.3 Parámetros cinéticos	98
6. CONCLUSIONES	99
7. RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	101
ANEXOS	108

LISTA DE IMÁGENES

	pág
Imagen 1. Contaminación en ríos	24
Imagen 2. Estructura química CV	27
Imagen 3. Apariencia CV	27
Imagen 4. CV a diferentes pH	29
Imagen 5. Clasificación tecnologías de oxidación avanzada	33
Imagen 6. Procedimiento método Autocombustión	45
Imagen 7. Procedimiento método Impregnación con Agua	46
Imagen 8. Procedimiento método Impregnación con EDTA	47
Imagen 9. Catalizadores Cu-Mn antes y después de la calcinación	49
Imagen 10. Catalizadores Cu-Mn con diferentes % de Ce	50
Imagen 11. Catalizadores 5% Ce/Cu-Mn por diferentes métodos de incorporación	50
Imagen 12. AGILENT 5975B VL MSD	53
Imagen 13. Micrografías SEM de catalizadores obtenidos por Autocombustión	54
Imagen 14. Mapeo elemental del sólido Cu-Mn mediante SEM (sin Cerio)	55
Imagen 15. Mapeo elemental del sólido 5% Ce/Cu-Mn EDTA mediante SEM (Con Cerio)	56
Imagen 16. PANALYTICAL X`PERT PRO MPD	58
Imagen 17. CHEMBET 300 QUANTACHROME	62
Imagen 18. Reactor Bach para la degradación	66
Imagen 19. Procedimiento reacción de degradación CV	67
Imagen 20. Procedimiento toma de muestras	70
Imagen 21. Analizador modelo TOC-L CPH147	79
Imagen 22. Preparación de muestras TOC	80
Imagen 23. AGILENT 5975B VL MSD	82
Imagen 24. Preparación de muestras para CSG	83
Imagen 25. Productos intermediarios en la degradación de CV	84
Imagen 26. Resultados cromatografía (0,21 mmol/g Cu-Mn).	85
Imagen 27. Resultados cromatografía (5% Ce/Cu-Mn)	86

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Clasificación de colorantes	26
Tabla 2. Características generales del cristal violeta	28
Tabla 3. Nomenclatura usada para cada catalizador	42
Tabla 4. Gramos de reactivos para cada fase activa	44
Tabla 5. Gramos de reactivos para cada porcentaje de Cerio	44
Tabla 6. Análisis químico por EDX de los sólidos.	
Efecto de la carga de metal y método de incorporación de Cerio	57
Tabla 7. Tamaños de cristalito de los sólidos Cu-Mn por DRX	60
Tabla 8. Tamaño de cristalito de los sólidos con Cerio por DRX	60
Tabla 9. Reducibilidad para los óxidos mixtos con inclusión de Ce	65
Tabla 10. Condiciones de operación	68
Tabla 11. Volumen de muestra	68
Tabla 12. Intervalo de tiempo y diluciones de Cu-Mn	69
Tabla 13. Intervalos de tiempo de Ce/CuMn	69
Tabla 14. Resultados diseño de experimentos	73
Tabla 15. Selectividad de los sólidos mediante la técnica de TOC	80
Tabla 16. Parámetros cinéticos con y sin promotor	98

LISTA DE ECUACIONES

	pág
Ecuación 1. Reacción tipo Fenton	35
Ecuación 2. Fórmula matemática velocidad de reacción	38
Ecuación 3. Forma algébrica de la ecuación de velocidad	38
Ecuación 4. Función lineal de la ecuación de velocidad	38
Ecuación 5. Ecuación de Arrhenius	39
Ecuación 6. Ecuación primer orden	40
Ecuación 7. Ecuación de Debye- Secherrer	58
Ecuación 8. Porcentaje de degradación	71
Ecuación 9. Reacción de degradación de CV	88
Ecuación 10. Ecuación de velocidad CV	89
Ecuación 11. Orden cero	90
Ecuación 12. Orden uno	91
Ecuación 13. Orden dos	91
Ecuación 14. Ecuación de velocidad obtenida	93
Ecuación 15. Ecuación linealizada de Freundlich	94

LISTA DE ANEXOS

	pág
Anexo A. Diseño de experimento y tabla de distribución de Fisher	109
Anexo B. Caracterización de sólidos por SEM	111
Anexo C. Caracterización de sólidos por TPR-H ₂	113
Anexo D. Fichas técnicas de equipos	114
Anexo E. Metadatos análisis de Difracción de Rayos X	118

GLOSARIO

ABSORBANCIA: es la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra.

ACTIVIDAD CATALÍTICA: es el número de moléculas que han reaccionado por unidad de sitio activo y por unidad de tiempo, o bien por unidad de área del catalizador, aumentando la velocidad de una reacción química producida por la presencia de una sustancia que es consumida en la reacción química.

ADSORCIÓN: es el proceso por el que una especie química presente, inicialmente en una fase fluida, se concentra en la superficie de otra sustancia que se encuentra en otra fase.

AUTOCOMBUSTIÓN: es un método de síntesis de catalizadores donde ocurre una reacción de óxido-reducción entre un combustible (glicina) y un oxidante (mezcla de óxidos); algunos de los factores que hacen atractivo y versátil este método es que se obtiene productos con alta pureza y cristalinidad, posee corta duración el proceso y se da la síntesis de sólidos con grandes áreas superficiales.

CALCINACIÓN: proceso de calentamiento a elevada temperatura donde se eliminan los componentes volátiles que posee una sustancia sólida.

CATALIZADOR: sustancia química, simple o compuesta que modifica la velocidad de una reacción química interviniendo en ella, pero sin formar parte de los productos que resultan de la misma.

COLORANTES: sustancias de color, los cuáles son solubles en agua o en disolventes orgánicos y poseen grupos reactivos que son capaces de fijarse a diferentes sustratos, se unen de forma química brindándoles color.

CROMATOGRAFÍA: es un método físico de separación en el que los componentes que se han de separar se distribuyen entre dos fases, una fase estacionaria con una gran área superficial y una fase móvil.

ESTABILIDAD: es la pérdida de la actividad en unas determinadas condiciones de reacción, como los fenómenos de desactivación.

ESPECTROFOTÓMETRO: instrumento que mide, en función de la longitud de onda, la cantidad de intensidad de luz absorbida después de pasar a través de una solución muestra. Se usan para capturar y evaluar el color.

FASE ACTIVA: es la directamente responsable de la actividad catalítica y puede ser un metal (Pt, Ru, Cu, etc.) un óxido (CuO, RuO, etc.) o bien la combinación de varios elementos, y es la que lleva a cabo la reacción en las condiciones establecidas.¹

FASE PROMOTOR: es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades. Existen dos tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos los que aumentan la actividad.²

IMPREGNACIÓN: proceso que permite anclar una fase activa a un soporte o la incorporación de un promotor. Se basa en colocar el soporte en contacto con la una disolución de que contiene la fase activa o el promotor, luego se elimina el disolvente por evaporación y por último se realiza la activación del catalizador mediante un pretratamiento. El disolvente utilizado puede ser agua, o en otros casos se utiliza sustancia como el EDTA.

REDUCIBILIDAD: facilidad de los óxidos para ceder oxígeno por la acción de los elementos reductores.

¹ ZAYAZ, María. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃- CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. Tesis de grado para pregrado. Puebla. Benemérita Universidad Autónoma De Puebla.2005. p. 9

² Ibid.

RESUMEN

Se evaluó el comportamiento de la degradación de cristal violeta (CV) en agua al realizarle dos modificaciones al catalizador constituido por óxidos mixtos de Cu-Mn con relación estequiométrica de 2:1. Se llevó a cabo la variación de la carga de la fase activa (0,10, 0,21 y 0,42 mmol/g) de Cu-Mn y la adición de un promotor de tipo tierra rara Cerio (1%, 3% y 5%) por diferentes métodos de incorporación (directo a la Autocombustión, impregnación húmeda e impregnación con EDTA). El objetivo fue encontrar el catalizador que presente las mejores propiedades fisicoquímicas y catalíticas al momento de degradar el colorante CV por el método de Oxidación Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWPO)*³. En total, se obtuvieron 12 sólidos, a los cuáles se les realizaron diferentes análisis con el fin de encontrar el mejor entre ellos; estos análisis fueron: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), que brindó información sobre la morfología; Reducción a Temperatura Programa (TPR-H₂), que permitió conocer las propiedades redox; y Difracción de Rayos X (DRX), que identificó las fases presentes y el tamaño de partícula. Igualmente, se evaluó la actividad catalítica de los sólidos por Espectrofometría Visible, donde se obtuvo el tiempo de degradación del CV; Carbono Orgánico Total (TOC), en donde se incluyen todos los compuestos de carbono orgánico presentes en el proceso de degradación; y Cromatografía de Gases/Masas (CG-MS), para determinar qué compuestos están presentes durante y al final de la reacción.

Con los análisis descritos anteriormente, el catalizador con carga de fase activa de 0,21 mmol/g, 5% de Cerio y método de incorporación por impregnación con EDTA, demostró un mayor rendimiento en cuanto a la actividad catalítica y a la selectividad, observando una degradación del cristal violeta (CV) en 40 minutos y la obtención de moléculas más cortas y lineales. Cabe resaltar que las variables de carga de fase activa, porcentaje de promotor y el método de incorporación del Cerio influyen en la actividad y selectividad del catalizador.

Palabras clave: Selectividad, actividad catalítica, promotor, fase activa, Cerio, síntesis, impregnación, autocombustión, EDTA

*Catalytic Wet Peroxide Oxidation

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la contaminación del agua es un tema que genera gran interés porque es una consecuencia directa del crecimiento de la población y la industrialización de los procesos, además representa un amplio campo de investigación debido a la gran cantidad de agentes contaminantes existentes, entre los cuáles se encuentran los colorantes sintéticos⁴, el uso de estos es muy frecuente en laboratorios de investigación- docencia e industrias como la textil, farmacéutica, cervecera, papel, impresión, entre otras⁵, el problema de usar estos colorantes es la generación de residuos que en la mayoría de los casos las empresas no realizan el debido tratamiento antes de descargarlos y terminan contaminando los cuerpos principales de agua. Uno de los colorantes más utilizados en la industria es el cristal violeta, este es de naturaleza catiónica y es mucho más tóxico que el colorante aniónico, ya que puede interactuar fácilmente con las superficies de la membrana con carga negativa y puede entrar a las células y concentrarse en el citoplasma causando mortalidad, genotoxicidad y mutagenicidad⁶. Por lo cual es necesaria la investigación y el desarrollo de técnicas que permitan eliminar estos contaminantes orgánicos de aguas residuales antes de la descarga a alguna fuente principal de agua.

Para solucionar la problemática los investigadores han estudiado varias alternativas entre las que se encuentra la creación de colorantes no contaminantes que puedan reemplazar a los utilizados actualmente, pero este todavía es un campo muy limitado⁷, por lo que todos los esfuerzos se están dando hacia el mejoramiento de los tratamientos de agua existentes. La gran mayoría de colorantes no son biodegradables y son solubles en agua por lo que removerlos es una tarea difícil. Aunque existen una gran cantidad de métodos como la adsorción⁸, filtración de membrana⁹ e intercambio iónico¹⁰, estos suelen ser costosos y solo logran transferir el contaminante a otro material, generando nuevamente residuos tóxicos; es por

⁴ BARBA, Luz. Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición. Santiago de Cali: Universidad del valle: Área académica ingeniería sanitaria y ambiental, 2002.p15-17.

⁵ CORONEL, Claudia. et al. Contaminación generada por colorantes de la industria textil. En vida científica. Vol. 2, enero, 2014.no 4.

⁶ RIAÑO, Paula. 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. Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018

⁷ BRITO, Antonio. Teñido de fibra de abacá (Musa textiles) utilizando colorante extraído de la cochinilla (Dactylopius coccus Costa). Título de ingeniero químico. Loja: Universidad técnica particular de Loja, 2012. 65 p.

⁸ CORTAZAR-Martínez, A. Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil/ biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes. En: universidad y ciencia. auge 1, vol. 28, no. 2, p. 187-199.

⁹ Ibíd.

¹⁰ Ibíd.

eso, que en los últimos años se han ido desarrollando las tecnologías de oxidación avanzada las cuáles presentan una gran oportunidad debido a que son capaces de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminante gracias a su carácter no-selectivo; son procesos basados en la destrucción del contaminante, además son sencillos de operar y en su mayoría se producen a temperatura ambiente. Entre estas tecnologías se encuentra la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO)¹¹; esta técnica crea una expectativa para la eliminación completa, dado que se utilizan catalizadores creados por diversos métodos de síntesis como autocombustión, impregnación, precipitación, entre otros¹², que presentan buenas características para la oxidación de contaminantes, ya que tienen tamaños de poros pequeños, buena dispersión de las fases activas y grandes áreas superficiales.

En la Pontificia Universidad Javeriana sede Bogotá, la carrera de microbiología realiza prácticas de laboratorio con fines educativos en donde utilizan varios colorantes como la tinción de Gram utilizando cristal violeta, estas actividades generan efluentes contaminados. Por esta razón, el Laboratorio de investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM), ha ido desarrollando diferentes investigaciones frente a los tratamientos de agua terciarios. Frente a la degradación de cristal violeta se han realizado varios proyectos en los que se han trabajado diferentes tipos de tecnologías de oxidación avanzadas con diferentes tipos de catalizadores, entre los que se encuentra la degradación de cristal violeta por CWAO* con catalizadores de Fe y/o Mn y por CWPO** con catalizador de Cu y/o Mn. Con estos proyectos se obtuvieron tiempos de degradación bajos y conversiones altas, pero no se logró la mineralización completa del cristal violeta hasta obtener agua y dióxido de carbono, lo que indica que, aunque se degradó totalmente el colorante puede que algunos de los productos intermedios a los que se llegó sigan siendo tóxicos.

Con base a los resultados obtenidos del anterior proyecto, se realizaron dos modificaciones al catalizador Cu-Mn: variar la carga de fase activa e incorporar un promotor tipo tierra rara (Cerio). Este elemento se ha usado ampliamente en catálisis heterogénea porque genera efectos positivos en las propiedades texturales, redox y superficiales de los catalizadores¹³, además se ha utilizado en

¹¹ SANZ, Josu, *et al.* Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. en: *afinidad lxx*. marzo vol. 561, p. 25-33

¹² *Ibíd.*

¹³ GOMEZ, A, GONZALEZ, F, ARENAS, J, y DIAZ, G. Propiedades texturales, redox y superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂. En: *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.; 5 No 3 (2006); p. 253– 261

*Catalytic Wet Air Oxidation

** Catalytic Wet Peroxide Oxidation

otros procesos como la síntesis Fischer- Tropsch¹⁴ y en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVS)¹⁵ obteniendo resultados favorables.

Con el fin de exponer como fue el cumplimiento de los objetivos planteados en esta investigación el documento se organizó de la siguiente manera: iniciamos con un recorrido por los principales conceptos que explican el objeto de estudio (Capítulo 1), continuamos con la descripción de los procedimientos utilizados para la obtención de los catalizadores y la incorporación del promotor: autocombustión, impregnación con agua e impregnación con EDTA (capítulo 2), luego en el capítulo 3 se presentan los resultados de las caracterizaciones (SEM, TPR-H₂ y DRX) realizadas a los sólidos sintetizados. Posteriormente se evaluó la actividad catalítica y la selectividad en la degradación de Cristal violeta por CWPO, el análisis respectivo se encuentra en el capítulo 4, por último, en el capítulo 5 se realizó un estudio cinético donde se obtuvo la constante de velocidad y el orden de reacción; además de un análisis comparativo que permitió correlacionar el uso del Cerio con las diferentes propiedades estudiadas.

¹⁴ PÉREZ, Francisco. Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch. Tesis doctoral para ciencias químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. 2006

¹⁵ PEREZ, Alejandro. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs. Tesis Doctoral en Ciencias química. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ciencias, 2012. 245p.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación del cristal violeta por CWPO cuando se modifica la carga activa y se le adiciona Cerio al catalizador Cu-Mn.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto de variar la carga de la fase activa del catalizador Cu-Mn en la degradación de cristal violeta.
- Establecer las condiciones para la adición del Cerio en el catalizador Cu-Mn que generen un cambio favorable en sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas.
- Determinar los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de cristal violeta utilizando el catalizador con los mejores resultados.
- Comparar las propiedades catalíticas/fisicoquímicas y los parámetros cinéticos obtenidos en el catalizador Ce/Cu-Mn con los del catalizador sin promotor en la degradación de cristal violeta por CWPO.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 RECURSO HÍDRICO

El agua es un compuesto único con notables características de gran importancia para la vida, es el recurso más abundante en la naturaleza y es clave en procesos físicos, químicos y biológicos que abastecen el medio ambiente¹⁶. Desde el punto de vista químico, tiene mucha importancia, puesto que la mayoría de los procesos químicos que suceden en la naturaleza tienen lugar en sustancias disueltas en agua. El agua es el medio de transporte de nutrientes, una sustancia importante para la vida, debido a que para algunos ecosistemas este recurso hídrico sirve de recipiente de sustancias vitales para su subsistencia.¹⁷ Los problemas recurrentes de la calidad del agua tienen que ver con la contaminación con materia orgánica, nutrientes y variadas sustancias químicas. Esta alteración del recurso es un gran obstáculo para el uso sostenible y el abastecimiento para las diferentes actividades humanas.

La calidad del agua restringe la disponibilidad y el rango de posibles usos de este recurso, para conocer este factor hay que tener presente su composición química y sus características físicas y biológicas que se adquieren a través del tiempo por procesos naturales o acciones humanas. Se dice que el agua está contaminada según su grado de modificación o contaminación que posea; es decir, la alteración fisicoquímica, biológica y hasta radiológica de ésta, para esto, se comparan los valores de las propiedades fisicoquímicas con parámetros estándares ya establecidos. Una sustancia se convierte en contaminante cuando su concentración es excesiva en un terreno indebido. La mayoría de los contaminantes son materia o energía producidas por las actividades humanas que ponen en peligro la salud y bienes del hombre indirecta y directamente.¹⁸

Las corrientes de ríos y lagos colombianos recogen y arrastran cargas de agua manipuladas en los diferentes procesos socioeconómicos y vertidos en la mayoría de los casos sin tratamiento previo.¹⁹ Recientemente se han avanzado en el proyecto de políticas, programas y proyectos con el fin de corregir la situación de

¹⁶ GARCIA, Martha, SANCHEZ, Félix, MARIN, Rodrigo, GUZMAN, Héctor, VERDUGA, Nelsy, DOMINGUEZ, Efraín, VARGAS, Omar, PANIZZO, Lorenzo, SANCHEZ, Nancy, GOMEZ, Jeremías y CORTES, Guillermo. El medio ambiente en Colombia: el agua. Segunda edición. Bogotá: Pablo Leyva. 2001. 115p.

¹⁷ Ibid

¹⁸ HARVEY, Charles, GRAHAM, Wendy y MADDOCK, Thomas. The Habitable Planet: Water Resources. 2017.

¹⁹ INSTITUTO DE HIDROLOGIA, METEOROLOGIA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Estudio nacional del agua. Bogotá. IDEAM

los acueductos del país y de industrias que vierten sus aguas servidas sin tratar a los cauces fluviales.²⁰

1.1.1 Contaminación de colorantes en agua. El constante aumento de las poblaciones, y la exigencia de expandir la industria para satisfacer las necesidades de la población, han generado un gran impacto sobre el medio ambiente. Una de las fuentes que más contribuye a la contaminación ambiental y la cuál es foco de atención en estos días, es la contaminación de aguas residuales. Esta contaminación no solo afecta al ecosistema acuático, por ser altamente tóxica y porque presenta azufre, naftol, nitratos, ácido acético, surfactantes y metales como plomo, cadmio, mercurio, níquel ²¹ sino que también crea problemas en la salud humana.

Esta contaminación de aguas residuales proviene de los efluentes de diferentes industrias, pero las que más aportan con estos vertimientos contaminados son las que utilizan colorantes en sus procesos²², a causa de que si el producto no se tiñe de forma adecuada será un fracaso como producto comercial; en otras palabras, el color es el principal atractivo en cualquier producto y por esta razón existe una amplia gama de colores y tonos brillantes. ²³ Algunas de las industrias que utilizan colorantes sintéticos son las de papel, textil, cuero, farmacéutica, entre otras, que necesitan un alto volumen de agua para el procesamiento de teñido, impresión y textiles. Se estima que el consumo de agua diario de una fábrica textil con una producción de 8.000 kg de tejido por día es de aproximadamente 1.6 millones de litros²⁴, de los cuáles, aproximadamente el 20% se desecha a aguas de superficie sin tratamiento previo creando una amenaza ambiental²⁵. Estas aguas residuales contienen contaminantes resistentes a los tratamientos para su remoción y por lo tanto se encuentran en el medio ambiente²⁶, como se puede observar en la imagen 1, la cual fue tomada en la ciudad de Bogotá en la localidad de Antonio Nariño cerca al centro comercial Centro Mayor el día 20 de octubre del 2018.

²⁰ GARCIA, Martha, SANCHEZ, Félix, MARIN, Rodrigo, GUZMAN, Héctor, VERDUGA, Nelsy, DOMINGUEZ, Efraín, VARGAS, Omar, PANIZZO, Lorenzo, SANCHEZ, Nancy, GOMEZ, Jeremías y CORTES, Guillermo. Óp. Cit.

²¹ BERTOLINI, Tharcila, IZODORO, Juliana, MAGDALENA, Carina y FUNGARO, Denise. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. En: *Orbital: The electronic journal of chemistry*. Vol.; 5.No 3 (Oct-2013); p. 179 – 191

²² PRASAD, Uma, MAHATA, Nibedita, SASMAL, Soumya, KANTI, Tarun, MONDAL, Abhijit, BHUNIA, Biswanath. Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches: Dyes Contamination in Environments, their Eco toxicological Effects, Health Hazards, and Biodegradation and Bioremediation Mechanisms for Environmental Cleanup. Ram Naresh Bharagava. 121-161p.

²³ KANT, Rita. Óp. Cit.

²⁴ *Ibíd.*

²⁵ BERTOLINI, Tharcila, IZODORO, Juliana, MAGDALENA, Carina y FUNGARO, Denise. Óp. Cit.

²⁶ MANI, Sujata y BHARAGAVA, Ram. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. Switzerland: P. de Voogt, 2016. 71-97p

Imagen 1. Contaminación en Ríos



Fuente: elaboración propia

La calidad del agua se ve afectada por la presencia de colorantes y por eso es de vital importancia eliminar estos compuestos de ella. No es un proceso fácil, debido a las complicadas estructuras químicas que poseen²⁷ dichos colorantes, además que presentan una alta solubilidad en agua. Muchos de estos productos son tóxicos debido a las estructuras de los precursores utilizados para su síntesis²⁸; son dañinos para la salud humana y causan una significativa degradación ambiental y enfermedades humanas. Todos los colorantes que terminan en las aguas superficiales perturban el equilibrio ecológico, elevan la carga orgánica, lo que da como resultado una reducción del oxígeno disuelto, afectando directamente a los microorganismos beneficiosos que degradan naturalmente las sustancias tóxicas.²⁹ Asimismo, los cuerpos coloidales que están junto con los colorantes y la espuma crean turbidez y le dan al agua mal aspecto y mal olor.³⁰ Por esta razón, es necesario encontrar nuevas tecnologías más eficientes y económicas que permitan tratar las aguas residuales contaminadas.

1.2 COLORANTES

Los colorantes son sustancias orgánicas disueltas con un grupo cromóforo, que agregan o modifican el color de un sustrato determinado; estos sustratos pueden ser pintura, papel, telas etc. Este tinte debe ser soluble en el medio de aplicación que se requiera, comúnmente en agua para continuar con su proceso de coloración,

²⁷ Ibid

²⁸ Ibid

²⁹ PADHI, Ratma. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. En: International journal of environmental sciences. Vol.; 3.No 3 (2012); p. 940 – 955

³⁰ KANT, Rita. Óp. Cit.

ya que este se absorberá de la solución acuosa³¹. El color que transmiten depende de las propiedades electrónicas del grupo cromóforo que posea; algunos ejemplos son los colorantes azóicos, los colorantes cumínicos y los colorantes de perileno.

Actualmente existen 10.000 colorantes orgánicos sintéticos diferentes y se estima que anualmente se producen 7×10^5 toneladas de colorantes sintéticos usados como tintes directos, de procesamiento y reactivos³² en las diversas industrias, como la farmacéutica, cosmética, alimentaria, plástica, fotográfica, papel y textil, con el fin de hacer los productos más atractivos y populares para el mercado comercial³³. Debido a este crecimiento en la industria de los colorantes, los problemas asociados a estos han crecido exponencialmente y afectan las industrias que utilizan este tipo de compuestos en sus procesos de producción³⁴, puesto que generan un alto volumen de aguas residuales coloreadas nocivas para el medio ambiente.

La industria textil posee el más alto consumo de colorantes; se podría decir que representa el 70% total de la producción.³⁵ Los colorantes que se utilizan en esta industria se han clasificado según su estructura química, como azo, nitro, índigo antraquinona, ftalina, trifenilmetilo, nitrato entre otros, o por su aplicación industrial.³⁶ Los compuestos azo, son los más utilizados actualmente, se estima que existen 3.000 tintes azo y representan el 60% del total de los tintes que se usan en las industrias.³⁷ En la tabla 1 se observan los diferentes grupos de colorantes.

³¹ GÜRSES, Ahmet, AÇKYILDIZ, Metin, GÜNES, Kübra y GÜRSES, M. Sadi. Dyes and Pigments: Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. Springer. 2016. 13-29 p

³² BENKHAYA, Said, EL HARFI, Sara y EL HARFI, Ahmed. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. En: Applied Journal of environmental engineering science. Vol.; 3.No 3 (Sept, 2012); p. 311 – 320

³³ *Ibíd.*

³⁴ *Ibíd.*

³⁵ *Ibíd.*

³⁶ *Ibíd.*

³⁷ PRASAD, Uma, MAHATA, Nibedita, SASMAL, Soumya, KANTI, Tarun, MONDAL, Abhijit, BHUNIA, Biswanath. *Óp. Cit.*

Tabla 1. Clasificación de colorantes

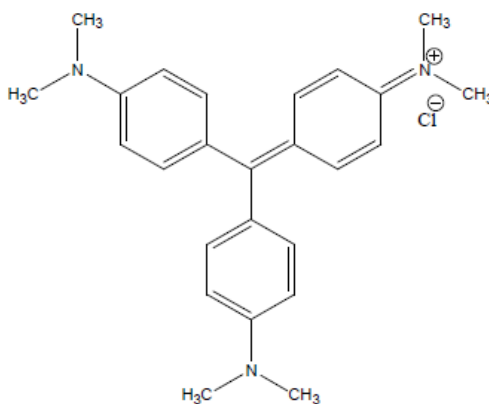
Derivados	Grupo cromóforo	Ejemplo de colorante
AZO		Naranja de metil
NITRO		Martius Yellow
METHINE		Basic Yellow 11
TRIARILMETANO		Violeta de etilo
FTALOCIANINA		Pigmento verde 7
TRIFENILMETANO		Cristal Violeta ³⁸

Fuente: elaboración propia

³⁸ Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. Óp. Cit.

1.2.1 Cristal violeta. El colorante conocido como cristal violeta, violeta básica 3, violeta de genciana (forma impura) y violeta de metilo 10B³⁹ con fórmula molecular C₂₅H₃₀N₃Cl, pertenece al grupo de trifenil metano, en la imagen 2 se puede ver la estructura química que presenta. Es un colorante sintético de naturaleza catiónica y tiene apariencia de color azul-violeta como se muestra en la imagen 3, en la cual se puede ver en solución.

Imagen 2. Estructura química CV



Fuente: BERTOLINI, Tharcila.*et al.* Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes.

Imagen 3. Apariencia



Fuente: elaboración propia

³⁹ BERTOLINI, Tharcila, IZODORO, Juliana, MAGDALENA, Carina y FUNGARO, Denise. Óp. Cit.

Este tinte es altamente soluble en etanol (13,78%) y poco soluble en agua (1,68%), es estable e incompatible con los agentes oxidantes y ácidos fuertes y es sensible a la luz, otras características de este colorante se encuentran en la tabla 2. Sin embargo, su estructura y el color del cristal violeta dependen en gran porcentaje del pH y la temperatura que contenga el medio, lo que lo convierte en un excelente indicador ácido-base y tinte⁴⁰.

Tabla 2. Características generales del cristal violeta

Punto de fusión	205 °C
Punto de congelación	40 °C
Longitud de onda máxima	590 nm
Masa molar	408 g·mol ⁻¹

Fuente: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety.

El cristal violeta también es empleado como indicador ácido base, ya que el color del tinte depende de la acidez de la solución como se puede observar en la imagen 4. Al disolverse en agua, este colorante tiene un color azul/violeta con un máximo de absorbancia de 590 nm. A pH básico, el colorante es azul con una absorbancia de 420 y 620 nm, mientras que en una solución altamente ácida el colorante se torna amarillo con un máximo de absorbancia de 420 nm⁴¹ cuanto más metilado esté el compuesto (es decir, cuantos más grupos metilo estén unidos), más azul será el color final⁴². En forma amarilla, los tres átomos de nitrógeno llevan una carga positiva, de los cuáles dos están protonados, mientras que el color azul corresponde a que dos de los átomos de nitrógeno están cargados positivamente, pero a pH neutro, ambos protones extra se pierden dejando solo uno de los átomos de nitrógeno cargados positivamente.⁴³

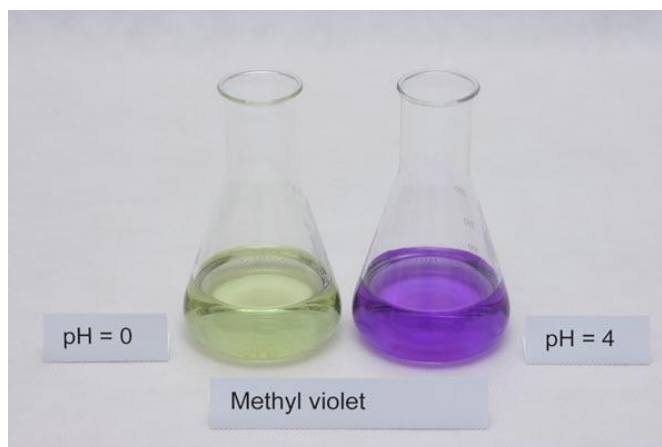
⁴⁰ MANI, Sujata y BHARAGAVA, Ram. Óp. Cit.

⁴¹ BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA. Cristal violeta-Indicador. Resúmenes de química orgánica). [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.docsity.com/es/cristal-violeta-indicador/4227241/>)

⁴² ABBEY COLOR. Cristal violeta. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.abbeycolor.com/stains-and-regents/crystal-violet/>)

⁴³ Ibíd.

Imagen 4. CV a diferentes pH



Fuente: TITRATIONS. Acid base titration - end point indicators preparation. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: <http://www.titrations.info/acid-base-titration-indicators-preparation>

El cristal violeta es usado ampliamente en industrias textiles, para teñir cuero, seda, algodón, lana, nylon, nylon modificado con poliacrilonitrilo; también se utiliza para teñir plásticos, acrílicos; de igual forma tiene una gran importancia en la fabricación de tintas de impresión y pinturas, brindándole una tonalidad violeta intenso, asimismo es usado en la tinción biológica, y es un componente importante de la tinción de Gram; adicionalmente es un agente dermatológico y colorante biológico en la medicina veterinaria y humana, dado a que las proteínas están constituidas por diferentes combinaciones de aminoácidos, que se tiñen fácilmente con este colorante. Anteriormente, el cristal violeta se usaba para el tratamiento de las lombrices intestinales por vía oral y en aplicaciones tópicas en humanos y animales domésticos, dado que se había demostrado que es eficaz para controlar el crecimiento de hongos en diferentes condiciones y, por esto, se añadió al alimento para aves para controlar el crecimiento de hongos, exponiendo de forma indirecta y directa a la población humana a este colorante a través de su uso medicinal y comercial.⁴⁴

Este colorante está designado como una sustancia de riesgo biológico, por su naturaleza catiónica, es altamente tóxica para las células de los mamíferos. Es una molécula constante y estable que permanece en el medio ambiente durante un largo período y tiene efectos tóxicos en la vida acuática y terrestre.⁴⁵ Para la salud

⁴⁴ Ibíd.

⁴⁵ BENJELLOUN, Y, LAHRICHI, A, BOUMCHITA, S, IDRISSE, M, MIYAH, Y, ANIS, Kh, NEVOV, V y ZERROUQ, F.

humana, el estar en contacto con el cristal violeta causa irritación en los ojos, sensibilización dolorosa a la luz, daño permanente a la córnea y la conjuntiva. En casos extremos puede generar fallas respiratorias y renales puede causar irritación de la piel y del tracto digestivo.⁴⁶

En cuanto a los ecosistemas acuáticos, interfiere con la luz solar y actividad fotosintética de las plantas, lo cual, produce una reducción del contenido de oxígeno disuelto alterando la vida normal de la flora y la fauna acuática por la presencia de compuestos aromáticos, metales y cloruros. Además, algunas investigaciones determinan que este colorante es un veneno mitótico, potencialmente carcinógeno y promueve el crecimiento de tumores en especies acuáticas. En el ecosistema terrestre, en el suelo agrícola el cristal violeta impide la germinación de las semillas y del crecimiento de cultivos. Por esto, el uso de este colorante ha sido prohibido en la acuicultura y en la industria alimentaria.

Por lo tanto, la eliminación de este tinte del agua y las aguas residuales es de gran importancia para no solo proteger la salud humana sino también de los ecosistemas del suelo y el agua.⁴⁷

1.3 TRATAMIENTOS PARA DEGRADACIÓN DE COLORANTES EN AGUA

Los tratamientos que se le realizan a un cuerpo de agua residual deben asegurar la eliminación o recuperación del contaminante, de tal forma que se pueda realizar el vertimiento cumpliendo con las normas pertinentes o realizar su recirculación al proceso. La elección del tratamiento correcto ocurre teniendo en cuenta factores técnicos como la eficiencia, simplicidad y flexibilidad; económicos como el costo de inversión y operación. Se requieren pruebas experimentales específicos que aseguren la eficiencia real y las condiciones de tratamiento adecuadas.⁴⁸

Existen muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes. Se puede hablar de tratamientos convencionales, los cuáles suelen tratar contaminantes presentes en el agua como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta y tecnologías avanzadas, donde se eliminan principalmente materia orgánica no biodegradable, sólidos en suspensión, nutrientes y compuestos tóxicos específicos.⁴⁹

⁴⁶ MANI, Sujata y BHARAGAVA, Ram. Óp. Cit.

⁴⁷ Ibíd.

⁴⁸ VALLET, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis doctoral. Madrid. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. 2013

⁴⁹ Ibíd.

1.3.1 Métodos convencionales. Los tratamientos para remover los colorantes dependen de la naturaleza de este, si el colorante es insoluble en agua se eliminará por coagulación, filtración, decantación, por otro lado, si son solubles se pasarán a un tratamiento biológico. Los procesos que entran en esta categoría, son los tratamientos físicos, los cuáles no crean ninguna alteración en la estructura de la molécula del contaminante, los químicos, los cuáles producen una modificación en el colorante a eliminar y los biológicos donde por medio de microorganismos se degradan las moléculas de colorantes⁵⁰ Algunos de los más métodos físico-químicos más usados en las industrias son: la adsorción, coagulación/floculación, sedimentación, tratamientos con ozono, tecnologías de membrana.

Estas técnicas tienen la desventaja que se crea un residuo el cual necesita un tratamiento adicional para poder eliminarlo como es el caso de la adsorción; por el lado de la adsorción con carbón activado este proceso es muy costoso y su reutilización es limitada; con respecto a las tecnologías de membrana el consumo energético es alto y los efluentes tratados deben pasar a una pirólisis para obtener una mejor separación; y por último, para los tratamientos con ozono, se debe disponer de tiempos de tratamientos altos con altos costo energéticos⁵¹.

Para los tratamientos biológicos se utilizan técnicas como la digestión aeróbica y anaeróbica, mediante las cuáles la decoloración se realiza por la adsorción de colorantes en lodos activados o por degradación biológica de las moléculas del colorante⁵². Estos métodos se trabajan para bajas concentraciones de material orgánico y en algunos casos especiales para tipo inorgánico. Este tipo de tratamientos no genera sustancias desfavorables, son de fácil operación, pero la generación de lodos genera más etapas para la separación y tratamiento de contaminantes alojados en ellos⁵³

En cuanto a los tratamientos químicos se trabaja con combustión, oxidación química, intercambio iónico, fotocatalisis, entre otros los cuáles presentan grandes ventajas, puesto que genera un alto grado de degradación de colorantes orgánicos e inorgánicos y no genera desechos secundarios, pero el precio de trabajarlos es costoso.⁵⁴

⁵⁰ RIAÑO, Paula. Óp. Cit.

⁵¹ BENJELLOUN, Y, LAHRICHI, A, BOUMCHITA, S, IDRISSE, M, MIYAH, Y, ANIS, Kh, NEVOV, V y ZERROUQ, F. Óp. Cit.

⁵² JOSHI, M, BANSA, R y PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. En: Indian journal of fiber & textile research. Vol.; 29 (June 2004); p. 239-259

⁵³ RIAÑO, Paula. Óp. Cit.

⁵⁴ Ibíd.

1.3.2 Tecnologías avanzadas. En muchos casos los métodos convencionales no son eficaces ya sea por la alta toxicidad del efluente a tratar o porque con las tecnologías disponibles no se logran los requerimientos establecidos. En las últimas décadas las tecnologías avanzadas se han consolidado como una alternativa eficiente en la destrucción de sustancias tóxicas, es cada vez más común que sean usadas en los tratamientos terciarios.⁵⁵ Entre estas se encuentran los procesos de oxidación térmica y los procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación térmica emplean normalmente altas presiones y temperaturas; como agente oxidante: oxígeno o aire; es frecuente la introducción de un catalizador. Dentro de este grupo se encuentran métodos como la incineración, oxidación húmeda no catalítica (WAO)* y oxidación húmeda catalítica (CWAO)**.⁵⁶

Por otra parte, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) están compuestos de varios métodos basados en gran parte en la generación de radicales hidroxilos o aporte de energía para la destrucción de contaminante. Estos radicales tienen un alto potencial redox (2,9 eV) y son capaces de destruir e incluso mineralizar cualquier contaminante orgánico. Este tipo de reacción se caracteriza por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción entre 10^7 y $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁵⁷ Estas tecnologías comparten la característica de emplear radicales hidroxilos en el proceso oxidativo, pero se pueden diferenciar por el tipo de agentes que usan como precursores, así como por la forma en la que están dispuestos en el medio.⁵⁸ A continuación, se presenta la clasificación de las diferentes tecnologías de oxidación avanzada analizando si son procesos homogéneos o heterogéneos (energéticos o no):

⁵⁵ SANZ, Josu, et al. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. En: *Afinidad* lxx. Marzo vol. 561, p. 26

⁵⁶ SANCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis doctoral. Madrid. Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ingeniería química. 2013

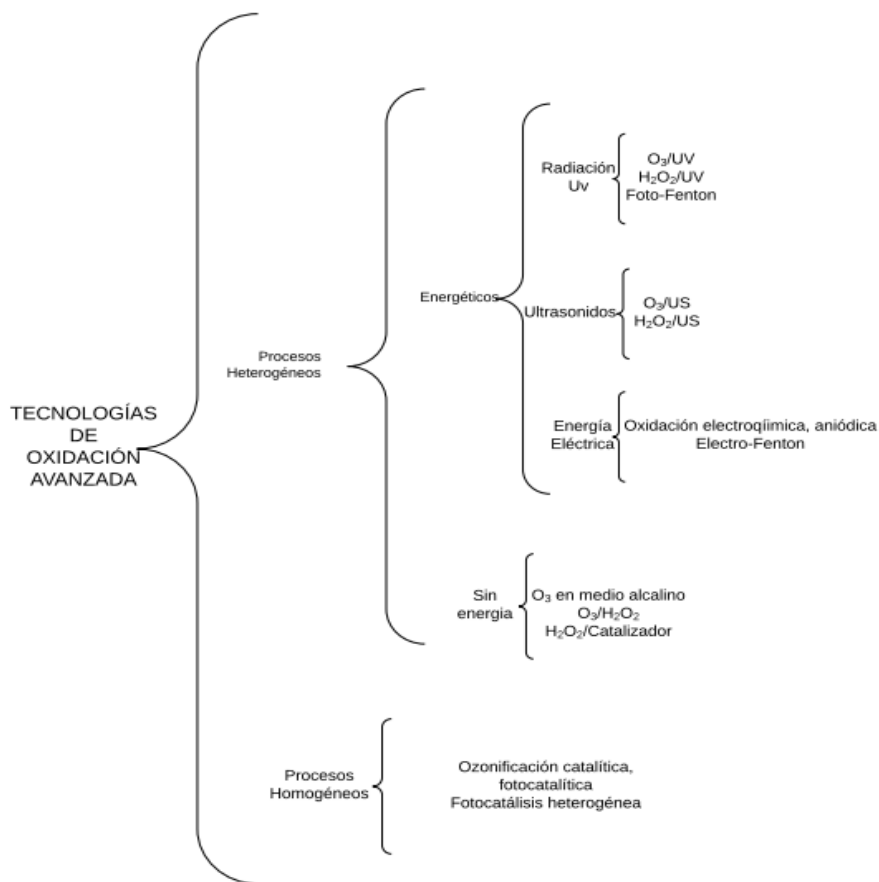
⁵⁷ SANZ. Óp. Cit.

*Wet Air Oxidation

**Catalytic Wet Air Oxidation

⁵⁸ ARIAS, Leidy. Remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn. Título de Químico. Bogotá: Universidad de ciencias aplicadas y ambientales, Facultad de Química, 2016. 21-22 p.

Imagen 5. Clasificación tecnologías de oxidación avanzada



Fuente: SANZ, Josu, LOMBANA, José y DE LUIS, Ana. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. En: AFINIDAD LXX. N° 561 (2013) p. 25-33

Entre las ventajas de la oxidación avanzada se encuentran la potencialidad de eliminar altas cargas de carbono orgánico y la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes gracias a su carácter no-selectivo, además son procesos basados en la destrucción de contaminantes y no en un mero traslado del contaminante a otra fase, y si bien pueden producir lodos, lo hacen en una menor cantidad que los procesos biológicos convencionales. Permiten además la transformación de contaminantes tóxicos en otros productos menos refractarios que luego pueden ser tratados biológicamente. En ocasiones son procesos muy sencillos de operar y que en su mayoría se producen a temperatura ambiente, aunque existen desarrollos más intensivos como la oxidación húmeda (Wet Air

Oxidation) o supercrítica, un sistema derivado del reactivo Fenton que opera a temperaturas y presiones elevadas.⁵⁹

Por el contrario, una de las principales desventajas de estas tecnologías es su intensidad energética, lo que las convierte en ocasiones en una alternativa costosa, en especial si el objetivo es la oxidación total (mineralización) de los contaminantes. En ocasiones la presencia de compuestos oxidantes remanentes en la reacción como el peróxido o los catalizadores pueden tener efectos adversos, tanto porque pueden conferir mayor toxicidad al medio o aumentar los costes de recuperación, respectivamente.⁶⁰

1.3.2.1 Proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO). El proceso de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido constituye uno de los procesos de oxidación avanzada (POAs) más efectivos y económicos. Se basa en la generación de radicales hidroxilo e hidropéroxido por la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de un catalizador; los radicales libres obtenidos atacan a la molécula orgánica hasta oxidarla.⁶¹

La reacción Fenton clásica, para las especies Fe (II)/Fe (III), o tipo Fenton para iones metálicos diferentes (M^{2+} , como es el caso de Cu^{2+} y Co^{2+}), presenta el siguiente mecanismo: inicialmente la molécula de H_2O_2 se polariza y finalmente se disocia hemolíticamente como consecuencia de la fuerte atracción con el ion metálico, con posterior transferencia electrónica desde el ion metálico hacia una fracción de la molécula. En la primera etapa de la reacción, típicamente se forma el radical hidroxilo ($HO\bullet$), y en una etapa posterior el peróxido de hidrógeno reduce al ion metálico (a su carga inicial), completando el ciclo de la especie catiónica y permitiendo la formación del radical perhidroxilo ($HO_2\bullet$).⁶²

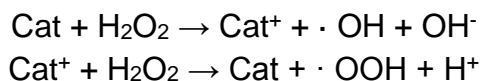
⁵⁹ SANZ. Óp. Cit.

⁶⁰ Ibíd.

⁶¹ QUINTANILLA, A. Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. En: Grupo Español Carbón. Marzo, 2014. no. 31, p.2-7.

⁶² MONROY, Cindy. Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe^{3+} , Co^{2+} y Cu^{2+} para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. En: Tecnológicas. Julio-Dic, 2016.no. 37, p. 13-28. ISSN 0123-7799

Ecuación 1. Reacción tipo Fenton



Fuente: QUINTANILLA, A. Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. En: Grupo Español Carbón. Marzo, 2014

Entre las principales ventajas se pueden destacar la elevada capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos a CO₂ y H₂O, la descomposición de las sustancias en componentes menos nocivos para el medio ambiente, su potencial de ser combinado con otro tipo de procesos como los biológicos, sus pocas exigencias operacionales, la producción de radicales hidroxilos partiendo de diversas fuentes y la habilidad de funcionar a bajas temperaturas.⁶³

1.4 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que ayuda a aumentar la velocidad de una reacción sin ser consumido en el proceso. Un catalizador no cambia la conversión al equilibrio que delimita la termodinámica, solo acelera la velocidad de la reacción o ayuda a la inhibición de las reacciones no deseadas.⁶⁴ Las características que se desean en un catalizador son la actividad, en donde se hace referencia a la velocidad con la cual se produce la reacción. La selectividad, en esta característica el catalizador acelera una reacción específica para formar el producto deseado; varía con la presión, temperatura, composición, entre otros factores. Por esto, se habla de selectividad bajo condiciones específicas. Y, por último, la estabilidad, la cual, es la capacidad que posee un catalizador de mantener sus propiedades durante un tiempo de uso determinado.⁶⁵

⁶³ ARIAS. Óp. Cit.

⁶⁴ CARBALLO, Luis. Introducción a la catálisis heterogénea: Introducción. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2002. 3-7p.

⁶⁵ CARBALLO, Luis. Óp. Cit.

1.4.1 Fase activa. El agente activo es la sustancia catalítica que produce el aumento de velocidad en la reacción⁶⁶. Los agentes catalíticos, pueden ser aislantes, conductores metálicos y semiconductores. Los catalizadores metálicos forman óxidos que se pueden reducir y son utilizados en gran medida para reacciones de hidrogenación y oxidación. Los catalizadores aislantes, constituidos por óxidos metálicos no conductores, se identifican por su acidez y se utilizan generalmente para reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, entre otros; por su falta de conductividad tienen un mecanismo diferente a los conductores y semiconductores, y son irreducibles. En el caso de los catalizadores semiconductores existe una variación en la conductividad eléctrica con la temperatura y son utilizados comúnmente para reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición⁶⁷.

Otro componente importante es el soporte: es la sustancia que no influye en la actividad del catalizador, pero es útil para mejorar la superficie y porosidad de este; se utiliza con el objetivo de ampliar el área del agente activo, en algunos casos también mejora la estabilidad y las características mecánicas del catalizador. ⁶⁸

1.4.2 Promotor. Un componente opcional es el promotor. Es aquella sustancia que se le agrega a la fase activa en pequeñas proporciones y permite mejorar el rendimiento de un catalizador en cualquiera de sus propiedades,⁶⁹ aumentando su selectividad, actividad o resistencia a la desactivación. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción.⁷⁰

En razón a las propiedades de óxido-reducción y a la capacidad que poseen de almacenar oxígeno, los elementos de tierras raras se convierten en buenos promotores de catalizadores de óxido-reducción. Por esto, el Ce y el Pr tienen la destreza de cambiar su estado de oxidación, lo que les permite acumular y liberar oxígeno en la superficie del catalizador generando especies de oxígeno superficial.

El Cerio posee unas propiedades específicas, como óxido de Cerio (CeO_2), que lo caracterizan como buen promotor en procesos de oxidación: su poder regulador de la presión de oxígeno en el medio de reacción;⁷¹ su gran capacidad de almacenar oxígeno en el sólido; mejora la dispersión de los metales, ya que es uno de los principales problemas que puede sufrir el catalizador es que se agroupe formando

⁶⁶ *Ibíd.*

⁶⁷ *Ibíd.*

⁶⁸ *Ibíd.*

⁶⁹ RAMIREZ, María. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ para la eliminación del óxido nítrico. Tesis de grado para pregrado. Puebla. Universidad Autónoma de Puebla. 2005

⁷⁰ CARBALLO, Luis. *Óp. Cit.*

⁷¹ ABOUSSAID. Karima. Estudio de catalizadores de Rh soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Pr dispersos sobre alúminas modificadas. [En línea] Fecha. [05 septiembre de 2018]. Disponible en: (<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51767>)

partículas de mayor tamaño creando aglomeraciones, en las que se reduce el área superficial y con ello la actividad catalítica⁷²; y por último, aumenta la estabilidad de la fase activa formando compuestos intermetálicos (Metal-Ce).⁷³

1.5 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química es la parte de la fisicoquímica que estudia la rapidez con que se desarrollan las reacciones químicas⁷⁴ por medio de parámetros como las concentraciones del reactivo, presiones y temperaturas. Determina el orden de la reacción y la energía de activación; adicionalmente, ayuda a establecer el mecanismo de la transformación de reactivos a productos de forma detallada, evaluando la cantidad de productos en el transcurso del tiempo.⁷⁵ Las fórmulas matemáticas del proceso catalítico dan información sobre el desempeño del catalizador⁷⁶.

1.5.1 Velocidad de reacción. La velocidad de reacción representa la rapidez con que se consume cierta cantidad de moles de reactivos para formar productos y se expresa por unidad de área o masa del catalizador⁷⁷. En una reacción química, la velocidad de reacción sucede cuando una especie pierde su identidad, creando una nueva forma por diferentes cambios como el tipo, número y la configuración de sus átomos, generando un cambio químico, en donde la masa de todo el sistema es la suma de las diferentes especies obtenidas.⁷⁸

Uno de los parámetros importantes para la fórmula de la velocidad de reacción (ecuación 2) es la forma en que están distribuidos los centros activos y las áreas superficiales donde ocurre la adsorción. La porosidad de la partícula de catalizador sin reaccionar tiene gran efecto sobre este parámetro.⁷⁹

Las dimensiones de la velocidad de reacción heterogénea, r_A , son el número de moles de A que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de masa de catalizador (mol/s/g de catalizador). La fórmula matemática para la velocidad de reacción tiene diferentes variaciones debido a que se han determinado por ensayos experimentales o simulaciones, pero la opción más acertada es donde la velocidad de reacción es una propiedad intensiva y depende de la temperatura y la concentración de los reactivos.⁸⁰

⁷² *Ibíd.*

⁷³ PEREZ, Alejandro. *Óp. Cit.*

⁷⁴ BARCELO, Icela y SOLIS, Hugo. *Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea.* México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana. 2010

⁷⁵ RIAÑO, Paula. *Óp. Cit.*

⁷⁶ CARBALLO, Luis. *Óp. Cit.*

⁷⁷ Fogler, H.S., *Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas Tercera Edición ed.* 2001.

⁷⁸ *Ibíd.*

⁷⁹ *Ibíd.*

⁸⁰ RIAÑO, Paula. *Óp. Cit.*

Ecuación 2. Fórmula matemática
velocidad de reacción

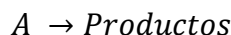
$$r_A = \frac{d(C_A)}{dt}$$

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

Donde r_A es la velocidad para el reactivo A, y C_A es la concentración del reactivo A en un tiempo determinado.

1.5.2 Ecuación de velocidad. La ecuación de velocidad es una ecuación matemática en función de las propiedades de los materiales que reaccionan y las condiciones de reacción, como la concentración de las especies, la presión, la temperatura o el tipo de catalizador, en un punto del sistema.⁸¹ La ecuación de velocidad es independiente del tipo de reactor en el cual se efectúa la reacción.

Ecuación 3. Forma algebraica de
la ecuación de velocidad



Fuente: elaboración propia

Ecuación 4. Función lineal de la
ecuación de velocidad

$$-r_A = kC_A^n$$

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

Donde $-r_A$ es la velocidad de degradación para el reactivo A, k, es la constante de velocidad, n es el orden de la reacción y C_A es la concentración del reactivo A.

⁸¹ Fogler, H.S., Óp. Cit.

1.5.3 Constante de velocidad. La constante de velocidad realmente no es una constante: es independiente de las concentraciones de las especies que están presentes en la reacción, pero depende principalmente de la temperatura y si está presente un catalizador en la reacción o no. El valor que toma la constante define si la reacción es rápida o lenta. Se expresa mediante la ecuación de Arrhenius⁸² (ecuación 5). Siempre se refiere a una especie en particular de la reacción.

Ecuación 5. Ecuación de Arrhenius

$$k_A(T) = Ae^{-Ea/RT}$$

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

Donde A es un factor pre exponencial o factor de frecuencia, Ea, la energía de activación en J/mol o cal/mol, R, constante de los gases, T, temperatura en K.

La energía de activación puede considerarse como una barrera para la transferencia de energía entre moléculas reactivas y debe ser vencida. La energía de activación mínima presente en la ecuación es la energía mínima que debe poseer la molécula del reactivo para que suceda la reacción, y se determina a diferentes temperaturas de forma experimental.⁸³

1.5.4 Orden de reacción. El orden de reacción hace referencia a las potencias a las cuáles están elevadas las concentraciones en la ecuación de velocidad ⁸⁴ y establece una relación entre la velocidad de reacción con las concentraciones. No se puede deducir por estequiometría de la reacción. ⁸⁵

Existe una ecuación que relaciona la velocidad de reacción con respecto al tiempo de reacción, y existirá un exponente para el término de concentración para cada reactivo, debido a que la velocidad de reacción se determina controlando el progreso a lo largo de un tiempo determinado. Cada orden de reacción debe ser un número real (cero, positivo, negativo, entero o fraccionario)⁸⁶. Para la expresión de la concentración con respecto al tiempo se toma como referencia una reacción de primer orden.⁸⁷

⁸² Ibid.

⁸³ Ibíd.

⁸⁴ Ibíd.

⁸⁵ Ibíd.

⁸⁶ BARCELO, Icela y SOLIS, Hugo. Óp. cit

⁸⁷ Fogler, H.S. Óp. cit

Ecuación 6. Ecuación primer orden

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = kt$$

$$\ln C_A = C_{A0} \pm kt$$

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

2. SINTESIS DE CATALIZADORES Cu-Mn y Ce/Cu-Mn

Para contribuir con la disminución de la contaminación del agua por colorantes que genera la Pontificia Universidad Javeriana debido a su programa de microbiología, la línea de investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales ha venido trabajando en diferentes investigaciones con diferentes colorantes y catalizadores. En uno de los proyectos⁸⁸ se realizó un estudio de la degradación de cristal violeta mediante oxidación catalítica húmeda con peróxido de H_2O_2 utilizando óxidos mixtos de Cu-Mn obtenidos por el método de Autocombustión, en el cual se variaron condiciones como la relación estequiométrica y la cantidad de catalizador manteniendo constante la carga de fase activa. Adicionalmente se evaluó si la presencia de aire y peróxido de hidrógeno era necesaria para el proceso de oxidación. Las condiciones con mejores resultados fueron una relación estequiométrica de 1:2 (Mn: Cu) y 0,25 g de catalizador, además de asegurar que la presencia de aire / peróxido de hidrógeno mejoran el proceso de degradación.

Cabe aclarar que los laboratorios utilizan un pequeño porcentaje del total de los desechos generados para realizar las investigaciones pertinentes; sin embargo, la universidad contrata empresas que se encargan de la disposición final de los efluentes, en donde se utilizan diferentes métodos como carbón activado y resinas catiónicas y aniónicas que se encargan de eliminar el color y los contaminantes que posee. La universidad con estos grupos de investigación pretende crear tratamientos viables e innovadoras que contribuyan a la preservación de uno de los recursos naturales más importantes en el planeta, como lo es el agua.

Con base en los resultados obtenidos por el trabajo anterior se realizaron dos modificaciones al catalizador Cu-Mn: variar la carga de la fase activa y adicionar un promotor (Cerio) buscando mejorar las propiedades catalíticas, redox y fisicoquímicas. En este capítulo se presenta la metodología utilizada para sintetizar los catalizadores e incorporar el Cerio. Para cumplir con los objetivos de este proyecto en total se obtuvieron 12 catalizadores; A lo de este escrito serán nombrados como se muestra en la tabla 3.

⁸⁸ Ibid.

Tabla 3. Nomenclatura usada para cada catalizador

Nomenclatura usada	Descripción
Cu-Mn 0,10 mmol/g	Catalizadores Cu-Mn donde del número hace referencia a la cantidad de fase activa en mmol/g.
Cu-Mn 0,21 mmol/g	
Cu-Mn 0,41 mmol/g	
1% Ce /Cu-Mn Auto	Catalizadores Cu-Mn con Ce en su estructura. El porcentaje es la cantidad de cerio adicionado y las letras hacen referencia al método de incorporación usado; donde Auto es autocombustión, Impr es impregnación Húmeda y EDTA impregnación con el quelato EDTA.
3% Ce /Cu-Mn Auto	
5% Ce /Cu-Mn Auto	
1% Ce /Cu-Mn Impr	
3% Ce /Cu-Mn Impr	
5% Ce /Cu-Mn Impr	
1% Ce /Cu-Mn EDTA	
3% Ce /Cu-Mn EDTA	
5% Ce /Cu-Mn EDTA	

Fuente: elaboración propia

2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Inicialmente se analizó el efecto de variar la carga de fase activa de catalizador, para lo cual se sintetizaron 3 catalizadores mediante el método de Autocombustión. Las cantidades se seleccionaron teniendo en cuenta el proyecto en el cual ya se habían trabajado con catalizadores Cu-Mn donde se mantuvo constante la carga de fase activa en 0,21 mmol/g⁸⁹. Se evaluaron cargas de 0,10, 0,21 y 0,42 mmol/g, lo que permitió conocer el efecto de aumentar y disminuir la cantidad de fase activa.

Una vez seleccionada la carga de la fase activa a utilizar, se evaluó la influencia de adicionar Cerio al catalizador Cu-Mn, para lo cual se sintetizaron 9 sólidos. La selección del método de incorporación del promotor fue fundamental porque influye en las propiedades de los catalizadores⁹⁰; la primera opción evaluada fue la adición directa de Cerio al proceso de Autocombustión, debido a que este método permite la generación directa de los óxidos mixtos en menores tiempos de síntesis⁹¹. Otra metodología estudiada fue la impregnación la cual permite distribuir superficialmente la mayor parte del promotor sobre el catalizador⁹² y ya ha sido

⁸⁹ *Ibíd.*

⁹⁰ PEREZ, A., MOLINA, R. y MORENO, S. Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors. En: *Applied Catalysis A: General*. 477, (2014); p. 109

⁹¹ CASTAÑO, María, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol. En: *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. Vol.; 39 No 150 (2015); p. 26– 35

⁹² CARBALLO, Luis. *Óp. Cit.*

utilizada en la incorporación de tierras raras en diferentes óxidos mixtos obteniendo buenos resultados⁹³, este método se realizó con Agua y con EDTA.

Otro factor estudiado fue la cantidad de Cerio a emplear, los porcentajes de Cerio utilizados fueron 1, 3 y 5%. Estos porcentajes de promotor se seleccionaron debido a que una incorporación de Ce en pequeñas cantidades proporciona un sistema más efectivo en cuanto a la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador en la reacción⁹⁴. Asimismo, en la literatura se encuentra que las cantidades de promotor utilizadas para diferentes procesos no exceden el 5%, y si se hacen se obtienen resultados desfavorables como baja actividad catalítica del catalizador, generada por la disminución del área superficial.⁹⁵

Para la incorporación de Cerio se planteó un diseño de experimentos tipo factorial 3², donde se evaluaron dos variables (porcentaje de Cerio y método de incorporación) y 3 niveles (1%,3% y 5%) (Directo autocombustión, impregnación con agua y con EDTA), para un total de 9 experimentos, cada uno con una réplica, donde la variable respuesta fue el porcentaje de degradación a los 60 min. Esto se realizó con el fin de obtener los parámetros que optimizarán la actividad catalítica del proceso y establecer cuál factor, o su interacción, posee mayor influencia en la degradación.

A continuación, en la sección 2.1.1 se describe el procedimiento utilizado para obtener los óxidos mixtos por el método de Autocombustión, tanto para el efecto de la carga de la fase activa como para la incorporación de Cerio.

2.1.1 Autocombustión. La autocombustión ha sido un método eficaz y novedoso en cuanto a la síntesis de óxidos mixtos encaminados a reacciones de oxidación. Previo a este trabajo se han seleccionado las cantidades, tiempos y variables para la obtención de catalizadores con altas dispersiones y áreas superficiales que permitan la degradación de una gran variedad de colorantes⁹⁶. Este método de síntesis permitió evaluar el efecto de la carga de la fase activa y verificar qué tan eficaz resultó incorporar el Cerio directamente a este proceso.

El procedimiento inicia pesando las cantidades correspondientes de cada uno de los reactivos. En la tabla 4 se muestran los datos para los catalizadores Cu-Mn donde se varia la carga de fase activa y en la tabla 5 se presentan para la incorporación de Cerio al óxido mixto. Los reactivos utilizados fueron los siguientes nitratos hidratados: Mn (NO₃)₂.6H₂O (Merck, 99,5% pureza), Mg (NO₃)₂.6H₂O

⁹³ PEREZ, A., MOLINA, R. y MORENO, S. Óp. Cit.

⁹⁴ ARCHILA, Katherin. Óp. Cit

⁹⁵ HERNANDEZ, Andrés, PUELLO, Esneyder y DIAZ, Carlos. Influencia del Ce en la hidrodesulfuración de tiofeno utilizando precursores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina. En: Prospectiva. Vol.; 15 No 1, (2017); p. 74– 82

⁹⁶ ARCHILA, Katherin. Óp. Cit

(Merck, 99,0% pureza), Al (NO₃)₃·9H₂O (Merck, 95,0% pureza), Cu (NO₃)₂·3H₂O (Merck, 99,0% pureza), Ce (NO₃)₃·6H₂O (Merck, 99,0% pureza), y Glicina (Merck, 99,0% pureza). Los nitratos se mezclaron con agua y glicina la cuál actúa como oxidante y combustible, luego se llevó la solución acuosa a evaporación lenta a una temperatura entre 100-130 °C con agitación constante entre 120-150 rpm buscando obtener un gel por deshidratación. Después de obtener el líquido viscoso, éste se calentó a 550°C generando un choque térmico lo que da inicio al proceso de ignición en donde se formó el sólido⁹⁷.

Tabla 4. Gramos de reactivos para cada fase activa

Reactivo/ Fase activa	0,10 mmol/g (g)	0,21 mmol/g (g)	0,42 mmol/g (g)
Nitrato de aluminio	7,5	7,5	7,5
Nitrato de magnesio	8,33	7,69	6,41
Nitrato de cobre	0,45	0,91	1,01
Nitrato de manganeso	0,16	0,31	0,62
Glicina	7,51	7,51	7,51

Fuente: elaboración propia

Tabla 5. Gramos de reactivos para cada porcentaje de Cerio

Reactivo/ % de Cerio	1% (g)	3% (g)	5% (g)
Nitrato de aluminio	7,28	6,38	5,62
Nitrato de magnesio	7,7	7,7	7,7
Nitrato de cobre	0,91	0,91	0,91
Nitrato de manganeso	0,31	0,31	0,31
Nitrato de Cerio	0,44	1,3	2,17
Glicina	7,51	7,51	7,51

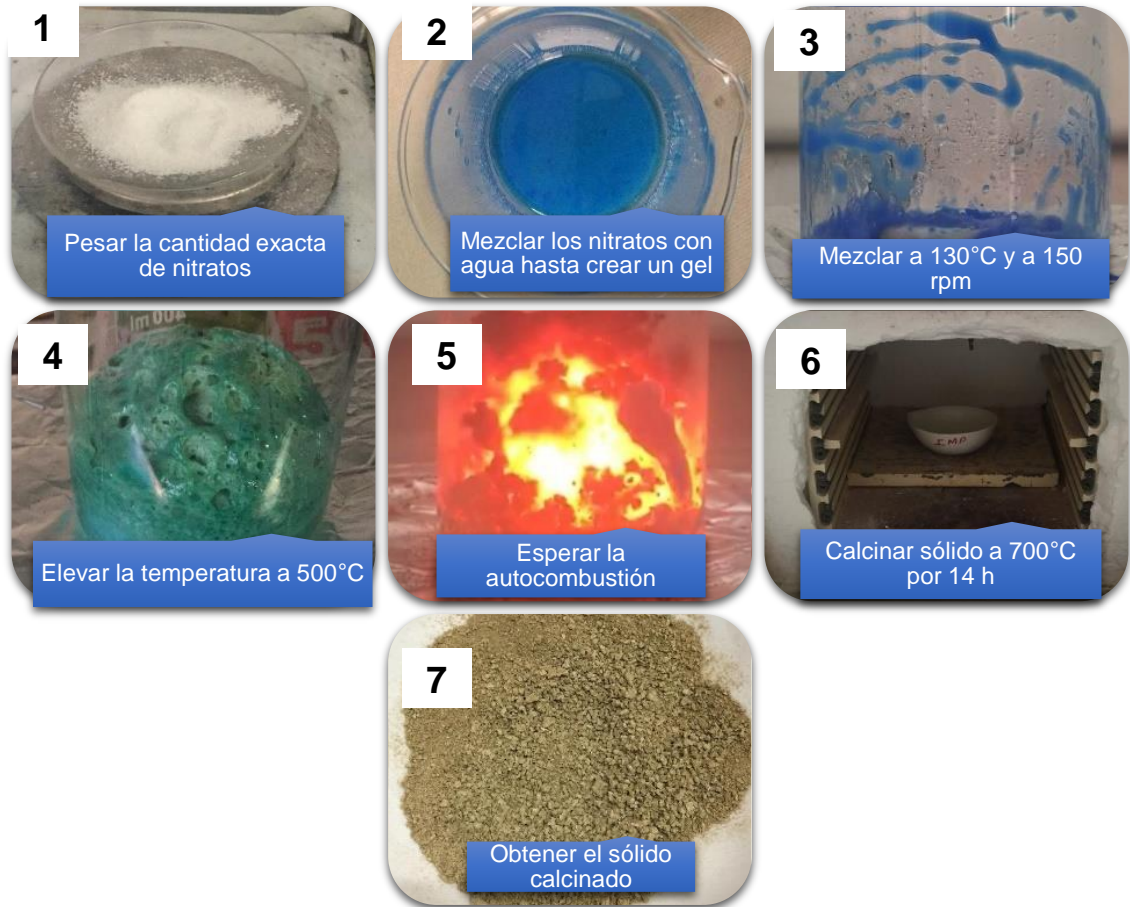
Fuente: elaboración propia

Las muestras obtenidas fueron calcinadas a 700 °C durante 14 horas para remover las trazas de reactivos residuales, obtener los óxidos esperados, cristalizar la mezcla de sólidos y hacer que la sinterización sea mínima aumentando la resistencia del catalizador⁹⁸. Al obtener el sólido calcinado se procedió a macerarlos obteniendo un sólido homogenizado.

⁹⁷ RIAÑO, Paula. Óp. Cit.

⁹⁸ CARBALLO, Luis. Óp. Cit.

Imagen 6. Procedimiento método Autocombustión



Fuente: elaboración propia

2.1.2 Impregnación con Agua y con EDTA. Como se mencionó en la sección 2.1, el otro método a evaluar para la incorporación del promotor es la impregnación, la cual se realizó por dos vías utilizando agua y un quelato (EDTA).

Uno de los métodos más utilizados para la incorporación de promotores es la impregnación tradicional con agua donde el nitrato es el precursor⁹⁹, en este caso en particular el nitrato de Cerio. Para llevar a cabo este procedimiento¹⁰⁰ se pesó 1 g de catalizador Cu-Mn con carga de fase seleccionada (5 mmol) obtenido por

⁹⁹ PEREZ, A., MOLINA, R. y MORENO, S. Óp. Cit.

¹⁰⁰ Ibid.

autocombustión y la cantidad de nitrato de Cerio según el porcentaje deseado. Posteriormente en 50 mL de agua se agregó el catalizador y el nitrato de Cerio, la solución acuosa formada se dejó en agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente, luego se secó por otras 24 horas para eliminar el contenido de agua a 80 °C. El sólido obtenido se calcinó a 700 °C por aproximadamente 14 h para obtener los óxidos correspondientes.

Imagen 7. Procedimiento método Impregnación con Agua



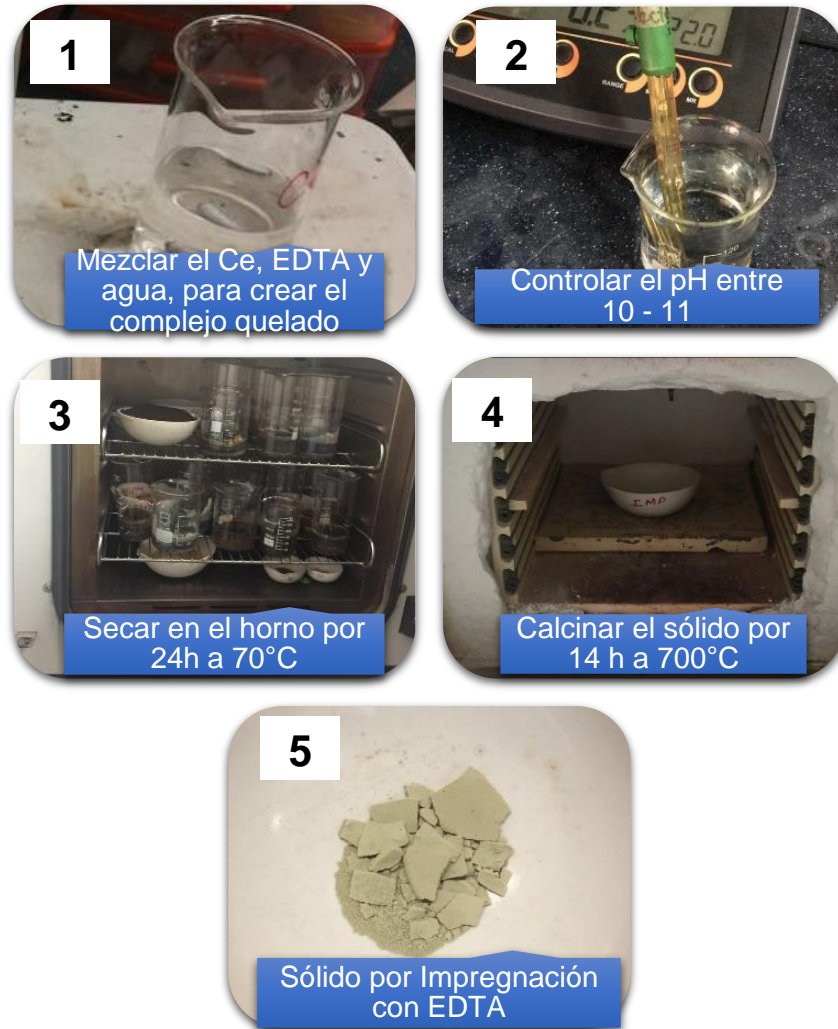
Fuente: elaboración propia

El segundo procedimiento evaluado de impregnación fue con el quelato EDTA; utilizar el EDTA como precursor mejora las propiedades de los catalizadores puesto que permite obtener un área de superficie específica alta, un sistema de poros controlables y una buena dispersión del metal promotor¹⁰¹, este proceso inició con la obtención del complejo quelado entre el metal de tierra rara (Ce^{3+}) y la sal tetra sódica de EDTA. Para la preparación de las dos soluciones se pesó $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ (0.0004 M) y se agregaron a 50 mL, adicionalmente se pesaron las cantidades correspondientes de nitrato de Cerio para cada porcentaje y se agregaron en 50 mL de agua. Posteriormente, se agregó por goteo la solución de nitrato de Cerio a la solución de EDTA, con agitación constante y siempre controlando que el pH se encontrara entre 10 -11. La solución resultante se dejó en agitación por 2 horas y después se adicionó 1 g del Oxido mixto obtenido por

¹⁰¹ *Ibíd.*

autocombustión y se dejó en agitación por 24 horas. Se realizaron lavados con agua para eliminar trazas que no se hayan logrado incorporar y se secó a 80 °C para eliminar el contenido de agua; por último, se calcinó a 700 °C por 14 horas.¹⁰²

Imagen 8. Procedimiento método Impregnación con EDTA



Fuente: elaboración propia




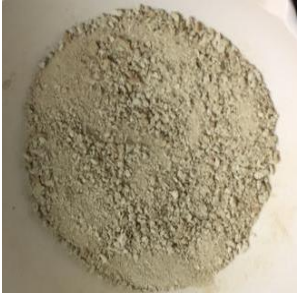


¹⁰² ARCHILA, Katherin. Óp. Cit

2.3 RESULTADOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES Cu-Mn Y Ce/Cu-Mn

En la imagen 9 se muestran los catalizadores Cu-Mn (2:1) obtenidos por autocombustión variando la carga de fase activa, antes y después de la calcinación. Comparando los 3 sólidos antes y después de calcinar, el único cambio apreciable que ocurre es de color, ya que inicialmente todos presentan un color negro, pero después de este proceso se vuelven cafés esto debe ocurrir por el proceso de oxidación. Según el contenido de fase activa hay cafés más claros u oscuros. El que presenta menos carga de fase activa es el más claro de todos, por lo que se puede deducir que el oscurecimiento ocurre a medida que aumenta la carga de fase activa. En el proyecto anteriormente nombrado donde se trabaja con catalizadores Cu-Mn se relaciona el color del catalizador con el contenido de cobre y manganeso, aquellos con mayor contenido de Cobre son más oscuros¹⁰³. Al aumentar la fase activa en los catalizadores obtenidos también lo hacia la cantidad de cobre por lo que se puede decir que quizás el oscurecimiento del color en el catalizador esté relacionado con la cantidad Cu.

¹⁰³ RIAÑO, Paula. Óp. Cit

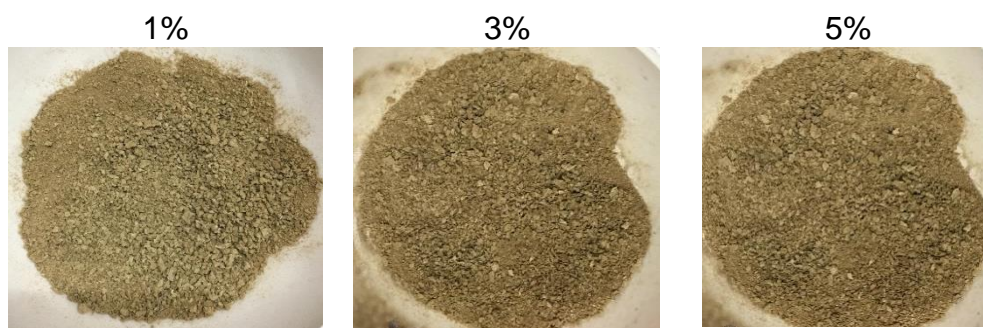
Imagen 9. Catalizadores Cu-Mn antes y después de la calcinación

Antes de Calcinación			
Después de Calcinación			
Homogenización			
Resultado final	0,10 mmol/g	0,21 mmol/g	0,42 mmol/g
			

Fuente: elaboración propia

En la imagen 10 se muestran los catalizadores Ce/Cu-Mn homogenizados obtenidos por autocombustión a diferentes porcentajes de Cerio después de la calcinación. Se puede observar que al comparar con el sólido que no presenta Cerio estos presentan una coloración mucho más clara la cual se debe a la presencia del nuevo componente o a tratamientos adicionales de lavados y calcinaciones; además, se puede decir que no existe ningún cambio de color característico a los cambios en los porcentajes de Cerio.

Imagen 10. Catalizadores Cu-Mn con diferentes % de Ce



Fuente: elaboración propia

En la imagen 11 se detallan los catalizadores de Cu-Mn sin homogenizar a los cuáles se les adicionó 5% de Cerio por autocombustión, impregnación con agua y EDTA; se puede observar que las variaciones de color son mínimas. El proceso de autocombustión generó el sólido más oscuro y el proceso de impregnación con EDTA el más claro. Al hablar de la textura de los sólidos se encontró que es mucho más suave y compacto el de impregnación con EDTA, mientras que los otros se pueden pulverizar con más facilidad.

Imagen 11. Catalizadores 5% Ce/Cu-Mn por diferentes métodos de incorporación



Fuente: elaboración propia

La aplicación de conceptos como transferencia de masa y calor, la adsorción, junto con los balances de materia, energía y momentum, logra predecir sistemáticamente los pasos determinantes y las condiciones óptimas en la producción del catalizador deseado¹⁰⁴. Para comprender los efectos que sufren las propiedades catalíticas del sólido frente a una u otra ruta de síntesis es necesario ayudarse con técnicas de caracterización para poder establecer correlaciones e indicar las ventajas y desventajas de los métodos. Las caracterizaciones de los sólidos obtenidos en este capítulo serán presentadas y analizadas a continuación en el capítulo 3.

¹⁰⁴CARBALLO, Luis. Óp. Cit.

3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización de sólidos son parte fundamental de cualquier investigación en el área de catálisis, porque que proporcionan múltiple información sobre las propiedades de los catalizadores como la composición y estructura química (composición elemental: composición y estructura de las fases individuales presentes; y, composición superficial: naturaleza y proporciones de los grupos funcionales presentes en la superficie); la textura (morfología y estructura geométrica, desde macro hasta microescalas).¹⁰⁵ Una vez sintetizados los catalizadores se procedió a realizar la caracterización de éstos utilizando diferentes técnicas como Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂) y Difracción por Rayos X (DRX). En este capítulo se presenta la influencia que posee la composición y el método de incorporación del promotor en la modificación de sus propiedades texturales, redox y superficiales, lo que brinda un indicio de su comportamiento bajo ciertas condiciones.

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica es una técnica versátil que permite conocer la estructura, morfología y diversas propiedades del catalizador a niveles micrométrico, nanométrico y atómico; además, tiene la posibilidad de realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDX (Energy Dispersive Spectroscopy).¹⁰⁶

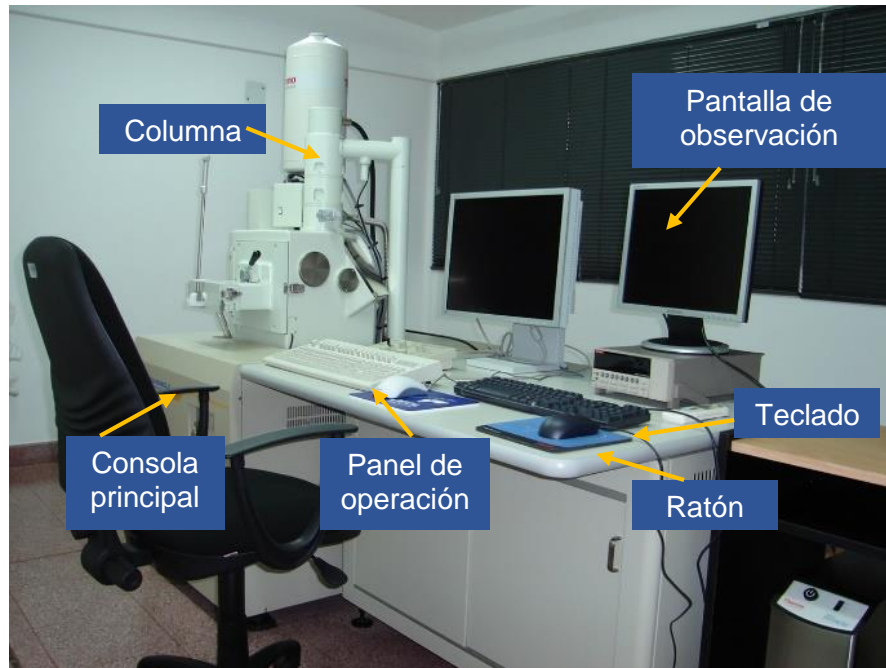
Este análisis se realizó en el equipo JEOL 6400F (imagen 12) dotado con un cátodo termiónico con filamento de tungsteno, con un potencial acelerador de 35 kV, equipado con una micro con EDX. Se utilizaron 0,005 g aproximadamente de muestra, ubicada sobre una capa delgada de grafito en el microscopio del equipo, para proporcionarle propiedades conductoras a la muestra. Este método es conocido como pulverización catiónica. El equipo incide un barrido de haz de electrones en la muestra, en donde los detectores que posee el microscopio recogen la energía y la transforman en imágenes y datos, como imágenes de alta resolución, topografía de superficie y realiza un análisis espectro fotográfico de la composición de la muestra.¹⁰⁷

¹⁰⁵ *Ibíd.*

¹⁰⁶ REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UNLP. Capítulo IV. Técnicas de caracterización. Conceptos generales. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8)

¹⁰⁷ PATOLOGIA, REHABILITACION, CONSTRUCCION. Microscopia electrónica de barrido SEM. Concepto y usos. [En línea] Fecha. [20 noviembre de 2018]. Disponible en: (<https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>)

Imagen 12. AGILENT 5975B VL MSD

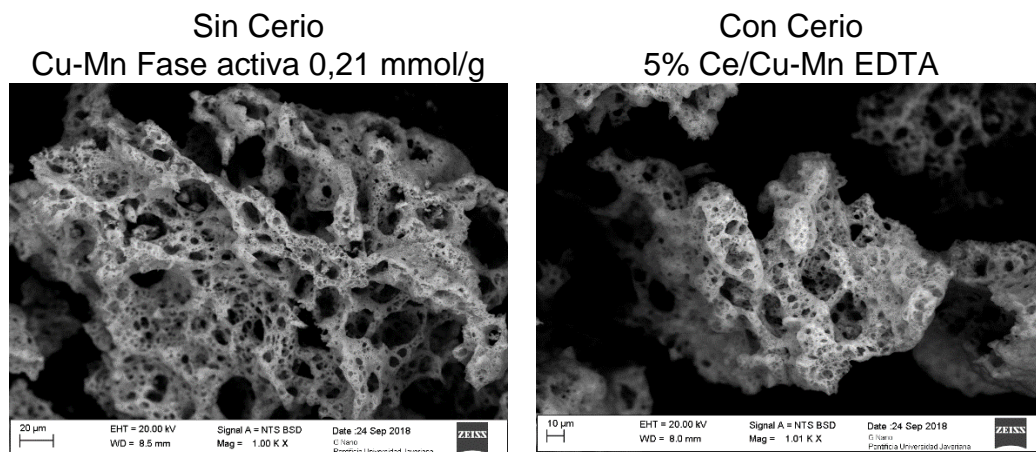


Fuente: elaboración propia

Como resultado de este análisis, se obtuvieron micrografías de los sólidos sintetizados las cuáles son muestras representativas de todos los sólidos obtenidos (como se detalla en el anexo 2). En la imagen 13 se muestran las imágenes obtenidas para los catalizadores Cu-Mn con fase activa de 0,21 mmol/g y Ce/Cu-Mn con 5% de promotor utilizando como método de incorporación la impregnación con EDTA; se puede observar que para los dos casos se obtuvo la morfología típica de un catalizador obtenido por autocombustión una estructura altamente porosa, como resultado de la gran cantidad de productos gaseosos generados durante su síntesis¹⁰⁸, lo que indica que la morfología está relacionada con el método de síntesis que para este proyecto fue autocombustión para todos los catalizadores mas no con la presencia de Cerio o métodos posteriores para la incorporación de este como impregnación.

¹⁰⁸ CASTAÑO, María, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Óp. cit.

Imagen 13. Micrografías SEM de catalizadores obtenidos por Autocombustión



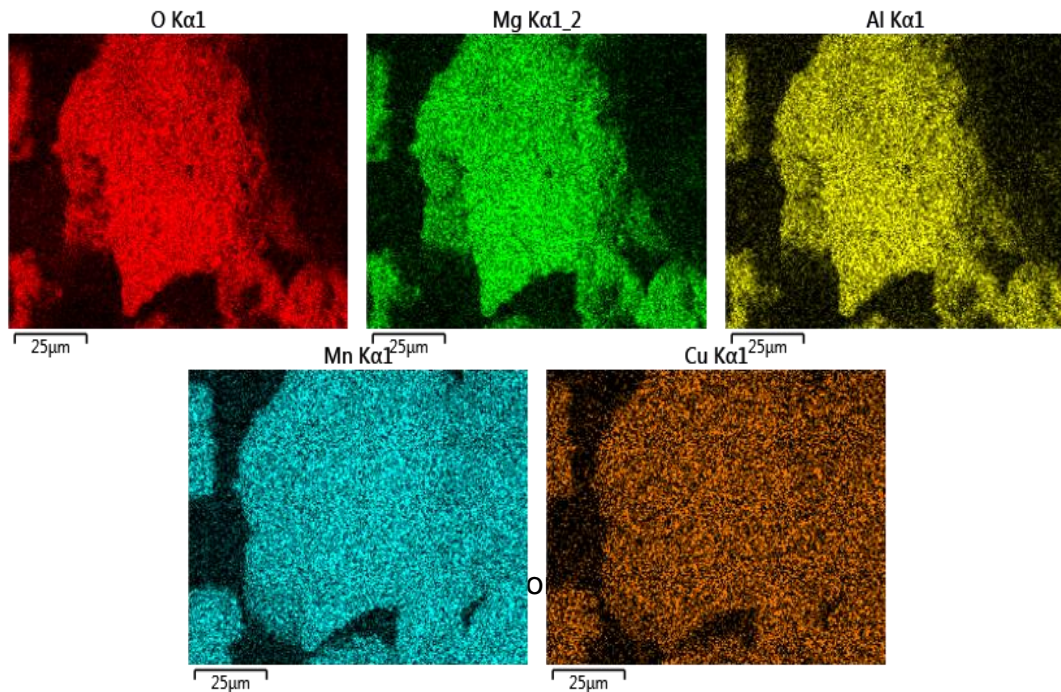
Fuente: elaboración propia

Adicionalmente, por esta técnica se obtuvo un mapeo de los principales elementos de los catalizadores, con el propósito de observar la distribución estos en varias regiones de la muestra; además, se detalla la efectividad de los procesos de síntesis en la incorporación de los metales Mg, Al, Cu y Mn y para los sólidos promovidos la presencia de Cerio.

En la imagen 14, se presenta el mapeo elemental (Mg, Al, Mn y Cu) representativo para los catalizadores Cu-Mn, en donde se observa una alta concentración de Cu y Mn en la muestra analizada; resultado que indica la efectividad del método de síntesis para obtener las fases activas bien distribuidas (dispersión) en superficie y de esta forma la obtención de sólidos activos en procesos de oxidación. Por otra parte, se observa una ligera disminución en la concentración del Mg y Al, adicional a esto, los metales Mg y Al se encuentran en la misma fase, observando una coincidencia en los mapeos de ambos elementos (los colores representativos de cada uno de ellos se superponen), indicando la posible formación de estructuras tipo brucita-espínela comunes de esta clase de metales combinados¹⁰⁹. Por su parte, los metales Cu y Mn se encuentran en mayor distribución sobre el sólido. Cabe resaltar que la distribución de los cuatro elementos es homogénea en la muestra que se analizó.

¹⁰⁹ RAMOS, E, GUTIERREZ, N, DEL ANGEL-MONTES, G, TZOMPANTZI, F, ACEVEDO, F y MENDOZA, L. Materiales meso porosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente. En: Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.; 14 No 3 (2015); p. 711– 722

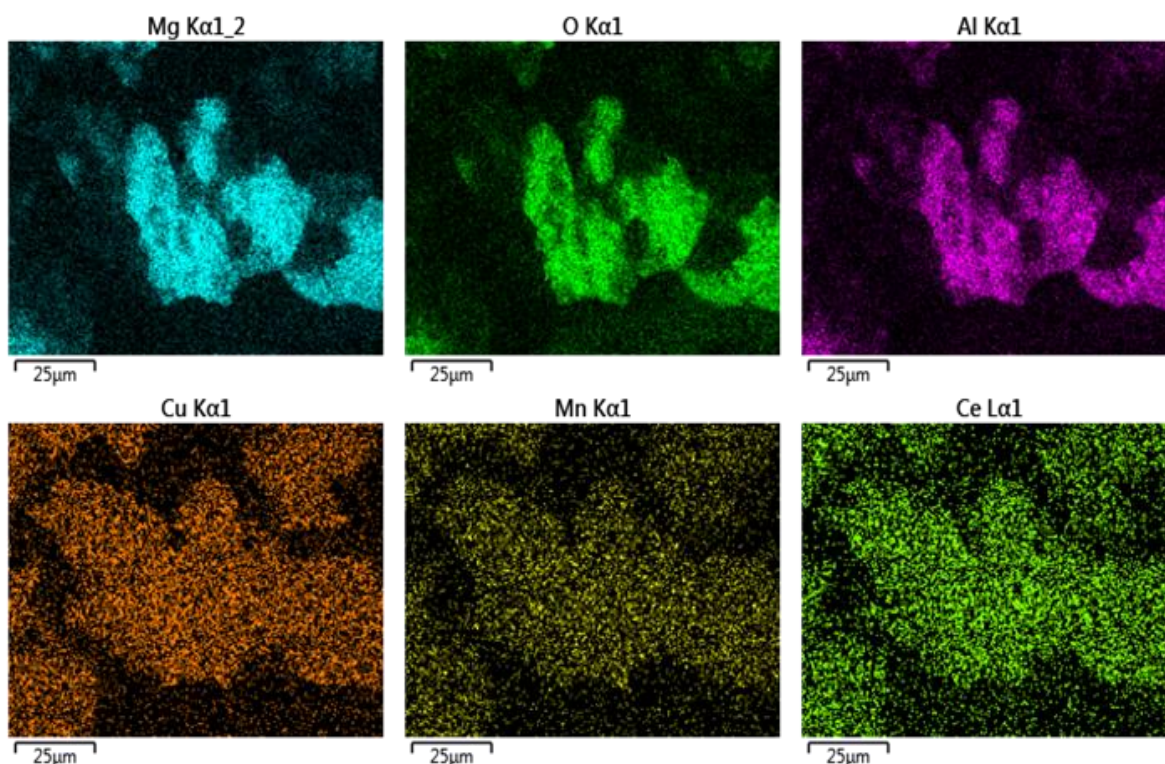
Imagen 14. Mapeo elemental del sólido Cu-Mn mediante SEM (sin Cerio)



Fuente: elaboración propia

En la imagen 15, se detalla la distribución elemental del sólido Ce/Cu-Mn con un porcentaje de 5% de promotor y método de incorporación: impregnación con EDTA (Ce 5%/Cu-Mn EDTA), al igual que el sólido sin Cerio, se observa una distribución homogénea de los metales Mn y Cu en superficie; por otra parte, se mantiene la coincidencia en la dispersión de los elementos Mg y Al, conservando la formación de la matriz. Se observa que hay presencia de Cerio en el catalizador, además de que se evidencia la relación entre la fase activa y esta tierra rara ya que se encuentran distribuidos en la misma zona. Esto permite decir que todos los métodos de incorporación del promotor fueron eficaces (impregnación, autocombustión y EDTA) para la adecuada adición de este metal.

Imagen 15. Mapeo elemental del sólido 5% Ce/Cu-Mn EDTA mediante SEM (Con Cerio)



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, la técnica de microscopía también facilitó un análisis químico por EDX de los sólidos sintetizados. En la tabla 6 se detallan los porcentajes obtenidos por esta técnica, donde se observa nuevamente la efectividad de este método de Autocombustión para la síntesis de catalizadores. Es necesario señalar que la técnica de EDX para esta clase de sólidos es superficial y la cantidad mostrada de los metales no debe corresponder a la cantidad nominal incorporada en la síntesis. Por otra parte, se resalta que la incorporación de Cerio por las tres técnicas estudiadas enriquece la superficie de los metales activos (Cu y Mn) manteniendo la relación molar entre ellos (relaciones Cu/Mn y M^{2+}/M^{3+}) demostrando que existe una fuerte interacción entre estos metales; este enriquecimiento puede motivar a mejores procesos de oxidación como se verá más adelante¹¹⁰.

¹¹⁰ ALVAREZ, Pablo. Estudio de la influencia del soporte en la estabilidad térmica de catalizadores bimetalicos de cobre-cerio y su efecto en la actividad en la oxidación de Co y descomposición de N_2O . Tesis de grado para pregrado. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. 2017

Tabla 6. Análisis químico por EDX de los sólidos.
Efecto de la carga de metal y método de incorporación de Cerio

	Mg (%)	Al (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ce (%)	Cu/Mn	M²⁺/M³⁺
Cu-Mn 0,10 mmol/g	13,62	6,26	0,85	3,26	----	3,3	2,7
Cu-Mn 0,21 mmol/g	14,22	8,25	1,63	6,25	----	3,3	2,3
Cu-Mn 0,42 mmol/g	15,36	10,04	3,33	12,3	----	3,2	2,4
5% Ce/Cu-Mn Auto	25,23	14,49	3,45	13,56	4,86	3,4	2,4
5% Ce/Cu-Mn Impr	28,55	13,47	3,15	12,82	4,24	3,6	2,9
5% Ce/Cu-Mn EDTA	28,93	13,09	2,92	11,62	5,02	3,5	2,9

Fuente: elaboración propia

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de DRX consiste en inducir un haz de rayos X sobre la muestra, midiendo los ángulos sobre los cuáles se difracta una longitud de onda de rayo X definida, la información obtenida va a depender de la geometría y contenido de las celdas unitarias, el tipo de átomo, arreglo y orientación de las partículas.¹¹¹ Para este análisis se siguió el método de polvo y se emplea un difractor metro Panalytical X'Pert PRO MPD (Imagen 14), el cual utiliza la radiación K α de Cu con una longitud de onda de 1,5418 Å. Se selecciona una velocidad angular de 1 ° θ /min, un tamaño de paso de 0,02° θ , un tiempo de paso de 70 s y se realiza un barrido en una distancia 2 θ que se encuentra entre 2°-180°. Los patrones de difracción fueron identificados por comparación con la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

¹¹¹ CARBALLO, Luis. Óp. Cit.

Imagen 16. PANALYTICAL X'PERT PRO MPD



Fuente: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID. Centro de Asistencia a la investigación difracción de rayos X

Adicionalmente, mediante esta técnica se pudo determinar con gran aproximación el tamaño de partícula de los sólidos. Para ello se hace necesario el uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 7), donde K es el factor de forma con un valor de 1, λ la longitud de onda que se hizo incidir en el análisis que corresponde a la λ del Cu (1,5418 nm), θ el ángulo de Bragg, β el ancho de altura media del pico de difracción y τ el tamaño de grano promedio¹¹². Para poder determinar el tamaño del cristalito de los óxidos mixtos que contienen Cu, se tiene en cuenta el ancho de la altura media del pico de difracción del plano en $42.5^\circ 2\theta$ característico de la fase CuO y para el Mn, en el ángulo de $44.35^\circ 2\theta$ que corresponde al Mn₃O₄.

Ecuación 7. Ecuación de Debye- Secherrer

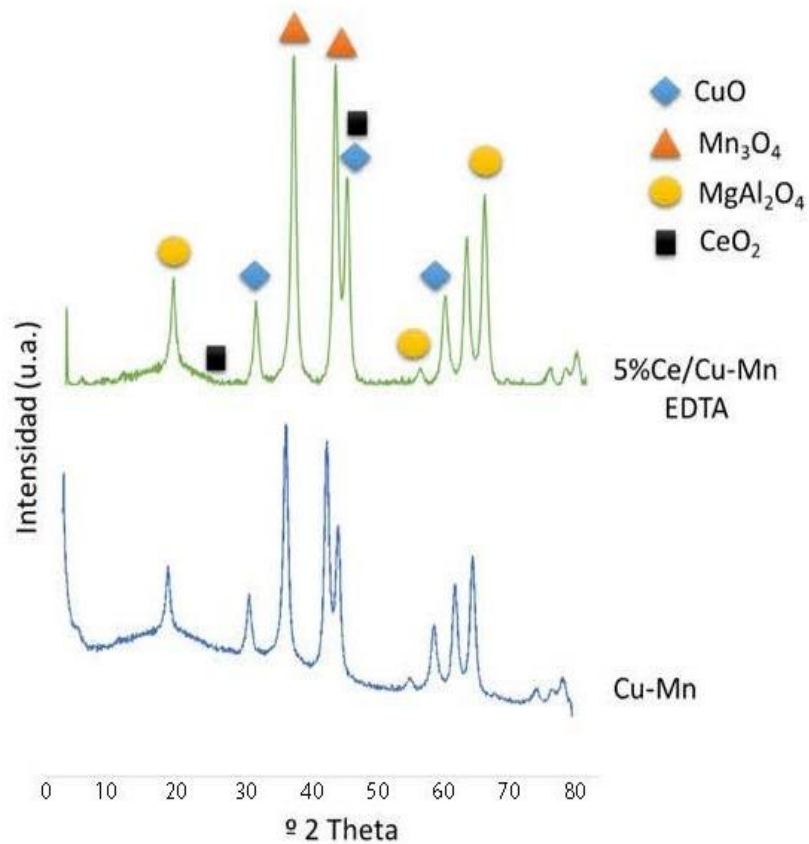
$$\tau = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

Fuente: ARCHILA, Katherin. Catalizadores de Ni y/o Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la degradación (decoloración) de la crista violeta en solución. Tesis de Maestría en ciencias. Bogotá.

¹¹² RAMON, Luisa. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. México. Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de investigación de energía. 2007

De acuerdo con los difracto gramas de la gráfica 1, se observa que para los sólidos con Cu y Mn en su estructura, la fase predominante es el CuO para el cobre y para el manganeso MnO y Mn₃O₄, los cuáles presentan como picos principales en 37,5o2θ como fase cristalina de óxido de cobre (CuO), seguido de dos picos menores en 36 y 42,5 o2θ las cuáles se atribuyen a la cuprita Cu₂O (JCPDS 99-200-3728) (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) y también se muestran las señales representativas del Mn donde hay señales para el MnO₂ a 21 ,28 y 36 o2θ, el MnO a 26,8 o2θ y Mn₃O₄ a 3,5 y 44,35o2θ (JCPDS 99-200-4045) fases que se han señalado en la literatura como las más activas en procesos de oxidación¹¹³. Igualmente, en todos los sólidos se presenta la fase tipo espinela (MgAl₂O₄) con el plano característico en 36,7 o2θ.

Gráfica 1. Perfiles de difracción Cu-Mn y 5%Ce/Cu-Mn



Fuente: elaboración propia

¹¹³ CUBILLO, Gloria, GARCIA, Jesús, DELGADO, Carlo y GIRALDO, Liliana. Estudio DRX en materiales catalizadores Cu-Ni-SiO₂ para hidrogenación de aceite de soya. Desarrollo de estructura cristalina y actividad catalítica. En: Revista colombiana de química. Vol.; 36 No 3 (2007); p. 323-334

En la gráfica 1 también se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos de Cu-Mn promovidos con Ce, en los cuáles se evidencia nuevamente como fase predominante la cuprita y la magnetita. Cabe anotar que para los sólidos donde se incorpora el Cerio no se muestran las fases relacionadas a este metal en el difractograma; en las señales encontradas para la fase del promotor Cerio encontramos que una se superpone con la de cuprita y la otra no se visualiza un pico, esto puede indicar que el promotor está bien disperso o que el límite de detección de la técnica, el cuál es de 1 nm, no permite detectar tales porcentajes por debajo de ese tamaño;¹¹⁴ en la gráfica 1 se muestra solo el difractograma de 5% Ce/Cu-Mn EDTA, el cuál es representativo de todos los otros sólidos preparados.

Tabla 7. Tamaños de cristalito de los sólidos Cu-Mn por DRX

Fase activa	Cu (nm)	Mn (nm)
Cu-Mn 0,10 mmol/g	1,38	1,35
Cu-Mn 0,21 mmol/g	1,39	1,41
Cu-Mn 0,42 mmol/g	1,40	1,40

Fuente: elaboración propia

Tabla 8. Tamaño de Cristalito de los sólidos con Cerio por DRX

Método de incorporación	Sólido	Cu (nm)	Mn (nm)
Autocombustión	1% Ce/Cu-Mn	1,39	1,32
	3% Ce/Cu-Mn	1,37	1,33
	5% Ce/Cu-Mn	1,32	1,33
Impregnación	1% Ce/Cu-Mn	1,32	1,28
	3% Ce/Cu-Mn	1,30	1,32
	5% Ce/Cu-Mn	1,41	1,33
EDTA	1% Ce/Cu-Mn	1,28	1,32
	3% Ce/Cu-Mn	1,29	1,29
	5% Ce/Cu-Mn	1,17	1,24

Fuente: elaboración propia

En la tabla 8 y 9 se resumen los tamaños del cristal de los sólidos sintetizados; están entre los 1 y 3 nm. La naturaleza del promotor influye en el tamaño del cristal, -ya que se reduce el tamaño del Mn y Cu, permitiendo decir que si hay un efecto positivo en la dispersión de la fase activa.

¹¹⁴ARCHILA, Katherin. Óp. Cit.

3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H₂)

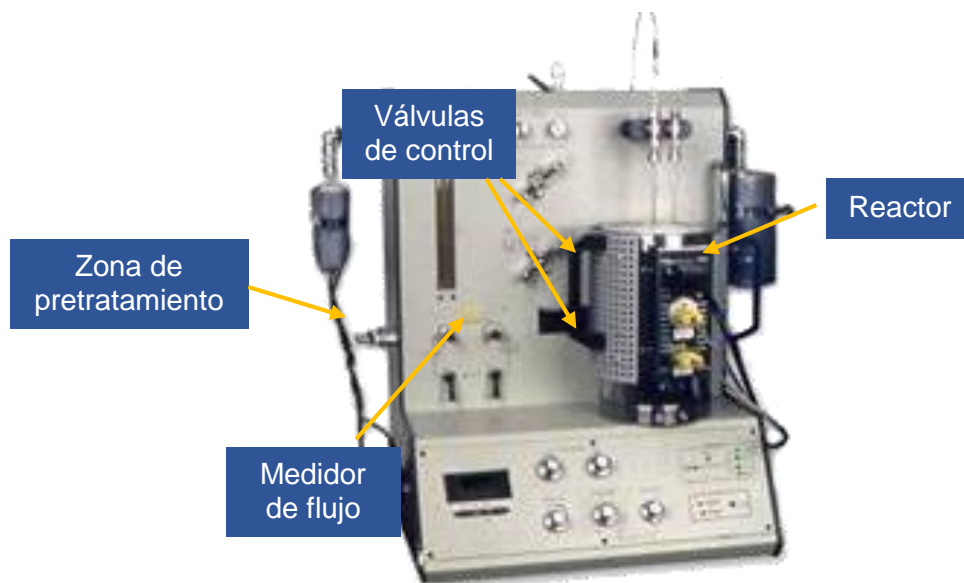
El TPR- H₂ es un método de análisis térmico, donde el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella, por lo general, se utiliza hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón, creando una atmosfera reductora. Este análisis depende de los cambios en los estados de oxidación de las especies presentes en el catalizador, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que se aumenta linealmente la temperatura. El óxido del metal reacciona con el hidrógeno, reduciendo el sistema para formar el metal y vapor de agua (H₂O). Con esta técnica se pueden aclarar ciertas variables importantes, tales como la interacción del metal con el soporte, el efecto de adición de metales como promotores de la reducibilidad. Adicionalmente permite estudiar las fases reducibles, en donde la concentración puede estar por debajo del límite de detección en la difracción de rayos X (DRX).¹¹⁵

Para la determinación de los perfiles de TPR-H₂ se usó el equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME acoplado a un Detector de Conductividad Térmica (TCD) (Imagen 15). Se utilizó una celda de cuarzo a la cual se le agregan 100 mg aproximadamente de muestra, con un flujo de Ar de 650 mL/min a 500°C por una hora, con el objetivo de desgasificar la muestra, seguido de agregar un flujo de H₂ de 150 mL/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min.¹¹⁶

¹¹⁵ Reducción a temperatura programada. Ciencia libre. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2010/12/reduccion-temperatura-programada.html>)

¹¹⁶ RIAÑO, Paula. Óp. Cit

Imagen 17. CHEMBET 300 QUANTACHROME



Fuente: RUMANIAN ACADEMY. Laboratorio de química y catálisis de superficies

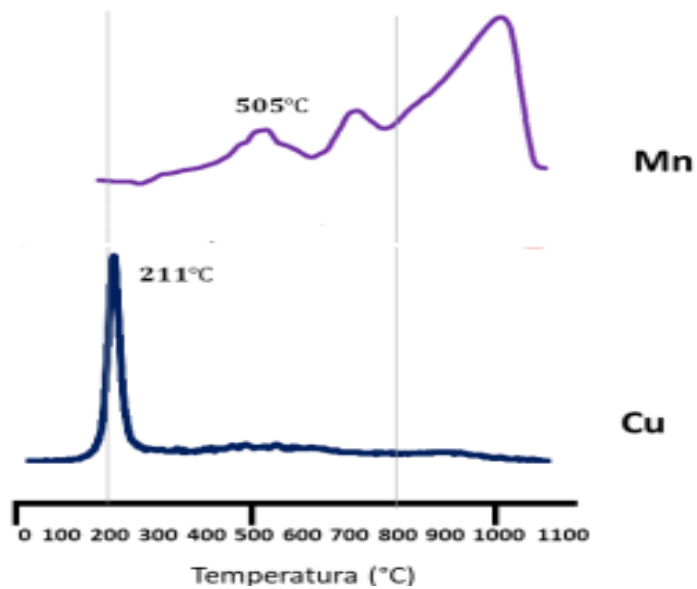
Como resultado de este análisis se obtiene un perfil de reducción típico que consiste en una serie de picos, donde cada pico representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido. La posición del pico es determinada por la naturaleza del componente, y el área del pico refleja la concentración de ese componente presente en el sólido.¹¹⁷ Por ejemplo, cuando se hizo este análisis a dos catalizadores, uno con Cobre y el otro con manganeso, genera el perfil de reducción que se observa en la gráfica 2.

En la gráfica 2 se pueden observar las diferentes zonas de reducibilidad: para el manganeso se encuentra que para temperaturas menores a 300°C sufre un cambio de Mn_5O_8 a Mn_2O_3 ; entre 350- 450 °C pasa de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 ; entre 500 y 600 °C Mn_3O_4 a MnO ; y temperaturas mayores a 600 °C se encuentra en fase espinela. Para el Cobre se observa un pico entre 200 °C- 300°C le cuál se puede atribuir a la reducción de cationes de Cu^{+2} a Cu^0 .¹¹⁸ Cuando se realizan combinaciones de elementos el análisis suele ser mucho más complejo.

¹¹⁷ IZQUIERDO, Olhane. Producción de Hidrógeno por Reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Catalizador de platino. España: Universidad del País Vasco, Facultad de ciencia y tecnología, 15 p

¹¹⁸ RIAÑO, Paula. Óp. Cit

Gráfica 2. Perfiles de Reducción de Cu y Mn

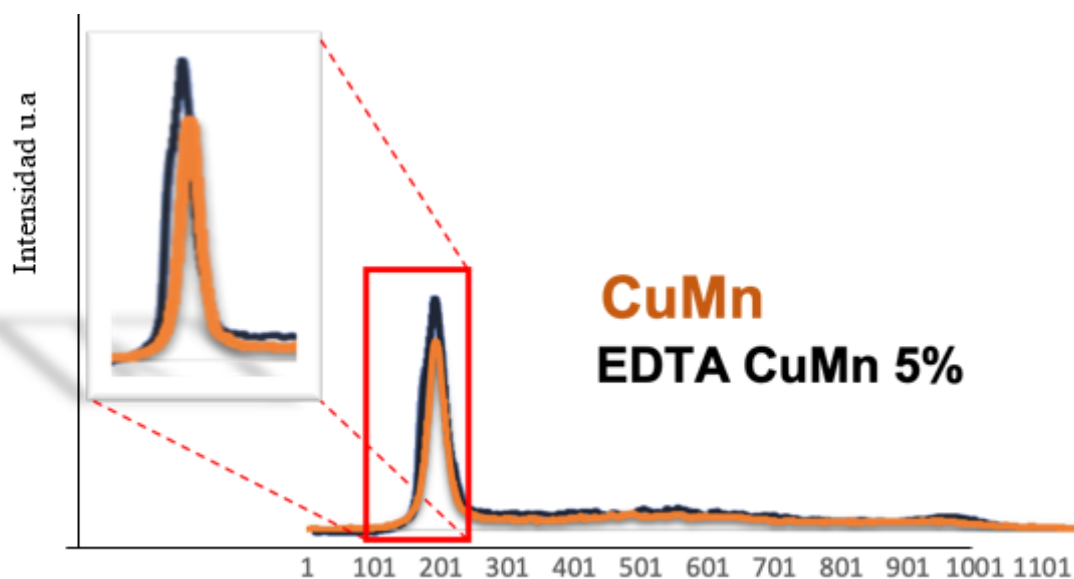


Fuente: RIAÑO, Paula. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Fundación Universidad de América. (2018)

En la gráfica 3 se detallan los resultados obtenidos para los sólidos Cu-Mn y 5% Ce/Cu-Mn EDTA, puesto que los demás sólidos generados presentan el mismo perfil de TPR (anexo 3). En la gráfica 3 se observa una zona predominante con un pico agudo a la reducción de las especies de cobre. Esto se debe a que el Mn se encuentra en menor proporción y no es posible detallar los procesos de reducibilidad de dicho metal. Cabe resaltar que en un trabajo anterior¹¹⁹ se detalla que un mayor contenido de cobre en el sistema mixto Cu-Mn permite mejorar los procesos de óxido-reducción del catalizador, disminuyendo la temperatura y aumentando la reducibilidad del óxido mixto.

¹¹⁹ *Ibíd.*

Gráfica 3. Comparación de perfiles de reducción catalizador con Cerio y sin Cerio



NOTA: Donde u.a son Unidades arbitrarias

Fuente: elaboración propia

La incorporación de Cerio permite una ligera disminución de la temperatura máxima de reducibilidad como se observa en la gráfica 3, donde se puede evidenciar un leve desplazamiento del pico de la línea oscura hacia una menor temperatura. En la tabla 9 se presentan los porcentajes de reducibilidad alcanzados por los catalizadores obtenidos donde observo un aumento ligero en los procesos de reducibilidad en aquellos que contenían Cerio en su estructura. Con estos resultados se puede inferir una posible mejora en la actividad catalítica debido a la incorporación de un promotor, como se mostrará más adelante en el documento¹²⁰.

¹²⁰ SAHOO, C, GUPTA, A y PAL, ANJALI. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. En: ELSEVIER. N° 66, (2005); p. 189– 196

Tabla 9. Reducibilidad para los óxidos mixtos con inclusión de Ce

	Método de síntesis	Sólido	Reducibilidad (%)
Sin Cerio	Autocombustión	Cu-Mn 2,5	78
	Autocombustión	Cu-Mn 5	76
Con Cerio		Ce 1%/Cu-Mn	77
	Autocombustión	Ce 3%/Cu-Mn	83
		Ce 5%/Cu-Mn	84
	Impregnación con Agua	Ce 5%/Cu-Mn	79
	Impregnación con EDTA	Ce 5%/Cu-Mn	86

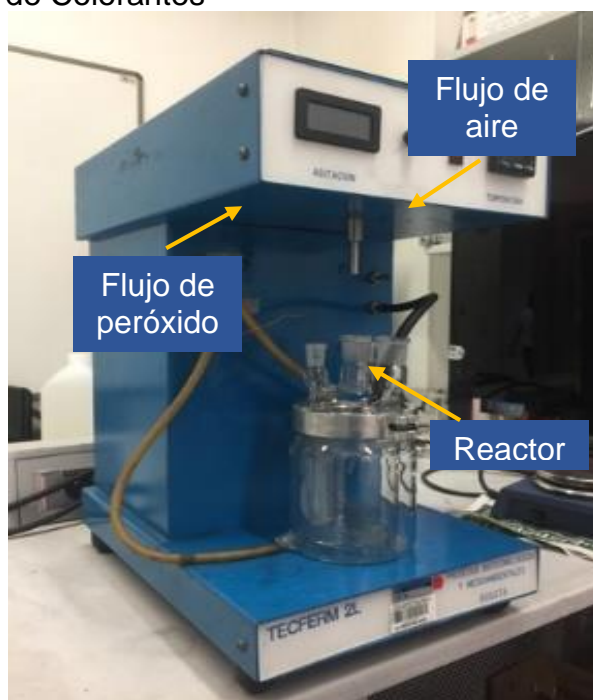
Fuente: elaboración propia

La caracterización de los sólidos obtenidos da una perspectiva del beneficio que le ofrece el Cerio al catalizador, en cuanto a la dispersión y área superficial, este mejoría se corroboró con los análisis de caracterización anteriores donde se evidencia un menor tamaño de cristal y una temperatura de reducibilidad menor, los cuáles se convierten en variables que afectaran directamente a la actividad catalítica y selectividad los cuáles hacen parte importante de la degradación del colorante y de los cuáles se habla en el capítulo 4.

4. DEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA

Para una degradación eficiente del colorante es necesario que las características del catalizador en cuanto a la actividad y selectividad sean elevadas, puesto que la actividad será la velocidad a la cual se produce la reacción y la selectividad ayudará a balancear la reacción hacia la formación de los productos deseados¹²¹, para esto se debió evaluar la efectividad de los sólidos generados y caracterizados previamente para identificar el grado de degradación, selectividad y actividad y posteriormente seleccionar cuál es el sólido más adecuado de acuerdo con los análisis observados para la degradación del colorante cristal violeta por el método CWPO.

Imagen 18. Reactor Bach para la Degradación de Colorantes

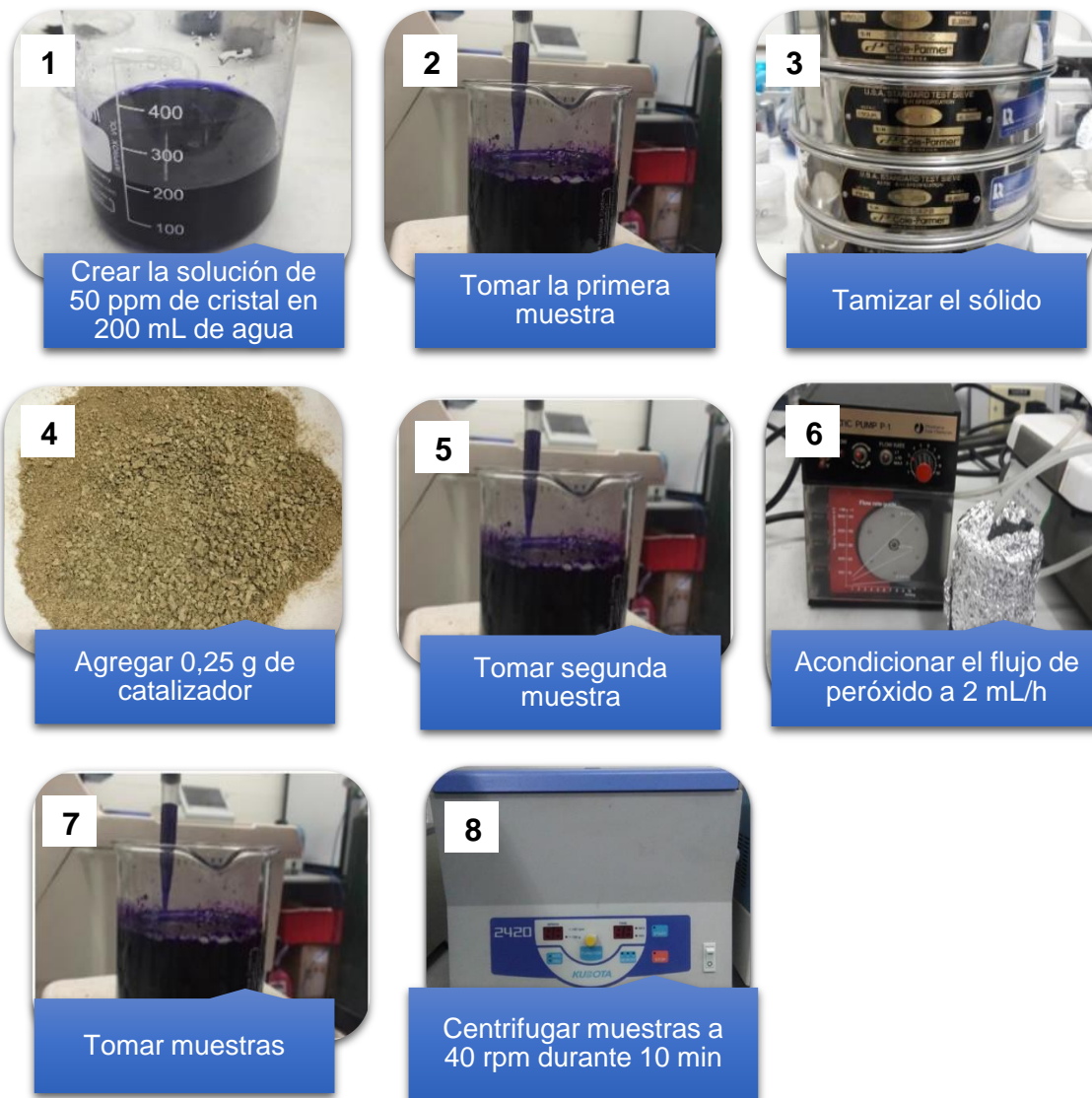


Fuente: elaboración propia

Se evaluó la efectividad de los 12 catalizadores sintetizados degradando la molécula de CV por medio de oxidación Catalítica en fase Húmeda con Peróxido de Hidrógeno (CWPO). Se realizó un seguimiento a la actividad catalítica mediante espectrometría de absorción y la selectividad por carbono orgánico total (TOC) y cromatografía de gases/masas. La reacción se llevó a cabo en un montaje de un reactor de tipo Batch (Imagen 18) por medio de CWPO.

¹²¹ CARBALLO, Luis. Óp. Cit.

Imagen 19. Procedimiento reacción de degradación CV¹²²



Fuente: elaboración propia

En la imagen 19 se puede observar el procedimiento para este ensayo: se comenzó cargando el reactor con la solución de agua y cristal violeta a tratar y tomando la primera muestra en el tiempo cero, posteriormente se agregó una cantidad de catalizador, al cual se le controló el tamaño de partícula tamizándolo y seleccionando los sólidos entre las mallas de 150 y 75 μm . Después de media hora se tomó la segunda muestra y se introdujo una corriente de aire y de peróxido de hidrógeno; de ahí en adelante se realizó la toma de muestras a un tiempo específico determinado para cada catalizador, porque no se pudo realizar con tiempos iguales

¹²² ARCHILA, Katherin. Óp. Cit.

debido a que algunas reacciones ocurrían muy rápido y no se obtenía un buen número de datos. Las condiciones de operación usadas se presentan en la tabla 10. Por último, las muestras de 5 mL obtenidas en el procedimiento anterior se centrifugaron por 10 minutos a 40 rpm para aislar las partículas de catalizador de la muestra y se divide el sobrenadante para análisis posteriores como indica la tabla 11.

Tabla 10. Condiciones de operación

Variable	Cantidad
Concentración de solución a tratar	50 ppm
Volumen de líquido a tratar	200 mL
Caudal de aire	2 mL/min
Temperatura	25°C
Agitación	360 rpm
Concentración de Peróxido	0,1 M
Caudal de peróxido	2 mL/h
Presión de operación	Presión atmosférica
Cantidad de Catalizador	0,25 g

Fuente: elaboración propia

Tabla 11. Volumen de Muestra

Medición	Volumen (mL)
Absorbancia	2
TOC	1
Cromatografía de gases/masas	2

Fuente: elaboración propia

El tiempo de toma de muestra dependió del comportamiento del catalizador, ya que en algunos casos la reacción ocurría tan rápido que fue necesario realizar una disminución en los intervalos. En la tabla 12 y 13 se presenta el tiempo escogido para la toma de muestras y las diluciones realizadas para cada catalizador. Adicionalmente se observa que al incorporar el promotor al catalizador se obtiene una disminución del tiempo de reacción lo cual favorece la actividad catalítica.

Tabla 12. Intervalo de tiempo y diluciones de Cu-Mn

Carga de fase activa	Intervalo de tiempo	Diluciones
0,10 mmol/g	2 min	
0,21 mmol/g	5 min	
0,42 mmol/g	30 min	

Fuente: elaboración propia

Tabla 13. Intervalos de tiempo de Ce/CuMn

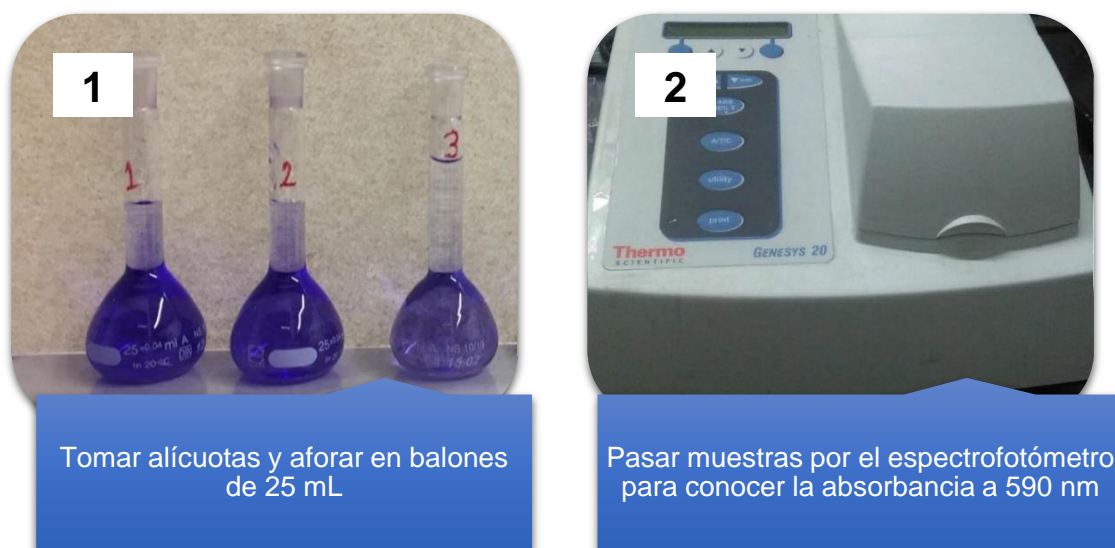
Método de incorporación	Cantidad de cerio	Intervalo de tiempo (min)
Autocombustión	1%	5
	3%	5
	5%	5
Impregnación con Agua	1%	5
	3%	5
	5%	5
Impregnación con EDTA	1%	2
	3%	2
	5%	2

Fuente: elaboración propia

4.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizó el seguimiento de la actividad catalítica tomando 2 mL de cada muestra y diluyéndolos en balones aforados de 25 mL, luego se midió su absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 nm respectiva al máximo de absorbancia para el colorante cristal violeta¹²³, como se observa en la imagen 20. El porcentaje de degradación se calculó a partir de las absorbancias, mediante la ecuación 9. Para asegurar la reproducibilidad de los datos obtenidos, este análisis se realizó dos veces logrando obtener una buena precisión en los resultados.

Imagen 20. Procedimiento Toma de Muestras



Fuente: elaboración propia

¹²³ BENJELLOUN, Y, LAHRICHI, A, BOUMCHITA, S, IDRISSE, M, MIYAH, Y, ANIS, Kh, NEVOV, V y ZERROUQ, F. Óp. Cit.

Ecuación 8. Porcentaje de Degradación

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

Fuente: RIAÑO, Paula. 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. Fundación Universidad de América. (2018)

4.1.1 Efecto de la carga de fase activa en los catalizadores Cu-Mn. La fase activa es un elemento básico en el catalizador y marca la actividad catalítica de éste¹²⁴, por lo que su efecto es fundamental para que se genere una alta degradación de CV. El descenso en la actividad catalítica puede estar relacionado con la aglomeración de los cristales de la fase activa que da lugar a pérdida de superficie o con transformaciones que experimentan los centros activos al interactuar con sustancias ajenas a las del ciclo catalítico y que proceden de impurezas o de los propios reactivos o productos¹²⁵. Se tuvo que establecer el efecto que ejerce en el catalizador Cu-Mn el aumento o disminución de su carga de fase activa, para utilizarlo como herramienta en el mejoramiento de sus propiedades catalíticas.

En la gráfica 4, se presentan las curvas de degradación obtenidas al variar la carga de la fase activa en la degradación de CV sin adición de promotor; se puede observar que transcurridos los 120 minutos no todos los catalizadores alcanzaron una degradación de 100 %. Los sólidos con carga de fase activa de 0,10 mmol/g y 0,21 mmol/g alcanzaron la degradación total mientras que el de 0,42 mmol/g llega apenas al 69 %. El catalizador de 0,10 mmol/g logró el 100 % a los 40 minutos mientras que el de 0,21 mmol/g a los 70 minutos.

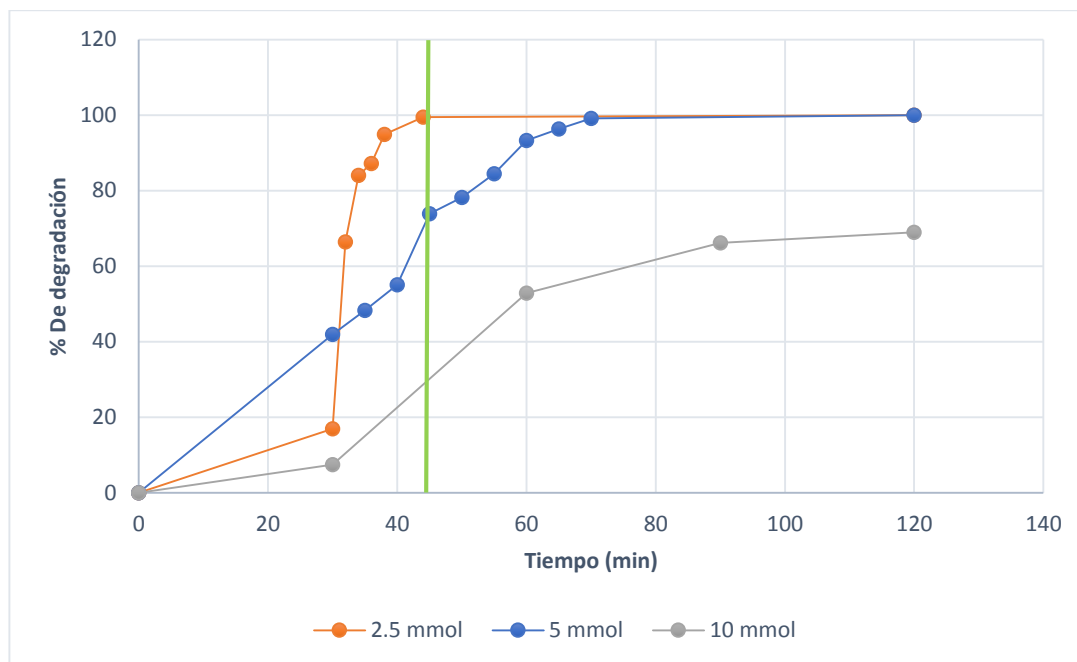
Lo anterior, indica que a medida que se aumenta la carga de fase activa disminuye el porcentaje de degradación, a pesar de que se esperaba todo lo contrario. Como se detalló en DRX, el tamaño de cristalito aumenta mientras se incrementa la carga, esto puede haberse dado, debido a procesos de sinterización que disminuyen los sitios activos y la dispersión de la fase activa de los catalizadores lo que con lleva una menor actividad.¹²⁶

¹²⁴ *Ibíd.*

¹²⁵ ROMERO, Arturo. Catalizadores y procesos catalíticos. Discurso. Madrid. Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales. 2004

¹²⁶ *Ibíd.*

Gráfica 4. Efecto de la carga de la fase activa en la degradación del CV



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, en la gráfica se observa una división dada por una línea de color verde la cual representa el ingreso de flujo de aire y peróxido de hidrógeno pasados 30 minutos. En este primer intervalo de tiempo solo interviene el catalizador asegurando la homogenización completa y en donde se aseguró la activación de este, el porcentaje de degradación alcanzado en este periodo puede ser atribuido a procesos de adsorción, cabe resaltar que es mínimo; de ahí en adelante con el ingreso de las dos corrientes se observa que los porcentajes de degradación aumentan debido a que se inicia el proceso de oxidación. Lo que permite concluir que, aunque en el proceso interviene la adsorción de CV, en gran medida su degradación se da por el proceso de oxidación.

De las tres cargas de fase activa, la de 0,10 mmol/g fue la más activa, sin embargo, utilizarla para la etapa posterior que es la adición del promotor no fue posible debido a que el seguimiento de las reacciones se dificulta por lo rápido que ocurre la degradación del CV, dificultando la toma de muestras y la misma reproducibilidad. Debido a esto, y por facilidad en la medición, se escogió la de 0,21 mmol/g para evaluar el efecto del promotor.

4.1.2 Efecto de la adición del promotor Cerio al catalizador Cu-Mn. La fase activa de un catalizador suele ser sensible a cambios de temperatura u otras variables; en muchos casos se genera la necesidad de un segundo elemento como soportes y/o promotores que la estabilicen o que mejoren aspectos en sus propiedades mecánicas, catalíticas y/o fisicoquímicas¹²⁷. Con el fin de buscar una mejora en las propiedades catalíticas de los catalizadores Cu-Mn se adicionó como promotor Cerio.

Como herramienta para obtener las mejores condiciones de incorporación del promotor: porcentaje y método de incorporación se planteó un diseño de experimentos el cual se encuentra en la sección 2.1. Los porcentajes de degradación a los 60 minutos obtenidos con su respectiva réplica se encuentran en la tabla 14.

.Tabla 14. Resultados Diseño de Experimentos

Método/ % Cerío	Autocombustión	Impregnación agua	Impregnación EDTA
1%	70,25	81,66	87,559
	68,99	75,99	85,66
3%	89,99	88,24	97,26
	88,1	86,18	94,35
5%	97,36	94,51	100
	94,22	92,11	99,18

Fuente: elaboración propia

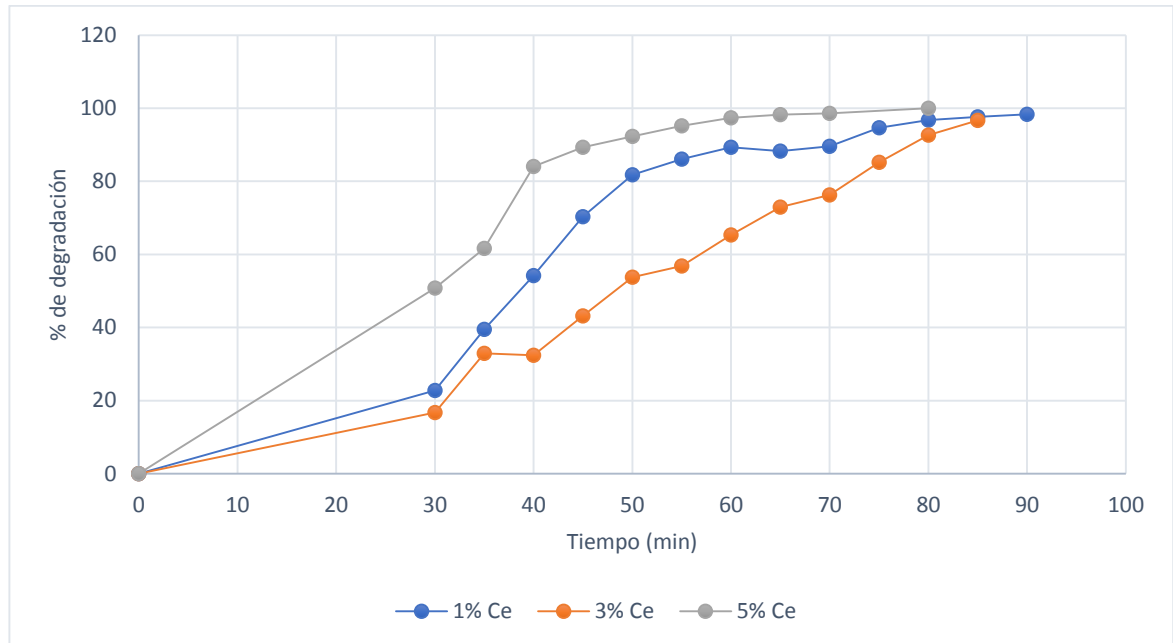
4.1.2.1 Efecto de la variación de la carga de promotor. Al realizar el análisis de varianza del diseño de experimentos (anexo 1) planteado en la sección 4.1.2, se buscó el valor de F crítica en la distribución de Fischer con un α : 0.05 y se encontró que para el porcentaje de Cerio el (factor B) fue de 5.117 y f experimental que fue de 37,08, al compararlos se encontró que el último es mayor por lo que se rechaza la hipótesis, indicando que si existe influencia del porcentaje de Cerio en la degradación de CV.

En las gráficas 5,6 y 7 se presentan las curvas de degradación de cada porcentaje evaluado (1%, 3% y 5 %) por los 3 métodos de incorporación de Cerio usados (directa autocombustión, impregnación con agua y con EDTA), analizando estas, se obtuvo que el catalizador con mayor porcentaje de Cerio (5%) es el que más rápido alcanza la degradación total, independientemente del método de incorporación. Para los porcentajes de 3% y 1% se observa en su comportamiento que tienden a

¹²⁷ GOMEZ, J y CARDA, J. Óp. Cit

traslaparse, esta conducta es evidente en las impregnaciones, lo que significa que en el proceso de síntesis pudo haber pérdidas de compuestos, debido a la naturaleza misma de los procesos en donde se realizan procesos de eliminación excesos¹²⁸, quedando ambos porcentajes (1% y 3%) con el mismo contenido de Cerio, lo cual indica que trabajar a bajos porcentajes de Ce pueden generar errores durante el desarrollo de la metodología.

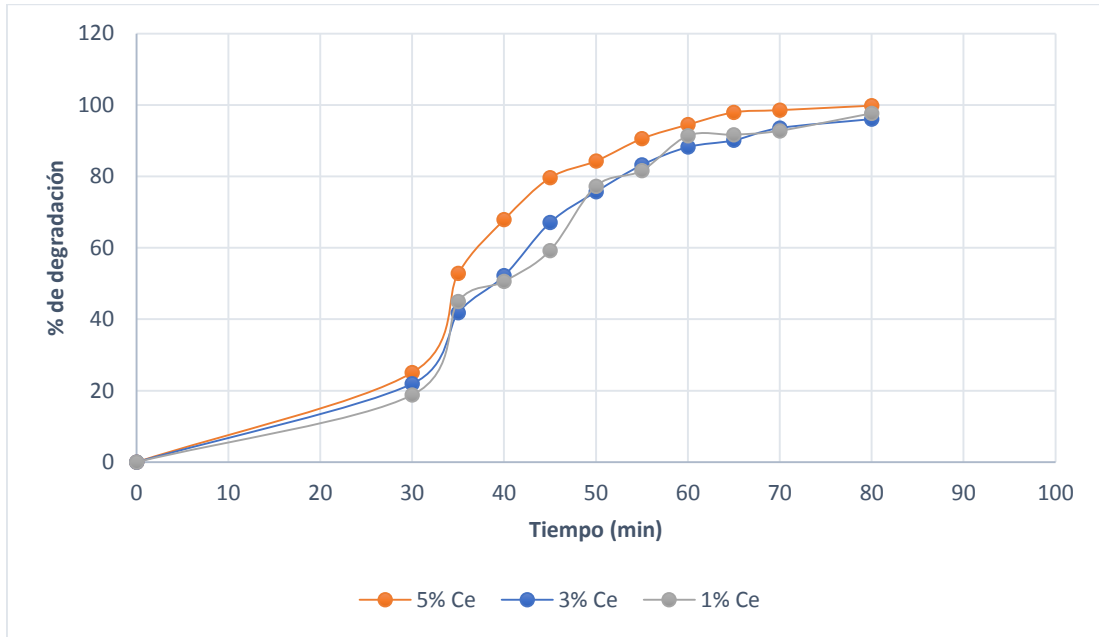
Gráfica 5. Método de Autocombustión



Fuente: elaboración propia

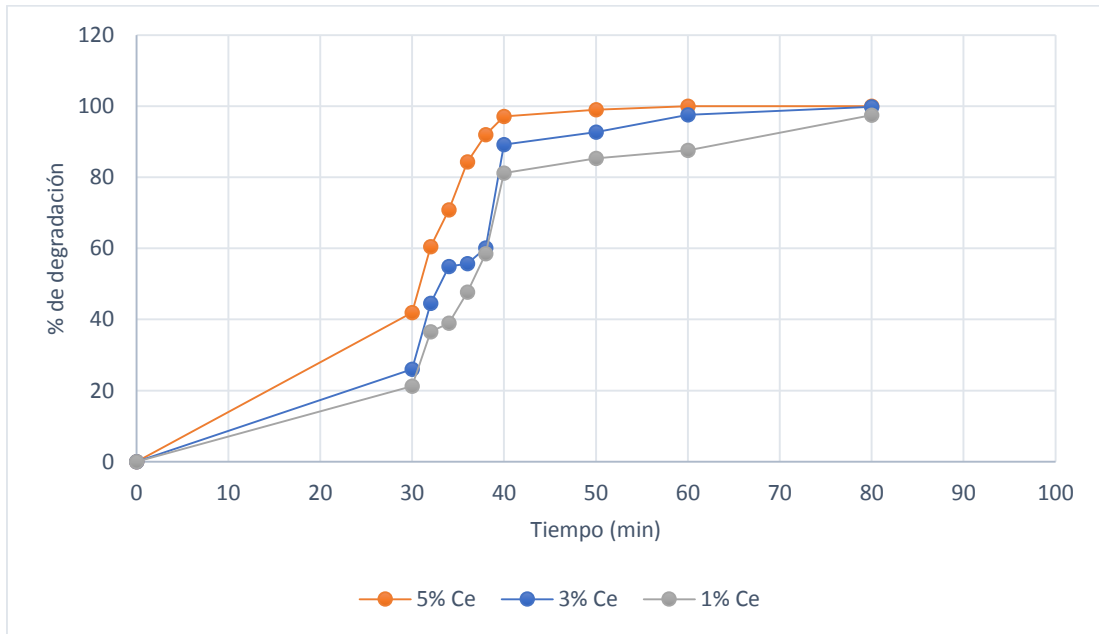
¹²⁸ ARCHILA, Katherin. Óp. Cit.

Gráfica 6. Método de Impregnación con Agua



Fuente: elaboración propia

Gráfica 7. Método Impregnación con EDTA



Fuente: elaboración propia

La actividad catalítica está relacionada con la cantidad el promotor (Ce) que se adicionó al catalizador Cu-Mn; la concentración del Ce es determinante puesto que a mayor contenido de Cerio mayor actividad catalítica¹²⁹ disminuyendo los tiempos de reacción; este mismo comportamiento sufrió la reacción de hidro desulfuración de tiofeno utilizando heteropolioxomolibdatos de Níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina previamente modificada con Cerio¹³⁰. Cabe resaltar que al ser agregado el Cerio como promotor se debe incorporar a pequeñas cantidades, que no supere el 5% Ce¹³¹, puesto que a altas concentraciones de promotor se disminuye el área superficial del catalizador, y por ende se reduce su actividad catalítica¹³²; por este motivo no se realizaron experimentos con porcentajes mayores.

Los resultados obtenidos permiten decir que, si hay un efecto positivo del Cerio en la actividad catalítica del catalizador Cu-Mn, lo cual ha sido corroborado en otros trabajos donde la inclusión de esta tierra rara como promotor al catalizador modifica sus características fisicoquímicas, mejorando las propiedades catalíticas: actividad, selectividad, estabilidad y vida útil¹³³. Este efecto se debe a que el Cerio mejora las propiedades de intercambio de oxígeno en la red cristalina del sólido¹³⁴ gracias a que su estructura fluorita permite una fácil difusión de oxígeno¹³⁵ haciendo que posea la capacidad de funcionar como un buffer de almacenamiento de O₂ ligado a la facilidad para transitar de Ce⁺⁴ a Ce⁺³,¹³⁶. El Cerio dona oxígeno a la fase activa (Cu-Mn) logrando que se produzcan más radicales hidroxilos, lo cual aumenta la actividad catalítica. Además de las propiedades anteriormente nombradas existe abundancia de Cerio en la tierra, lo que hace que sea una gran alternativa de bajo costo¹³⁷ para utilizar como promotor.

¹²⁹ HERNANDEZ, Andrés, PUELLO, Esneyder y DIAZ, Carlos. Óp. Cit.

¹³⁰ *Ibíd.*

¹³¹ ARCHILA, Katherin. Óp. Cit

¹³² LUGO, F, SILVA, R, VAZQUEZ, A, GARCIA, R, NAVARRETE, J, CASTILLO, A, MELO, J, TERRES, E, y RIVERA, J. Óp. Cit

¹³³ HERNANDEZ, Andrés, PUELLO, Esneyder y DIAZ, Carlos. Óp. Cit

¹³⁴ PERDOMO, Camilo, PÉREZ, Alejandro, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium. En: ELSEVIER. No 338, (2016); p. 42– 48

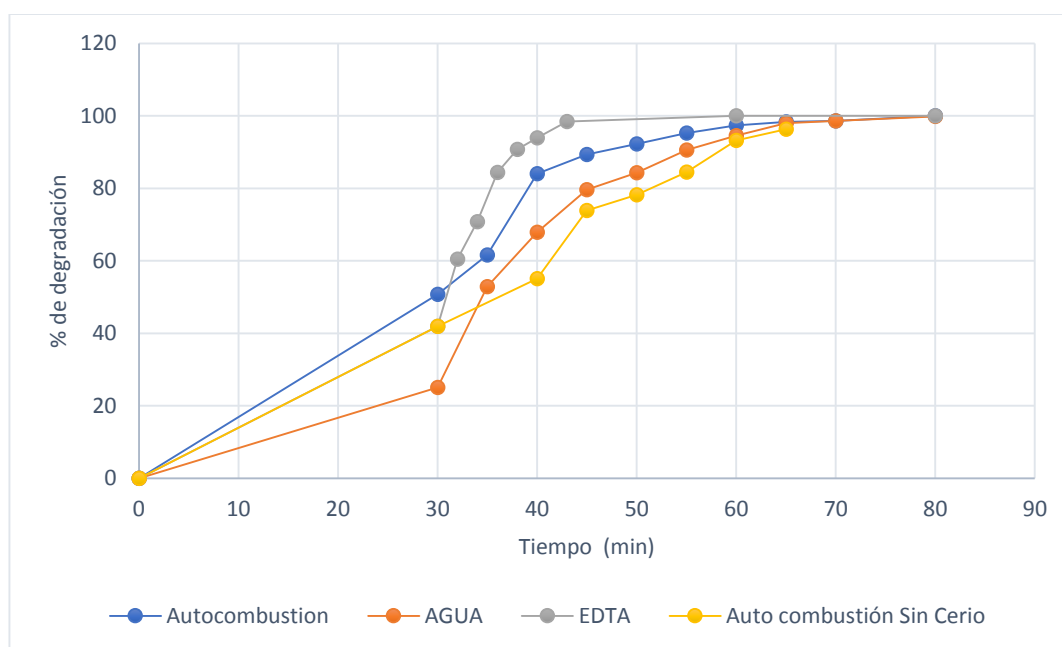
¹³⁵ AGNIHOTRI, Ruchika y Oommen, Charlie. Cerium oxide based active catalyst for hydroxylammonium nitrate (HAN) fueled monopropellant thrusters. En: Royals Society of Chemistry. No 8, (2018); p. 22293-22302

¹³⁶ GOMEZ, A, GONZALEZ, F, ARENAS, J, y DIAZ, G. Propiedades texturales, redox y superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂. En: Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.; 5 No 3 (2006); p. 253– 261

¹³⁷ AGNIHOTRI, Ruchika y Oommen, Charlie. Óp. Cit.

4.1.2.2 Efecto del método de incorporación del promotor. Después de seleccionado el porcentaje de Cerio que proporciona los mejores resultados de actividad catalítica en la sección 4.1.2.1, se analizó cómo el método de incorporación de la tierra rara afecta el tiempo de degradación de cristal de violeta. Mediante los resultados del análisis de varianza (anexo 1), se comprobó que el método de incorporación (factor a) si tiene un efecto en el tiempo de degradación (variable respuesta), ya que el valor de F experimental (129,37) fue mayor al encontrado en la distribución de Fisher (5,117), además de que es el factor con mayor influencia en la variable respuesta debido a que posee un valor de F experimental mucho mayor que el factor b y la interacción de los dos factores.

Gráfica 8. Método de Incorporación de 5% Ce/Cu-Mn



Fuente: elaboración propia

La selección del método de incorporación del promotor es una labor fundamental debido a que posee influencia en las propiedades de los sólidos obtenidos, convirtiéndose en una herramienta para mejorar la actividad catalítica. En la gráfica 8 se presentan 4 curvas de degradación, de las cuales tres corresponden al catalizador Cu-Mn con 5% de Cerio adicionado por cada uno de los métodos estudiados (autocombustión directa, impregnación con agua y con EDTA) y una cuarta haciendo referencia al óxido mixto Cu-Mn sin Cerio, sintetizado por autocombustión; según el comportamiento presentado por cada catalizador estudiado, es posible llegar a la conclusión de que el método que proporcionó el menor tiempo de degradación de CV (40 minutos) fue la impregnación con EDTA; además, se puede observar que el catalizador sin Cerio se demoró un poco más en la degradación que los que tienen Cerio en su estructura.

La impregnación con agua es el método que se utiliza a menudo para la incorporación de promotores, pero la desventaja es que los sitios activos tienden a agregarse durante la evaporación de las soluciones impregnadas, lo que limita el contenido de carga de la fase activa provocando una baja actividad catalítica comparada con otras metodologías.¹³⁸ Esto pudo observarse en los datos obtenidos y en la gráfica 8; por el contrario, la impregnación con EDTA presentó los mejores resultados debido a que según el análisis de XDR, el contenido de Cerio en la superficie del catalizador es mucho mayor en la impregnación con EDTA que en las otras dos metodologías, lo que permitió tener mayor cantidad de Cerio disponible en la superficie para ayudar con los procesos de transporte de oxígeno, lo cual mejora la actividad catalítica. Además, este resultado también se puede atribuir a la capacidad del complejo EDTA de eliminar sitios de nucleación permitiendo una mejor distribución de la fase activa¹³⁹. La impregnación con EDTA de un promotor, genera un efecto adicional descrito anteriormente que las otras dos metodologías no poseen y se debe a las propiedades del quelato; además se puede concluir que el método de incorporación fue un factor fundamental para alcanzar bajos tiempos de degradación.

4.2 SELECTIVIDAD

Otro de los parámetros importantes en la degradación de los colorantes es la verificación de la selectividad, puesto que lo que se busca con este parámetro es evitar la formación de compuestos intermediarios que se pueden generar por la oxidación incompleta del compuesto cristal violeta. Igualmente, antes se señaló que las aguas residuales generadas en diversas industrias que utilizan colorantes en sus procesos contienen compuestos orgánicos que son tóxicos y de baja biodegradabilidad¹⁴⁰. Por lo tanto, es necesario verificar el efecto del catalizador sobre estos parámetros para la correcta disposición de los efluentes y evitar masivas contaminaciones del recurso hídrico.

4.2.1 Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC). El carbono orgánico total (TOC) es una técnica que informará la suma de todo el carbono orgánico presente en los compuestos que constituyen la muestra. Las razones para la medición de TOC se utilizarán como un parámetro establecido para determinar la eliminación o la remoción de contaminantes en aguas residuales.¹⁴¹

¹³⁸ GOMEZ, J y CARDA, J. Óp. Cit

¹³⁹ PÉREZ, Alejandro, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia.

¹⁴⁰ TORRES, Guillermo. Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros. Tesis doctoral. Las palmas de gran canaria. Universidad de las Palmas de Gran Canaria. 2014

¹⁴¹HACH. Importancia de la medición de carbono orgánico total. En: Análisis para agua potable.

Imagen 21. Analizador Modelo TOC-L CPH147

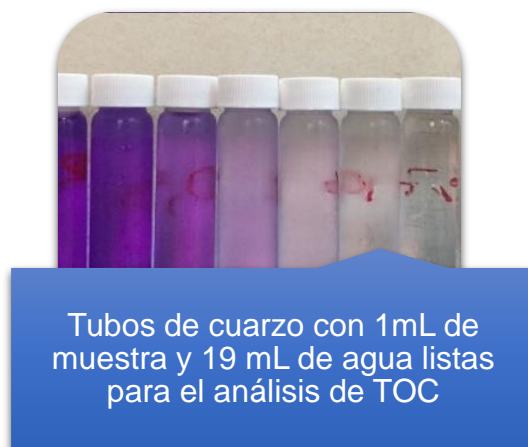


Fuente: elaboración propia

Para realizar el análisis de TOC, se utilizó Analizador Modelo TOC-L CPH147 (Imagen 22). Se analizó el carbono total (TC) de la muestra resultante de la reacción, inyectada con un caudal de aire de 150 mL min^{-1} (con una pureza del 99.99%), en un horno de combustión a 720°C , sobre un catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, produciendo la combustión de los compuestos carbonosos contenidos en la muestra. El CO_2 generado en este proceso se determina con un detector de infrarrojo. Por otra parte, el carbono inorgánico (IC), se halla mediante la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de ácido fosfórico al 20% en volumen, desprendiendo CO_2 correspondiente a las sales inorgánicas presentes en la muestra, que suelen corresponder a carbonatos y bicarbonatos. Por último, para cuantificar el carbón orgánico total (TOC) se realiza por medida indirecta a partir de la sustracción de los valores de TC e IC ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$).

Para la evaluación de esta técnica se realizaron tomas de 1 mL de muestra de la reacción catalítica en los tiempos establecidos según el tipo de catalizador como se muestra en la sección 4; seguido de esto, se procedió a agregarlas en tubos de cuarzo lavados previamente con etanol, agua y agua acidulada para evitar contaminaciones y malas lecturas en el equipo. Posteriormente, se diluyó la muestra con 19 mL de agua como se muestra en la imagen 23 y se llevó al equipo.

Imagen 22. Preparación de muestras TOC



Fuente: elaboración propia

En la tabla 15, se resumen los resultados de la remoción del CV y la selectividad hacia CO_2 medida como porcentaje (%) de TOC de los sólidos después de 1 hora de reacción. El contenido de Ce en el sólido afecta tanto la actividad catalítica como la selectividad del proceso.

Tabla 15. Selectividad de los sólidos mediante la técnica de TOC

Método de síntesis	Sólido	TOC
Autocombustión	Cu-Mn 0,10 mmol/g	62
	Cu-Mn 0,21 mmol/g	51
	Cu-Mn 0,42 mmol/g	41
	1% Ce/ Cu-Mn	50
	3% Ce/ Cu-Mn	63
	5% Ce/ Cu-Mn	62
Impregnación	1% Ce/ Cu-Mn	52
	3% Ce/ Cu-Mn	58
	5% Ce/ Cu-Mn	61
EDTA	1% Ce/ Cu-Mn	60
	3% Ce/ Cu-Mn	63
	5% Ce/ Cu-Mn	69

Fuente: elaboración propia

Con respecto a la fase activa se observa que el catalizador más activo (0,10 mmol/g) es el que presenta un mejor porcentaje de TOC, y sucede lo mismo en el proceso de incorporación del promotor: a medida que tiene mayor cantidad de Cerio mejor es el porcentaje de TOC, esto es consecuencia de los rompimientos que sufrió la

molécula del colorante cristal violeta por la generación de radicales hidroxilo, y los beneficios que aporta el Cerio como promotor y la impregnación con EDTA como método de incorporación. No obstante, con el resultado obtenido de TOC, se observa que no se logra una mineralización total hacia CO₂ y H₂O lográndose un 60% en la mayoría de los sólidos, lo que significó que podría generarse una mineralización parcial del contaminante obteniendo CO₂ y algunos subproductos

Para verificar estos resultados de TOC, se utilizó la técnica de cromatografía de gases/masas (GS-MS), con el objetivo de tener un seguimiento detallado de la generación de subproductos en la degradación de cristal violeta.

4.2.2 Cromatografía de gases/ masas. Es una técnica que, por su simplicidad, sensibilidad y efectividad para separar los componentes de las mezclas, la convierte en una de las herramientas más importantes en química.¹⁴² La cromatografía de gases y masas es ampliamente usada en la separación, identificación y cuantificación de mezclas. La separación de dichas sustancias depende de la diferente distribución de las sustancias en el sistema. Cuando ya se tienen separadas las sustancias, estas son fragmentadas y analizadas según un patrón, el cuál puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas (NIST14) para su identificación, según los picos obtenidos,¹⁴³ consiguiendo que compuestos componen la muestra problema.

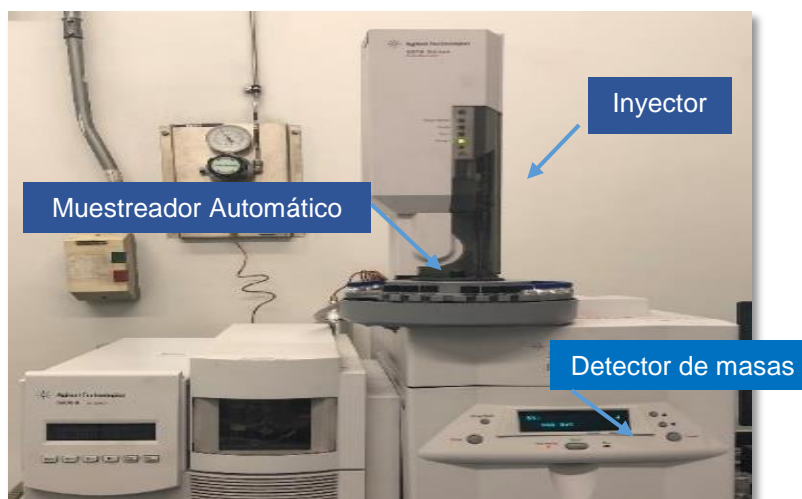
Con el objetivo de tener un seguimiento más preciso en la selectividad y formación de subproductos en el transcurso de la reacción se empleó la cromatografía de gases/ masas (CG-MS) con el equipo AGILENT 5975B VL MSD (Imagen 23). El análisis de los productos permite concluir que los catalizadores sintetizados en este trabajo presentan una única vía de reacción “la producción de radicales hidroxilos”, que son generados cuando el cobre y manganeso se oxidan al entrar en contacto con el peróxido de hidrógeno. De esta manera se producen los radicales hidroxilos¹⁴⁴, los cuáles son los que inician el proceso de CWPO.

¹⁴² Universidad de Sonora. Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas GC/MS. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21937/capitulo5.pdf>)

¹⁴³ Universidad Veracruzana. Unidad de servicios de apoyo en resolución analítica. Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC/MS). [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.uv.mx/sara/facilidades/gcms/>)

¹⁴⁴ REHMAN Daiza. SAYED Murtaza. KHAN Javed. Removal of crystal violet dye from aqueous solution by gamma irradiation. En: Journal of the Chilean Chemical Society. Vol. 62 No 1.p 1-3

Imagen 23. AGILENT 5975B VL MSD



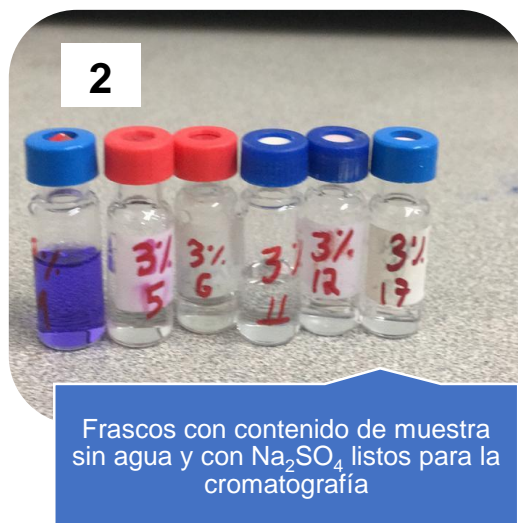
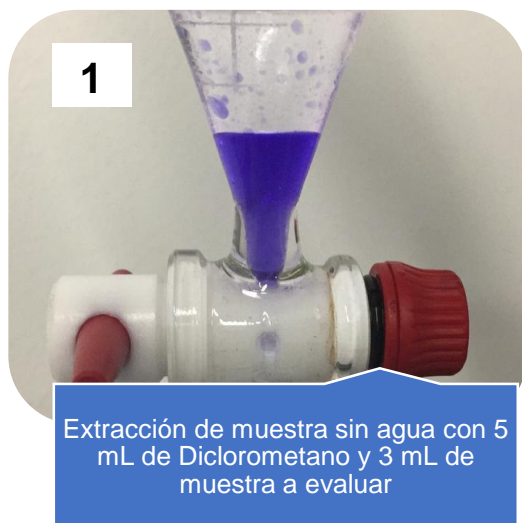
Fuente: elaboración propia

Por otro lado, los otros metales presentes en el catalizador (Mg y Al), cumplen cada uno una función específica. El Al se encarga del anclaje de la molécula por los ariles sobre el catalizador y el Mg es el responsable de la basicidad del catalizador y de la solución, ya que a pH ácido este tipo de procesos no es muy eficiente¹⁴⁵.

Para realizar la técnica de cromatografía de gases-masas, se tomaron muestras de 3 mL de la reacción catalítica cada cierto tiempo, con el fin de poder conocer que compuestos intermedios se formaban y desaparecían en la reacción de degradación del colorante. Para evaluar las muestras por el equipo AGILENT 5975B VL MSD, es necesario eliminar la mayor cantidad posible de fase acuosa en las muestras, y esta eliminación se realizó por medio de una extracción, en donde se utilizó 5 mL de diclorometano como solvente y 3 mL de muestra a analizar, los cuáles se añadieron a un embudo de decantación donde se agito enérgicamente la mezcla y se dejaron reposar durante 10 min, este tiempo es con el fin de separar el mayor contenido de fase acuosa de la muestra y evitar que se deteriore el equipo. Posteriormente se añadió la muestra sin agua a recipientes de 3 mL originarios de la máquina y para asegurar que la muestra no contiene agua se le agregó 0.001g de sulfato de sodio, el cual remueve todas las trazas de humedad.

¹⁴⁵ Sun J., Yang J., Li S., Xu X., Basicity-FAME yield correlations in metal cation modified Mg AL mixed oxides for biodiesel synthesis, Catalysis Communications, 2014, 52, p. 1-4

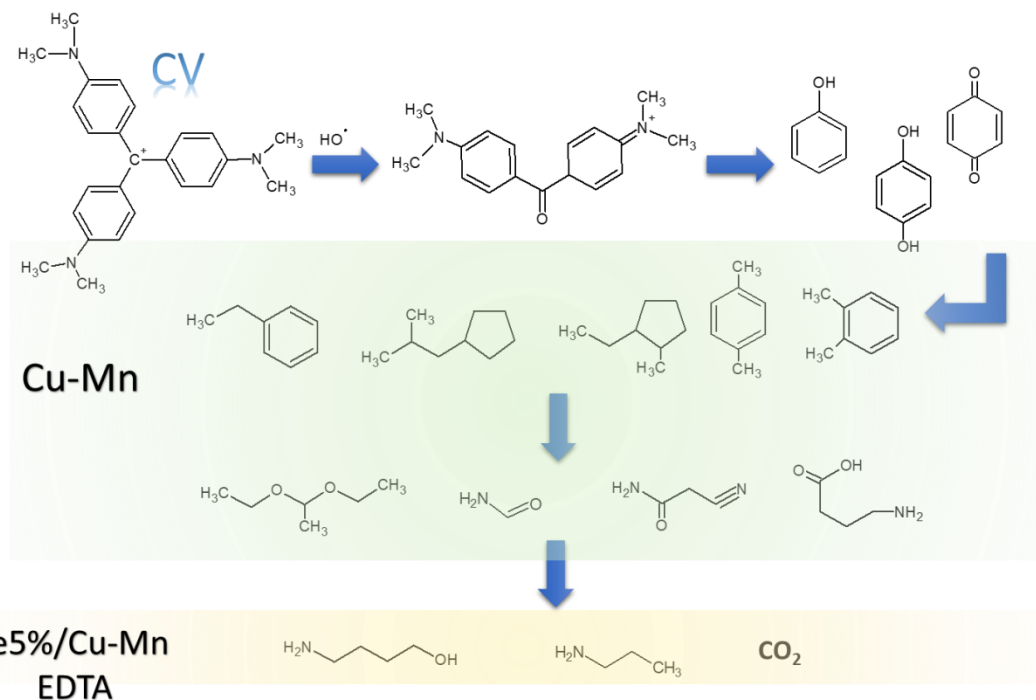
Imagen 24. Preparación de muestras para CSG



Fuente: elaboración propia

A modo representativo y para resaltar el mejor catalizador obtenido en este trabajo, 5% Ce/Cu-Mn EDTA. En la imagen 25 se compara con el sólido sin presencia de Cerio y se detalla el seguimiento de los subproductos obtenidos en cada tiempo de reacción utilizando la cromatografía de gases acoplada a masas como herramienta de identificación.

Imagen 25. Productos intermedios en la degradación de CV

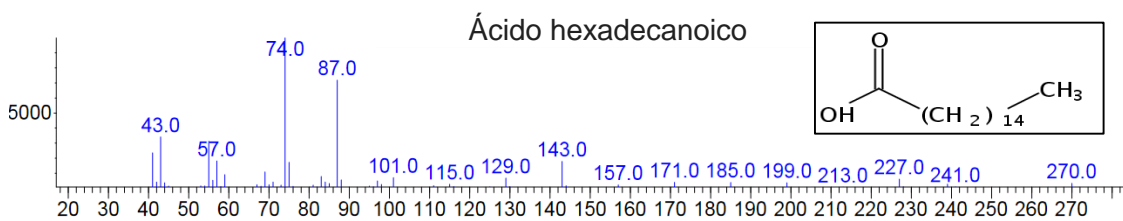
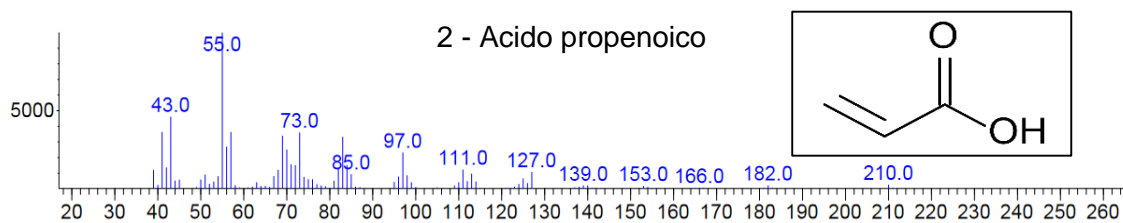
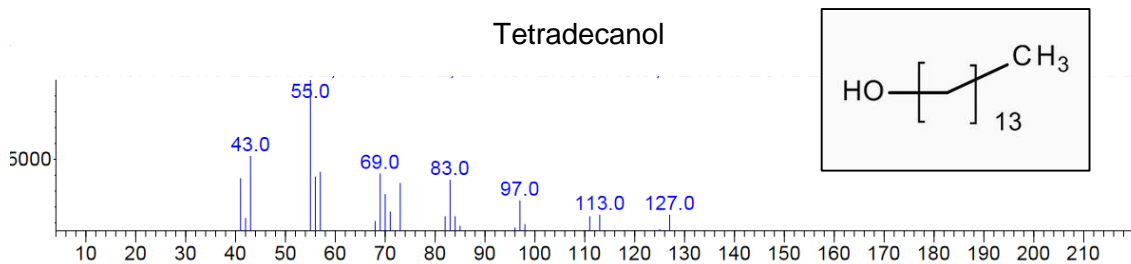
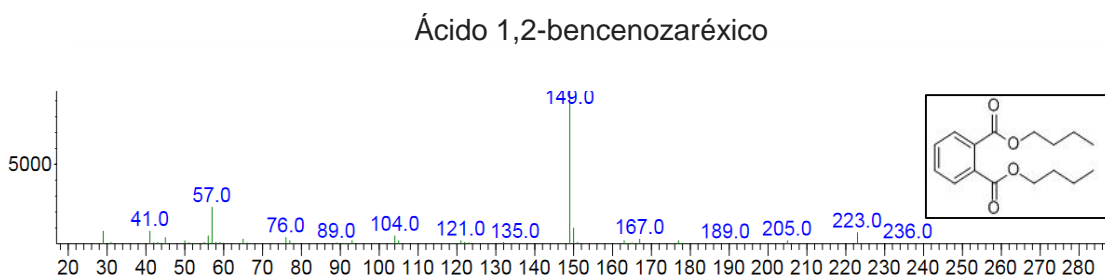
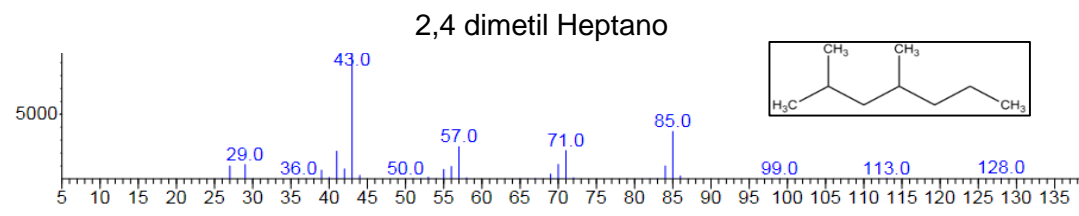


Fuente: elaboración propia.

Como se muestra en la Imagen 25, el uso de catalizadores con fase activa de Cu y Mn en la reacción de CWPO se lleva a cabo por un mecanismo típico de oxidación, donde desde los primeros minutos de reacción ya hay aparición de subproductos.

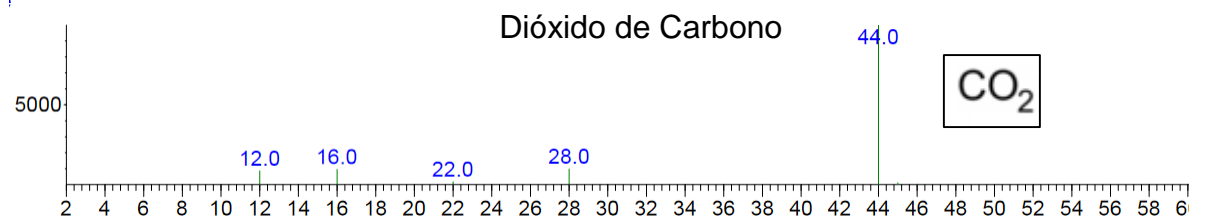
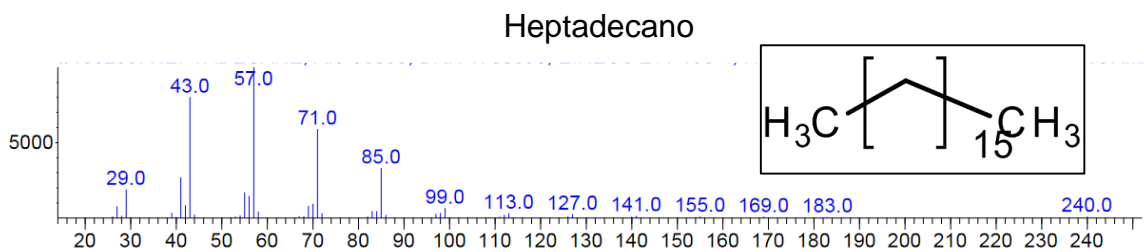
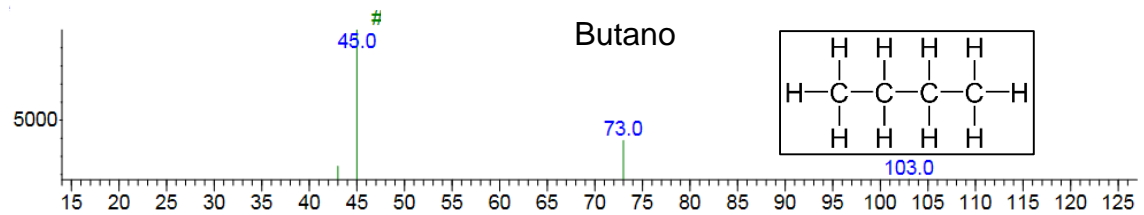
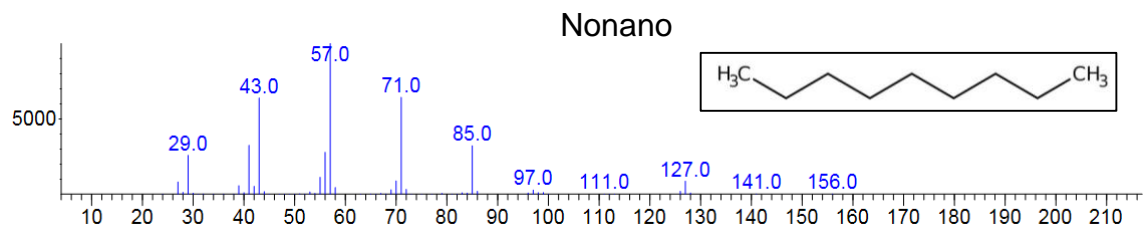
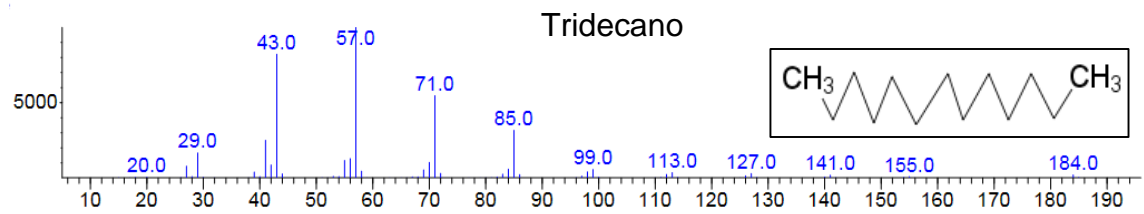
A continuación, se presentan las cromatografías obtenidas para los catalizadores de 0,21 mmol/g de Cu-Mn y Para 5% Ce/Cu-Mn

Imagen 26. Resultados cromatografía (0,21 mmol/g Cu-Mn).



Fuente: elaboración propia

Imagen 27. Resultados cromatografía (5% Ce/Cu-Mn)



Fuente: elaboración propia

El sólido 5% Ce/Cu-Mn EDTA, presenta coincidencias en los subproductos con el Cu-Mn en la oxidación del cristal violeta como los xilenos y el etilbenceno, pero a partir de la media hora, se empiezan a diferenciar los productos en función del catalizador empleado, para el caso del sólido con presencia de Cerio se observan subproductos de cadenas más cortas y la aparición de CO₂ indicando una mineralización más completa. El sólido Cu-Mn genera productos con mayores pesos moleculares, posiblemente, porque la velocidad de reacción en este sólido es más baja y pueden llevarse a cabo procesos de re-arreglos durante la reacción, velocidad que se detallará más adelante en el quinto capítulo.

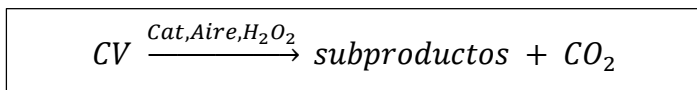
5. PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN Y ANALISIS COMPARATIVO DE CATALIZADOR Cu-Mn y Ce/Cu-Mn

Después de haber seleccionado las condiciones favorables para la incorporación de Cerio (5% de Cerio y método de impregnación con EDTA) que presentaron los mejores rendimientos en la actividad catalítica y selectividad en el proceso de degradación de CV, logrando bajos tiempos y la presencia de CO₂ al final de la reacción; se procedió a obtener los parámetros cinéticos (orden de reacción y constante de velocidad); adicionalmente, se realiza un análisis comparativo donde se resalta el efecto del Cerio en el catalizador Cu-Mn en el aumento de la actividad catalítica y selectividad, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización, en la reacción de degradación de CV y los parámetros cinéticos.

5.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN

Se planteó una reacción (ecuación 10) que describe la degradación real obtenida del colorante, en donde el colorante contaminante en fase acuosa reacciona con un flujo constante de peróxido de hidrógeno y aire, en presencia de un catalizador, todos estos agregados, actúan como oxidantes en el proceso de óxido-reducción y se obtienen como productos, subproductos de cadenas cortas, agua y dióxido de carbono.

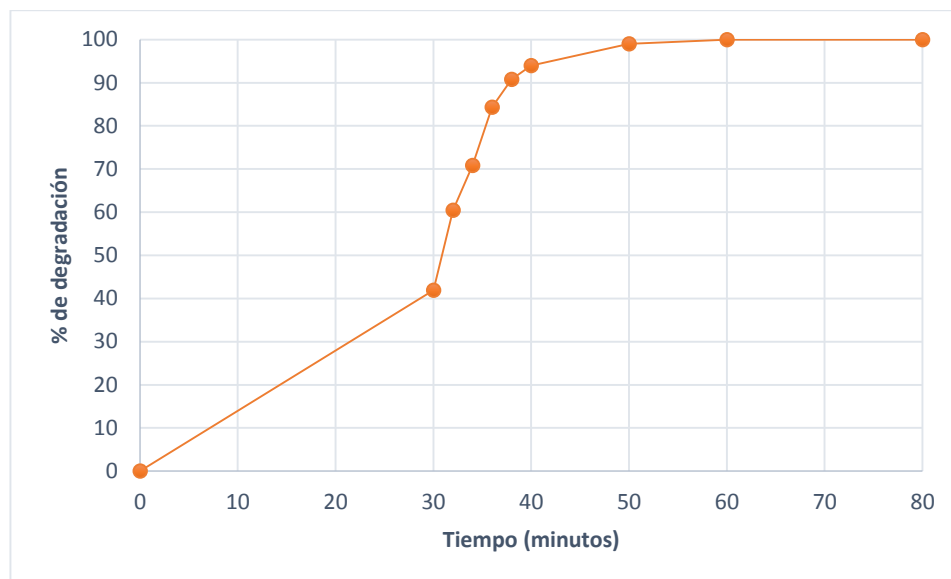
Ecuación 9. Reacción de Degradación de CV



Fuente: RIAÑO, Paula. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrogeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Fundación Universidad de América. (2018)

Se realizó el seguimiento de la concentración de reactivos y productos dentro de la reacción de degradación del colorante, en presencia de un flujo constante de aire y peróxido de hidrógeno; para esto, se emplea el método visual de espectrofotometría UV-Vis, con el objetivo de visualizar la disminución del color en un tiempo determinado por medio de la absorbancia. El seguimiento a la reacción se ejecutó cada 2 minutos por aproximadamente 60 minutos, intervalo de tiempo que se seleccionó, debido a la rapidez de la reacción al momento de la degradación y por comodidad para la toma de muestras y lograr observar un cambio medible en la actividad catalítica. La variación de la absorbancia con respecto al tiempo se encuentra en la gráfica 9.

Gráfica 9. Porcentaje de Degradación con EDTA



Fuente: elaboración propia

5.1.1 Orden de reacción. Para establecer el orden de la reacción es preciso obtener una ecuación de velocidad lineal con coeficientes de correlación cercanos o iguales a 1, esto con el fin de verificar la técnica de medición. Además, es necesario observar el cambio de la concentración con respecto al tiempo, indicando qué tan rápido o lento ocurre la reacción de degradación y el orden de reacción suministra este resultado.

Según literatura y el trabajo guía¹⁴⁶, para la degradación del cristal violeta se obtiene un orden uno en la ecuación de velocidad, sin embargo, se corrobora en este trabajo. Para esto, se utiliza la ecuación 10.

Ecuación 10. Ecuación de velocidad CV

$$r_{CV} = -kC_{CV}^n$$

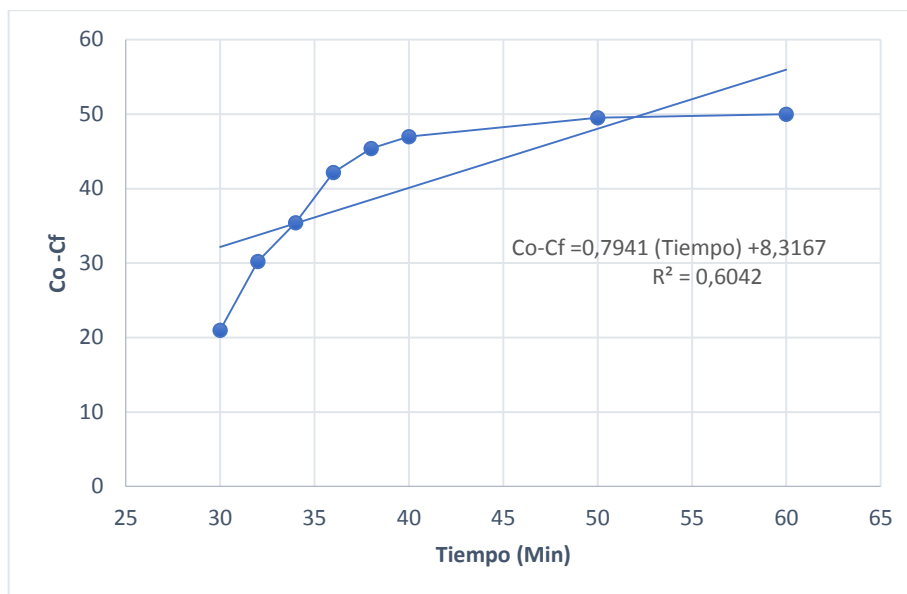
Fuente: elaboración propia

Para obtener el orden de reacción se plantea una de orden cero, utilizando la ecuación 11, donde se evaluó la concentración a lo largo del tiempo, observadas en la gráfica 10, en la cual se muestra que no cumplen con el objetivo de ser lineales,

¹⁴⁶ RIAÑO, Paula. Óp. Cit

corroborándolo el coeficiente de correlación obteniendo como resultado 0.604, un valor alejado de 1. Por lo tanto, se concluye que la cinética no es de orden cero.

Gráfica 10. Orden cero catalizador 5%Ce/Mn-Cu EDTA



Fuente: elaboración propia

Ecuación 11. Orden cero

$$r_{CV} = -kC_{CV}^n$$

Fuente: elaboración propia

Con el resultado anterior, se planteó nuevamente la velocidad de reacción para examinar si es de orden 1, con la ecuación 12, graficando el logaritmo natural de la concentración con respecto al tiempo. Se consigue un resultado donde el logaritmo natural de la concentración disminuye de modo lineal con respecto al tiempo y los puntos experimentales se ajustan a la recta. Con un valor del coeficiente de correlación de 0.9905 cercano a 1. Validando que la reacción es de primer orden (gráfica 11).¹⁴⁷

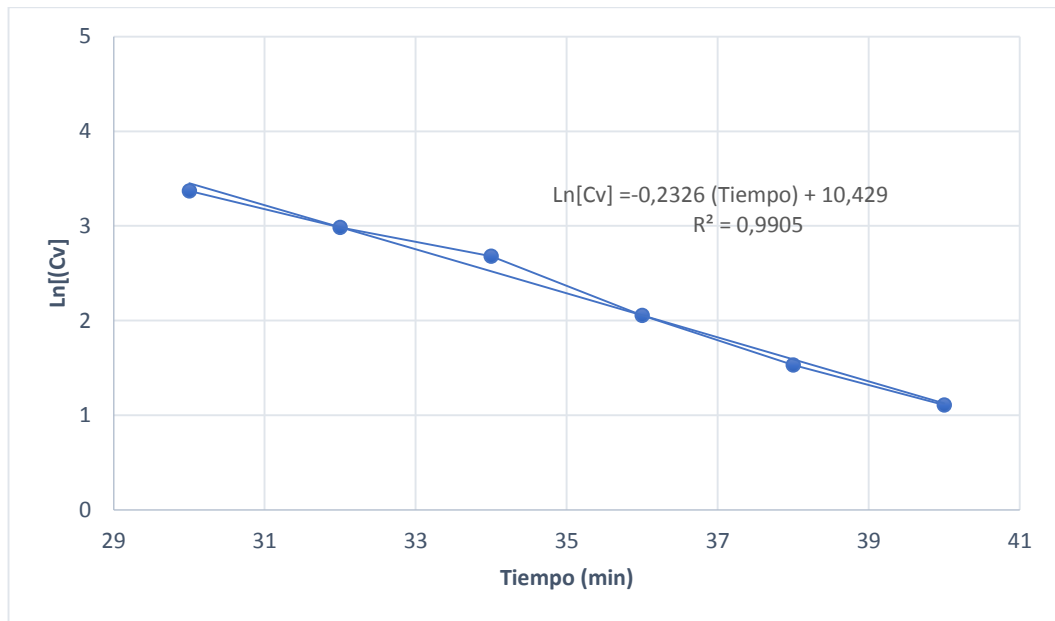
¹⁴⁷ BENJELLOUN, Y, LAHRICHI, A, BOUMCHITA, S, IDRISSE, M, MIYAH, Y, ANIS, Kh, NEVOV, V y ZERROUQ, F. Óp. Cit

Ecuación 12. Orden uno

$$\ln \left(\frac{C_{CV0}}{C_{CV}} \right) = kt$$

Fuente: Fogler, H.S., Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas Tercera Edición ed. 2001

Gráfica 11. Orden Uno Catalizador 5%Ce/Mn-Cu EDTA



Fuente: elaboración propia

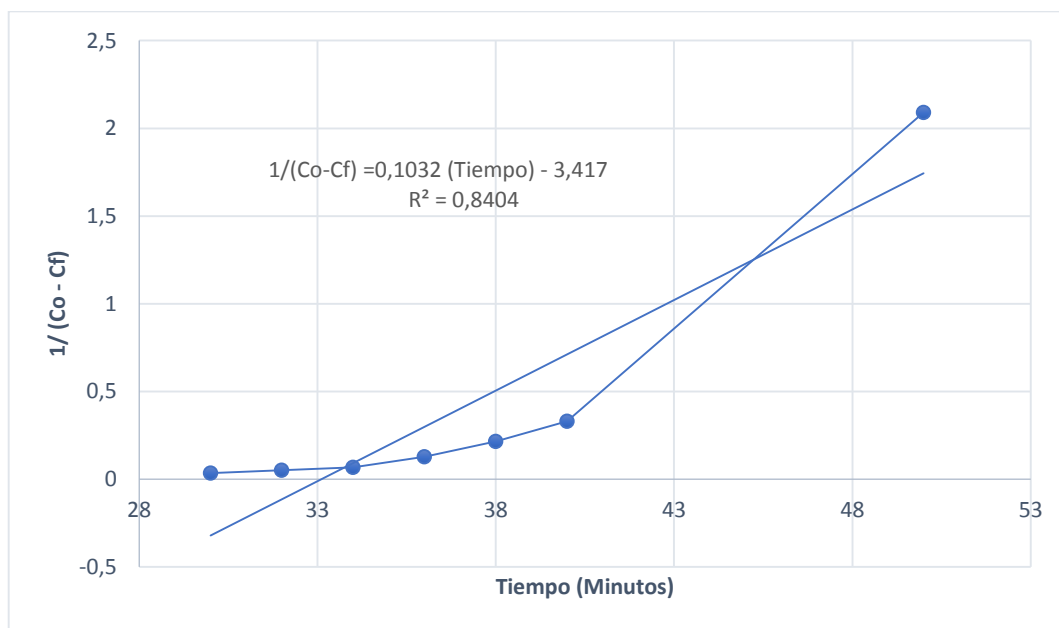
Sin embargo, se realizó la ecuación de velocidad para el segundo orden con el propósito de comprobar si el ajuste de este orden es mejor, utilizando la ecuación 13, lo cual confirmó que la reacción presenta orden uno, puesto que con orden dos se obtuvieron datos de correlación bajos de 0,8404, y $1/C$ no es lineal con respecto al tiempo (gráfica 12).

Ecuación 13. Orden dos

$$\frac{1}{C_{CV}} = \frac{1}{C_{CV0}} + kt$$

Fuente: Fogler, H.S.,
Elementos De Ingeniería de las
Reacciones Químicas Tercera
Edición ed. 2001

Gráfica 12. Orden Dos Catalizador 5%Ce/Mn-Cu EDTA



Fuente: elaboración propia

Adicionalmente, en diferentes trabajos donde se utilizaron otros métodos de degradación del cristal violeta como: micelas¹⁴⁸, reacción tipo Fenton con catalizador de Fe/Arcilla y H₂O₂¹⁴⁹, degradación en medio hidróxido de sodio¹⁵⁰, entre otros, se observó igualmente que el orden predominante para la degradación

¹⁴⁸ BEGUM, Ferdousi, YOUSUF, MD, MOLLAH, A, MUHIBUR, M y ABU BIN, MD.

Kinetics of the alkaline hydrolysis of crystal violet in micelles, reverse micelles and microemulsions of cetyltrimethylammonium bromide. En: Journal of Bangladesh Chemical Society. . Vol.; 24 No 2, (2011); p. 173– 184

¹⁴⁹ IDRISSI, M, MIYHA, Y, BENJELLOUN, Y CHAOUCH, M. Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂. En: Journal of Materials and Environmental Science. Vol.; 7 No 1, (2016); p. 50– 58

¹⁵⁰ LATONA, Félix. Óp. Cit.

de este colorante es de orden uno, corroborando que el resultado obtenido con el catalizador 5% Ce/Cu-Mn por la técnica de CWPO fue adecuado.

5.1.2 Constante de Velocidad. Con los datos obtenidos anteriormente, se estableció que la constante de velocidad es la pendiente la ecuación de la recta del primer orden, la cuál es la que presenta un mayor valor de coeficiente de correlación. Con un valor de la constante de velocidad de $0,2326 \text{ m}^{-1}$.

Ecuación 14. Ecuación de velocidad obtenida

$$r_{CV} = 0,2326 \text{ m}^{-1} C_{CV}^1$$

Fuente: elaboración propia

Con esta ecuación de velocidad se podrá trabajar en un futuro como base de estudio para un escalamiento a nivel industrial, con volúmenes mayores de contaminante, puesto que, con los resultados obtenidos en la culminación de la reacción de degradación de cristal violeta, se lleva a cabo la mineralización de la molécula logrando obtener CO_2 junto con moléculas lineales fáciles de degradar.

5.1.3 Grado de adsorción del catalizador. El uso de isotermas de adsorción es ampliamente utilizado en el campo de remoción de contaminantes, con el fin de medir la capacidad de adsorción del substrato en el absorbente, y conocer la cantidad de adsorbato en la solución después de haber alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción.¹⁵¹

En este caso con esta isoterma de adsorción se buscó describir el comportamiento de adsorción del cristal violeta sobre el catalizador 5% Ce/Cu-Mn EDTA y corroborar que el proceso que se lleva a cabo para la eliminación del contaminante cristal violeta es de tipo oxidativo, por su gran efecto en la remoción de materia orgánica, y que el proceso de adsorción se encuentra en menor proporción, para así, obtener como resultado la degradación completa del contaminante.

Para este caso se utilizó la isoterma de Freundlich (ecuación 15), la cual plantea que la superficie adsorbente es heterogénea y que está constituida por sitios de adsorción específicos. Para poder evaluar el grado de adsorción del catalizador óptimo para la degradación del colorante, se pone en marcha la reacción con una cantidad de catalizador, en agitación constante para tomar muestras cada cierto

¹⁵¹LAZO, José, NAVARRO, Abel, SUN-KOU, María y LLANOS, Bertha. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. En: Revista Sociedad química del Perú. Vol.; 74 No 1 (2010); p. 3– 19

tiempo y diluirlas para posteriormente tomar la absorbancia de estas en un espectrofotómetro UV-Vis y conocer las debidas concentraciones.¹⁵²

Para hallar las isothermas de Freundlich, se tiene la siguiente ecuación 15 y ecuación linealizada de Freundlich.

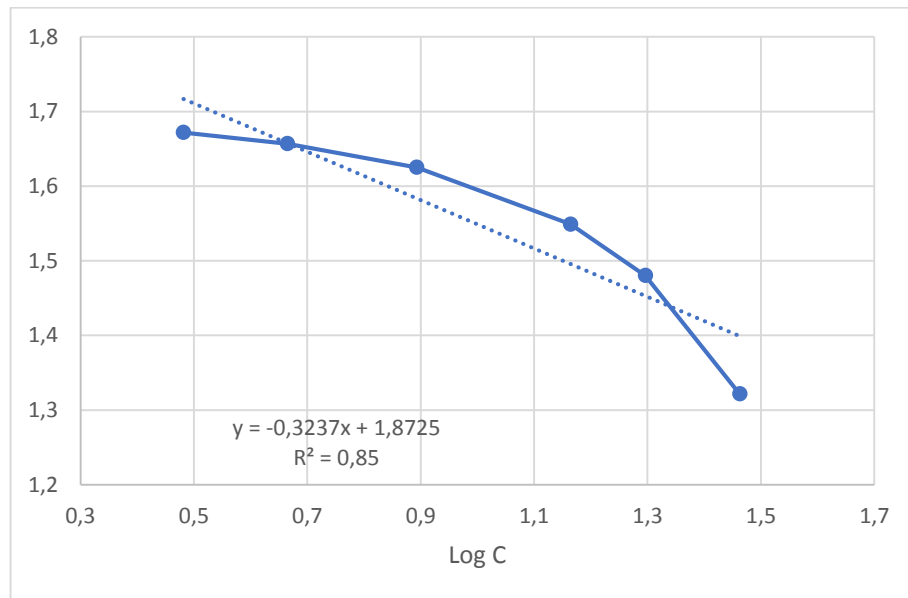
Ecuación 15. Ecuación linealizada de Freundlich

$$\text{Log} (C_{CV0} - C_{CV}) = \text{Log}K + \left(\frac{1}{n}\right) \times \text{Log}C$$

Fuente: Fogler, H.S., Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas Tercera Edición ed. 2001

Donde, K es la constante de Freundlich y $\left(\frac{1}{n}\right)$ es la no linealidad la cual permite establecer el grado de adsorción del catalizador.

Gráfica 13. Isotherma de Freundlich Linealizada



Fuente: elaboración propia

Con respecto a los datos obtenidos, se observa que el coeficiente de correlación es bajo para la isoterma de Freundlich indicando que la tasa de adsorción en reacción de degradación de cristal violeta es deficiente, lo que permite asegurar que la

¹⁵² Ibid.

reacción de mineralización del CV se da por el proceso oxidación realizada con el método de CWPO.

5.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS CATALIZADORES Cu-Mn CON Y SIN CERIO.

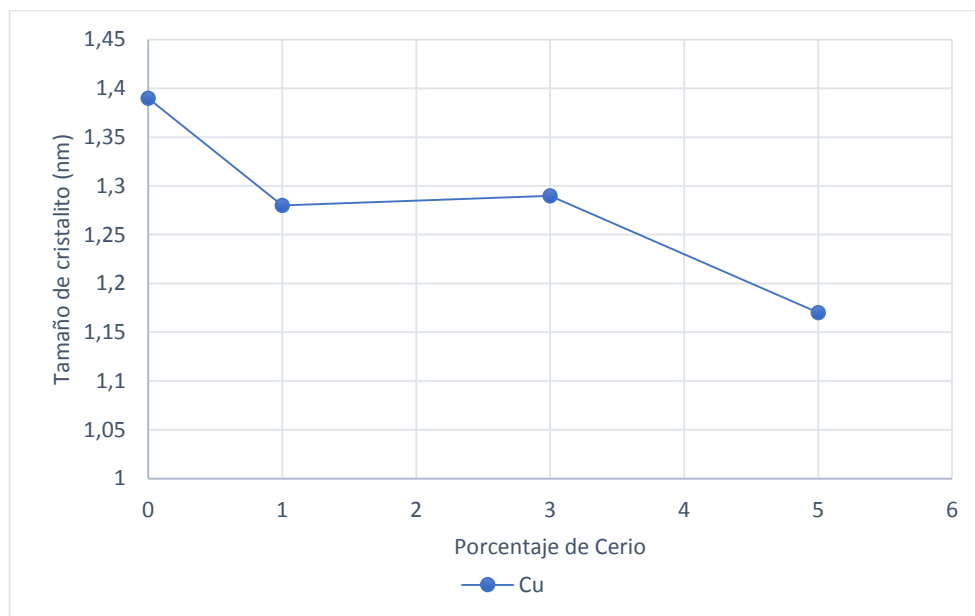
La adición de un promotor se realiza siempre buscando mejorar una o varias propiedades de los catalizadores ya sea para obtener mayores conversiones, menores tiempo de reacción o mayor estabilidad, su efecto puede ser observado en las diferentes técnicas de caracterización de sólidos y en las pruebas catalíticas que se desarrollen. En el capítulo 3 se realizaron análisis de caracterización para los sólidos como SEM, XDR y TPR, adicionalmente en el capítulo 4 se realizó la degradación de CV para medir la actividad catalítica y la selectividad; por último, en la sección 5.1 se encuentra la obtención de los parámetros cinéticos. Por este motivo en esta sección se busca recopilar de manera clara cuáles fueron las diferencias entre los catalizadores con y sin Cerio en cada una de las técnicas ya nombradas.

5.2.1 Propiedades fisicoquímicas. Se buscó establecer con que técnicas de caracterización de sólidos fue posible evidenciar diferencias entre los catalizadores con y sin Cerio. La primera técnica utilizada fue un análisis SEM donde se estableció que la incorporación de Cerio en la estructura no modificaba ni la morfología ni el mapeo de distribución de las especies obtenidos, esto se puede corroborar también en el anexo 2, por lo que esta técnica no permitió correlacionar ninguno efecto de adición del promotor con las propiedades observadas en el análisis.

La siguiente técnica utilizada como herramienta para caracterizar los sólidos fue DRX donde se obtuvo el valor del tamaño del cristalito; en la gran mayoría de los sólidos que contenían Cerio en su estructura se presentó una disminución en el tamaño de partícula tanto para el Cu como para el Mn en comparación de los que no contenían promotor. En la sección 3.2 se presenta que para el catalizador sin Cerio con fase activa de 0,21 mmol/g el tamaño de cristalito fue de 1,39 y 1,41 nm, para Cu y Mn respectivamente, y para el catalizador con un porcentaje de 5% Cerio impregnado con EDTA un valor de 1,17 y 1,24 nm indicando que el Cerio posee una relación directa con el tamaño de cristal¹⁵³ por consecuente, con la dispersión de fase activa, como se puede evidenciar en la gráfica 14.

¹⁵³ KOBAYASHI, Makoto y FLYTZANI, María. Reduction and Sulfidation Kinetics of Cerium Oxide and Cu-Modified Cerium Oxide. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. No 41, (2002); p. 3115– 3123

Gráfica 14. Correlación % de Cerio y tamaño de cristalito

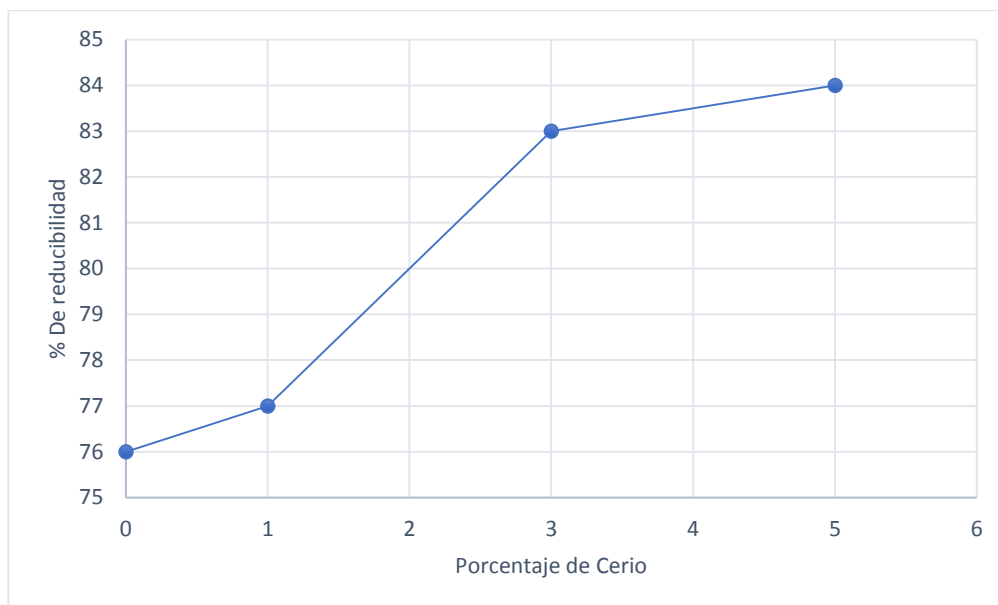


Fuente: elaboración propia

El TPR-H₂ fue la última técnica utilizada para medir las propiedades redox de los catalizadores, en estos análisis fue posible estimar un efecto de la incorporación de Cerio el cual permite un aumento ligero en los procesos de reducibilidad (gráfica 14). En la sección 3.3 se encuentran los porcentajes de reducibilidad, donde se obtuvo para el catalizador sin Cerio un 76 % mientras que con la incorporación del promotor por el método de impregnación con EDTA fue de 86 %. Lo que permite inferir que el Cerio mejora las propiedades redox, debido a su capacidad de mejorar el transporte de oxígeno en la red cristalina de la fase activa¹⁵⁴.

¹⁵⁴ ABDELOUAHAB, Zinab. Catalizadores soportados en carbón activado para la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles. Tesis doctoral. Alicante. Universidad de Alicante. Departamento de química inorgánica. 2015

Gráfica 15. Correlación % de Cerio y % de reducibilidad



Fuente: elaboración propia

5.2.2 Propiedades catalíticas. Un buen catalizador debe reunir ciertas características relacionada con la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad para ser de interés en un proceso químico. En la medición de la actividad catalítica se halló que el catalizador sin Cerio tuvo un tiempo de degradación de 70 minutos, mientras que, al incorporar el promotor, se obtuvo un tiempo de degradación de 40 minutos. La incorporación de Cerio logro reducir en un 42% el tiempo de degradación de CV, permitiendo indicar que el Cerio es un promotor de la actividad catalítica en esta reacción, lo cual se confirma en múltiples investigaciones donde el Cerio ocasiona el mismo efecto en otro tipo de reacciones.¹⁵⁵

No solo basta con que la reacción ocurra de manera rápida, si no también que por medio del catalizador se obtengan los productos deseados; es decir, una alta selectividad. Utilizando catalizadores sin Cerio en la reacción se presentaron al final, moléculas de cadenas largas, cortas, con alcoholes y en algunos casos, aminas, indicando que el CV sufrió rompimientos pero los productos obtenidos no eran los deseados; por el contrario, con los catalizadores con Cerio, se logró la mineralización parcial del CV obteniendo CO₂ junto a subproductos con bajo peso molecular, moléculas pequeñas y lineales, esto evidenció que el Cerio posee una influencia en la selectividad, lo cual también se pudo corroborar en la bibliografía consultada.¹⁵⁶

¹⁵⁵ HERNANDEZ, Andrés, PUELLO, Esneyder y DIAZ, Carlos. Óp. Cit.

¹⁵⁶ PÉREZ, Francisco. Óp. Cit

5.2.3 Parámetros cinéticos. Los parámetros cinéticos obtenidos para el catalizador con Cerio y sin Cerio se muestran en la tabla 17; en cuanto al orden de reacción se observa que las dos degradaciones son de orden 1 indicando que la velocidad de reacción en la degradación del colorante es directamente proporcional a la concentración, lo cual concuerda con la bibliografía consultada¹⁵⁷, indicando que la incorporación de Cerio no afecta este parámetro. Con respecto a la constante de velocidad se observa que aumenta en un 62% la del catalizador 5% Ce/Cu-Mn EDTA en comparación con la del catalizador Cu-Mn, indicando que es mayor la velocidad en esta reacción y que se debe a la adición del promotor.

Tabla 16. Parámetros cinéticos con y sin promotor

Catalizador	Orden de reacción	K (min ⁻¹)	R ²
Cu-Mn	Orden 1	0,0808	0,9906
Ce/Cu-Mn	Orden 1	0,2326	0,9905

Fuente: elaboración propia

Según lo descrito anteriormente, se ratifica que la adición de Cerio al catalizador Cu-Mn produce un efecto positivo para la actividad catalítica y la selectividad del proceso. La tierra rara agregada como promotor (Ce) cumple con las características de un promotor textural, que actúa mediante un efecto físico debido a que inhibe la sinterización de los cristales de la fase activa estando presente entre ellos y evitando el contacto y la coalescencia; además, es una sustancia que se encuentra en menor proporción que la fase activa y no reacciona con esta¹⁵⁸.

¹⁵⁷ IDRISSE, M, MIYHA, Y, BENJELLOUN, Y CHAOUCH, M. Óp. cit

¹⁵⁸ CASTELANOS, Pedro. Medio ambiente. Calidad Ambiental. Universidad de Salamanca

6. CONCLUSIONES

- Se identificó que la carga de fase activa es una variable que influye en la actividad catalítica, el efecto que puede generar es particular para cada tipo de catalizador, encontrando que para el catalizador Cu-Mn (2:1) es un comportamiento inversamente proporcional: a mayor fase activa, menor tiempo de degradación debido a la disminución en los procesos de sinterización. Obteniendo como resultado que de las tres cargas de fase activa evaluadas (0,10 mmol/g, 0,21 mmol/g y 0,42 mmol/g) el mejor tiempo de degradación se obtuvo con la de 0,10 mmol/g, lo cual permite una disminución en los costos del proceso al usar menos reactivos para la síntesis del sólido.
- Las mejores condiciones seleccionadas para la incorporación de Cerio en el catalizador Cu-Mn para la eliminación de cristal violeta fue una cantidad de 5% de Ce por el método de impregnación con EDTA. Con ello se obtuvo un tiempo de degradación de 40 minutos y, al final del proceso, moléculas más lineales, de cadena corta con bajo peso molecular e incluso se logró la mineralización hasta obtener CO₂. Cabe resaltar que el efecto del Cerio al mejorar el transporte de oxígeno en la fase activa, junto al del EDTA que elimina los sitios de nucleación, generan un catalizador adecuado para la degradación de CV por CWPO.
- Se establecieron los parámetros cinéticos del catalizador más efectivo 5% Ce /Cu-Mn EDTA, dando como resultados un orden de reacción uno y una constante de velocidad de 0,2326 min⁻¹. El orden de reacción obtenido indica que la concentración de CV es directamente proporcional a la velocidad de reacción, lo que coincide con el valor consultado en la literatura; por su parte, el valor de la constante de velocidad es alto a comparación con el obtenido en la reacción con el catalizador Cu-Mn, indicando que se obtuvo una velocidad de reacción mayor.
- Cualquier cambio en un catalizador existente, aunque sea mínimo, puede producir una modificación en el comportamiento de la reacción deseada, esto se pudo comprobar al comparar las propiedades catalíticas /físicoquímicas y parámetros cinéticos de los catalizadores Cu-Mn con y sin Cerio, ya que la presencia de Cerio en cualquiera de los porcentajes y métodos de incorporación evaluados representó un aumento en la actividad y selectividad del proceso de degradación de CV; esto se evidenció con las técnicas de caracterización, en la reacción de degradación de CV y la obtención de los parámetros cinéticos.

7. RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos y observando el buen desempeño del catalizador Ce 5%/Cu-Mn EDTA, se considera interesante valorar y desarrollar algunos aspectos a los cuáles no se hizo mención en este trabajo y que serían de gran importancia para constatar la eficiencia del catalizador generado, estos son:

- Al evaluar la carga de la fase activa se encontró que a menor cantidad de fase activa se mejora la actividad catalítica, en este trabajo se manejó la fase de 0,21 mmol/g la cual no es la menor, por lo que se recomienda realizar pruebas con catalizador con menores porcentaje de fase activa y adición de Cerio para observar el comportamiento de la actividad y selectividad en el proceso. Adicionalmente se deberían realizar pruebas para determinar la estabilidad después de varios usos del catalizador 5%/Cu-Mn EDTA y utilizarlo en una muestra de agua real para determinar su comportamiento frente a otros contaminantes que no son tratados en el trabajo.
- En este proyecto se deja estipulado la parte exploratoria que fue el diseño de catalizador y obtención de parámetros cinéticos para realizar el escalamiento del proceso a nivel industrial por lo que se debe seguir estudios con relación con el diseño de reactor catalítico, la estimación de costos y capital, y demás aspectos que permitan el diseño de una planta piloto y posteriormente una planta industrial, en donde se logre degradar mayor cantidad de contaminantes en un mayor volumen de agua.
- Con base de los resultados obtenidos en este trabajo con respecto al Cerio como promotor y a la metodología de impregnación con EDTA, se recomienda incorporar esta tierra rara por esta metodología en los diferentes catalizadores para optimizar la degradación de diversos contaminantes, debido a que la unión de estos dos parámetros generó un efecto cooperativo en la mejora de las propiedades del catalizador.
- Se recomienda realizar un diseño de experimentos en donde se varié el flujo de peróxido de hidrógeno, con el objetivo de encontrar un flujo adecuado, que permita obtener cambios positivos en la reacción; como mejorar la actividad catalítica y con está la disminución del tiempo de la degradación del cristal violeta. Estos cambios se evaluarían con pruebas analíticas las cuales permitirían conocer cuál es el flujo adecuado del peróxido de hidrógeno para esta reacción.

BIBLIOGRAFÍA

ABDELOUAHAB, Zinab. Catalizadores soportados en carbón activado para la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles. Tesis doctoral. Alicante. Universidad de Alicante. Departamento de química inorgánica. 2015

ABBEY COLOR. Cristal violeta. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.abbeycolor.com/stains-and-regents/crystal-violet/>)

ABOUSSAID, Karima. Estudio de catalizadores de Rh soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Pr dispersos sobre alúminas modificadas. [En línea] Fecha. [05 septiembre de 2018]. Disponible en: (<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51767>)

AGNIHOTRI, Ruchika y Oommen, Charlie. Cerium oxide based active catalyst for hydroxylammonium nitrate (HAN) fueled monopropellant thrusters. En: Royal Society of Chemistry. No 8, (2018); p. 22293-22302

AGUILAR, Viviana. Optimización de los parámetros de operación de la per oxidación catalítica en fase húmeda del naranja de metilo e identificación de sus principales subproductos de oxidación. Tesis de grado para pregrado. Pasto. Universidad de Nariño. 2015.

ALVAREZ, Pablo. Estudio de la influencia del soporte en la estabilidad térmica de catalizadores bimetálicos de cobre-Cerio y su efecto en la actividad en la oxidación de Co y descomposición de N₂O. Tesis de grado para pregrado. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. 2017

ARCHILA, Katherin. Catalizadores de ni y/o fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la degradación (decoloración) de la crista violeta en solución. Tesis de Maestría en ciencias. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2016

BARCELO, Icela y SOLIS, Hugo. Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea. México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana. 2010

BEGUM, Ferdousi, YOUSUF, MD, MOLLAH, A, MUHIBUR, M y ABU BIN, MD. Kinetics of the alkaline hydrolysis of crystal violet in micelles, reverse micelles and microemulsions of cetyltrimethylammonium bromide. En: Journal of Bangladesh Chemical Society. Vol.; 24 No 2, (2011); p. 173– 184

BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA. Cristal violeta-Indicador. Resúmenes de química orgánica). [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.doccity.com/es/cristal-violeta-indicador/4227241/>)

BENJELLOUN, Y, LAHRICHI, A, BOUMCHITA, S, IDRISSE, M, MIYAH, Y, ANIS, Kh, NEVOV, V y ZERROUQ, F. Removal of Crystal Violet by wet oxidation with H₂O₂ over an Iron oxide catalyst synthesized from Fly Ash. En: Journal of materials and environmental sciences. Vol.; 8. No 7 (Oct 2016); p. 2259 – 2269

BENKHAYA, Said, EL HARFI, Sara y EL HARFI, Ahmed. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. En: Applied Journal of environmental engineering science. Vol.; 3. No 3 (Sept, 2012); p. 311 – 320

BERTOLINI, Tharcila, IZODORO, Juliana, MAGDALENA, Carina y FUNGARO, Denise. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. En: Orbital: The electronic journal of chemistry. Vol.; 5. No 3 (Oct-2013); p. 179 – 191

CASTELANOS, Pedro. Medio ambiente. Calidad Ambiental. Universidad de Salamanca

CARBALLO, Luis. Introducción a la catálisis heterogénea. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2002. 81-91p.

CASTAÑO, María, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol. En: Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol.; 39 No 150, (2015); p. 26– 35

CIENCIA LIBRE. Reducción a temperatura programada. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2010/12/reduccion-temperatura-programada.html>)

CUBILLO, Gloria, GARCIA, Jesús, DELGADO, Carlo y GIRALDO, Liliana. Estudio DRX en materiales catalizadores Cu-Ni-SiO₂ para hidrogenación de aceite de soya. Desarrollo de estructura cristalina y actividad catalítica. En: Revista colombiana de química. Vol.; 36 No 3 (2007); p. 323- 334

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

GALEANO, Luis. Per oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis doctoral. Salamanca. Universidad de Salamanca. 2011

GARCIA, Martha, SANCHEZ, Félix, MARIN, Rodrigo, GUZMAN, Héctor, VERDUGA, Nelsy, DOMINGUEZ, Efraín, VARGAS, Omar, PANIZZO, Lorenzo,

SANCHEZ, Nancy, GOMEZ, Jeremías y CORTES, Guillermo. El medio ambiente en Colombia: el agua. Segunda edición. Bogotá: Pablo Leyva. 2001. 115p.

GOMEZ, A, GONZALEZ, F, ARENAS, J, y DIAZ, G. Propiedades texturales, redox y superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂. En: Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.; 5 No 3 (2006); p. 253– 261

GOMEZ, J y CARDA, J. Síntesis de Fluoritas de Cerio Modificadas con Samario en el Sistema Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} para Potencial Uso en Pilas de Combustible de Óxido Sólido. En: Revista ciencia en desarrollo. Vol.; 5 No 1, (2014); p. 55– 64

GÜRSES, Ahmet, AÇKYILDIZ, Metin, GÜNES, Kübra y GÜRSES, M. Sadi. Dyes and Pigments: Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. Springer. 2016. 13-29 p

HACH. Importancia de la medición de carbono orgánico total. En: Análisis para agua potable.

HARVEY, Charles, GRAHAM, Wendy y MADDOCK, Thomas. The Habitable Planet: Water Resources. 2017.

HERNANDEZ, Andrés, PUELLO, Esneyder y DIAZ, Carlos. Influencia del Ce en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno utilizando precursores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina. En: Prospectiva. Vol.; 15 No 1, (2017); p. 74– 82

IDRISSI, M, MIYHA, Y, BENJELLOUN, Y CHAOUCH, M. Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂. En: Journal of Materials and Environmental Science. Vol.; 7 No 1, (2016); p. 50– 58

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1468-6166. Bogotá D.C: 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

INSTITUTO DE HIDROLOGIA, METEOROLOGIA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Estudio nacional del agua. Bogotá. IDEAM

IZQUIERDO, Olhane. Producción de Hidrógeno por Reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Catalizador de platino. España: Universidad del País Vasco, Facultad de ciencia y tecnología, 51 p

JOSHI, M, BANSA, R y PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. En: Indian journal of fiber & textile research. Vol.; 29 (June 2004); p. 239-259

JSM-6700F. Field emission scanning electron microscope. Users manual. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://engineering.jhu.edu/labs/wp-content/uploads/sites/76/2016/01/JEOL-JSM-6700F-SEM-Users-Manual.pdf>)

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. En Natural Science. Vol.; 4. No 1 (Ene-2012); p. 22 – 26

KOBAYASHI, Makoto y FLYTZANI, María. Reduction and Sulfidation Kinetics of Cerium Oxide and Cu-Modified Cerium Oxide. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. No 41, (2002); p. 3115– 3123

LAZO, José, NAVARRO, Abel, SUN-KOU, María y LLANOS, Bertha. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. En: Revista Sociedad química del Perú. Vol.; 74 No 1 (2010); p. 3– 19

LATONA, Félix. Kinetic Study of the Discoloration of Crystal Violet Dye in Sodium Hydroxide Medium. En: Journal of chemistry and applied chemical engineering. Vol.; 2. No 1 (2018); p. 1 – 4

LUGO, F, SILVA, R, VAZQUEZ, A, GARCIA, R, NAVARRETE, J, CASTILLO, A, MELO, J, TERRES, E, y RIVERA, J. Studies on the Catalytic Activity of Sulfated Zirconia Promoted with Cerium Oxide. En: Advanced Materials Research Vol.; 132 (2010); p. 149– 161

MANI, Sujata y BHARAGAVA, Ram. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. Switzerland: P. de Vogt, 2016. 71-97p

PADHI, Ratna. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. En: International journal of environmental sciences. Vol.; 3. No 3 (2012); p. 940 – 955

PATOLOGIA, REHABILITACION, CONSTRUCCION. Microscopia electrónica de barrido SEM. Concepto y usos. [En línea] Fecha. [20 noviembre de 2018]. Disponible en: (<https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>)

PERDOMO, Camilo, PÉREZ, Alejandro, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium. En: ELSEVIER. No 338, (2016); p. 42– 48

PEREZ, Alejandro. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de

COVs. Tesis Doctoral en Ciencias química. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ciencias, 2012. 245p

PÉREZ, Alejandro, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using are construction method with EDTA precursors. En: EISevier. No 477, (2014); p. 109– 116

PÉREZ, Francisco. Efecto de la incorporación del óxido de Cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch. Tesis doctoral para ciencias químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. 2006

PICASSO, Gino, SUN KOU, Rosario, ZAVALA, Cesar, CRUZ Rómulo y LOPEZ, Alcides. Preparación de catalizadores basados en óxidos Mixtos de Ce-Mn por coprecipitación para la Combustión de n-hexano. En: Revista Sociedad química del Perú. Vol.; 79 No 4 (2013); p. 367– 380

PRASAD, Uma, MAHATA, Nibedita, SASMAL, Soumya, KANTI, Tarun, MONDAL, Abhijit, BHUNIA, Biswanath. Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches: Dyes Contamination in Environments, their Eco toxicological Effects, Health Hazards, and Biodegradation and Bioremediation Mechanisms for Environmental Cleanup. Ram Naresh Bharagava. 121-161p.

RAMIREZ, María. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. Tesis de grado para pregrado. Puebla. Universidad Autónoma de Puebla. 2005

RAMON. Luisa. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. México. Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de investigación de energía. 2007

RAMOS, E, GUTIERREZ, N, DEL ANGEL-MONTES, G, TZOMPANTZI, F, ACEVEDO, F y MENDOZA, L. Materiales meso porosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente. En: Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.; 14 No 3 (2015); p. 711– 722

REHMAN Daiza, SAYED Murtaza, KHAN Javed. Removal of crystal violet dye from aqueous solution by gamma irradiation. En: Journal of the Chilean Chemical Society. Vol. 62 No 1.p 1-3

REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UNLP. Capítulo IV. Técnicas de caracterización. Conceptos generales. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-

_T%C3%A9nicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8)

RIAÑO, Paula. 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. Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018

ROJAS, Wilson, CASTRO, Nathalia. Evaluación de óxidos mixtos Mn-Fe mediante el método de Autocombustión para la degradación de cristal violeta en aguas residuales. Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2017

ROMERO, Arturo. Catalizadores y procesos catalíticos. Discurso. Madrid. Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales. 2004

SAHOO, C, GUPTA, A y PAL, ANJALI. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. En: ELSEVIER. N° 66, (2005); p. 189–196

SALAS, G. Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. En: Revista peruana de química e ingeniería química. Vol.; 13. No 1 (2010); p. 30– 38

SANCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis doctoral. Madrid. Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ingeniería química. 2013

SANCHEZ, Jaime. Propiedades texturales y estructurales de Sn/Al₂O₃ sol-gel. Tesis de grado para pregrado. México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, División de ciencias básicas e ingeniería. 1995

SANCHEZ, Concepción. REACCIONES FENTON (FT-TER-003). En: INDETEx. Universidad da Coruña (Sept, 2015)

SANZ, Josu, et al. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. En: afinidad lxx. Marzo vol. 561, p. 25-33

SUN J., YANG J., Li S., XU X., Basicity–FAME yield correlations in metal cation modified Mg AL mixed oxides for biodiesel synthesis, Catalysis Communications, 2014, 52, p. 1-4

TORRES, Guillermo. Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros. Tesis doctoral. Las palmas de gran canaria. Universidad de las Palmas de Gran Canaria. 2014

UNIVERSIDAD DE SONORA. Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas GC/MS. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21937/capitulo5.pdf>)

UNIVERSIDAD VERACRUZANA. Unidad de servicios de apoyo en resolución analítica. Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC/MS). [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://www.uv.mx/sara/facilidades/gcms/>)

VALLET, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. Tesis doctoral. Madrid. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. 2013

VILASECA, Merce, LOPEZ, Víctor, GUTIERREZ, Caren y CRESPI, Martí. Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil. En: Revista de química e industria textil. No 212 (Abr 2015); p. 22-26

ZAYAZ, María. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. Tesis de grado para pregrado. Puebla. Benemérita Universidad Autónoma De Puebla.2005.

ANEXOS

ANEXO A.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y TABLA DE DISTRIBUCIÓN DE FISHER

Para los sólidos que contienen Cerio se planteó un diseño factorial 3^2 , se evaluó como variable de respuesta el porcentaje de degradación a los 60 minutos. Se contemplaron dos factores (porcentaje de Cerio y método de síntesis) de 3 niveles cada uno (1%, 3% y 5%) (Autocombustión, impregnación húmeda y con EDTA) y una réplica para asegurar la reproducibilidad de los experimentos como se presenta en la sección 4.1.2. Los resultados obtenidos del análisis de varianza se presentan en la tabla 2 A, los f críticos se buscaron en la distribución de Fisher con una α : 0,05 que se muestra en la imagen 1A.

Tabla 1A. Resultados ANOVA

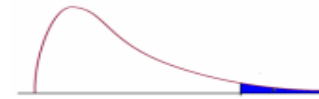
	S.C.	G. L.	C.M.	F exp
Factor a (método)	1005,05	2	502,52	129,37
Factor b (Cerio)	288,07	2	144,03	37,08
Interacción	123,21	4	30,80	7,93
Residual	34,95	9	3,88	
Total	1451,30	17	85,37	

Fuente: elaboración propia

Imagen 1A. Distribución de Fisher (α : 0,05)

Distribución F 0.05

En las columnas se encuentran los valores F que corresponden al área 0.05 a la derecha
 En las columnas se encuentran los grados de libertad del numerador
 En los renglones se encuentran los grados de libertad del denominador.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	30	40	60	120
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.87	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35

Para calcular el valor F en excel, se utiliza la función de la distribución F inversa

=distr.f.inv(0.05; gl num; gl den)

© Ing. Jesús Alberto Mellado Bosque

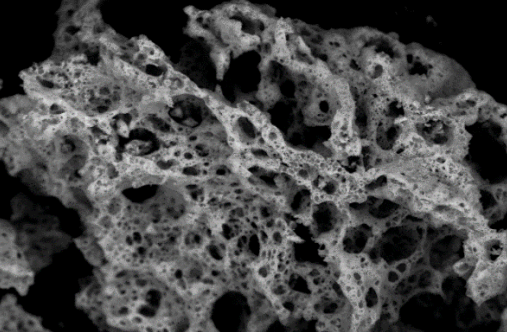
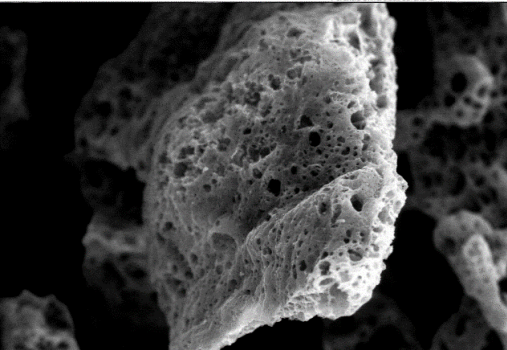
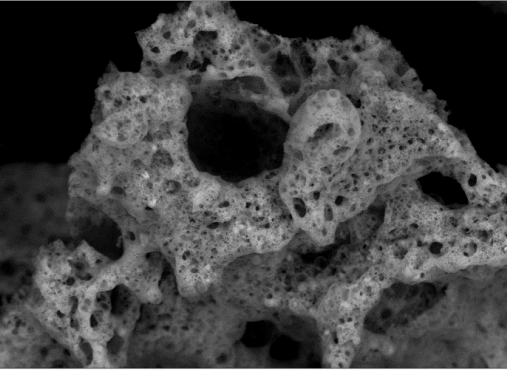
Fuente: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO. [En línea] Fecha [20 de noviembre]. Disponible en: <http://www.uaaan.mx/~jmelbos/tablas/distf.pdf>

ANEXO B.

CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS POR SEM

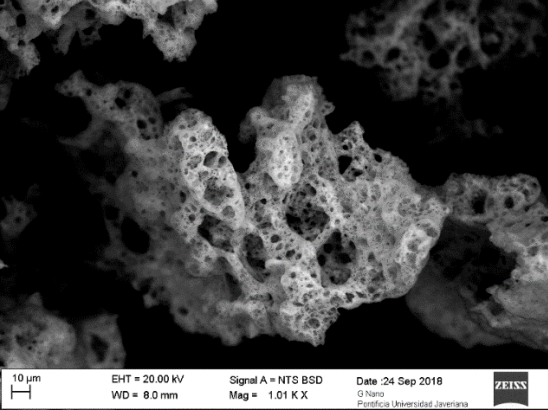
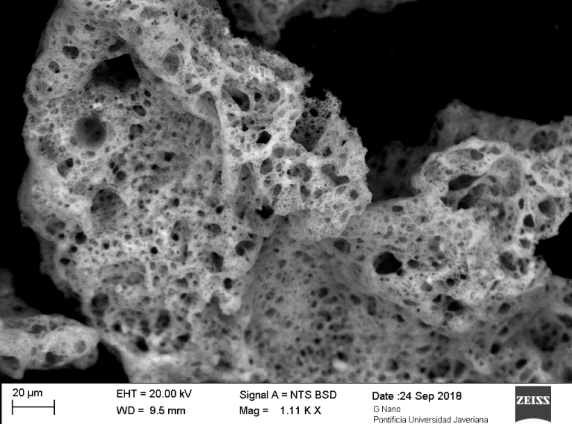
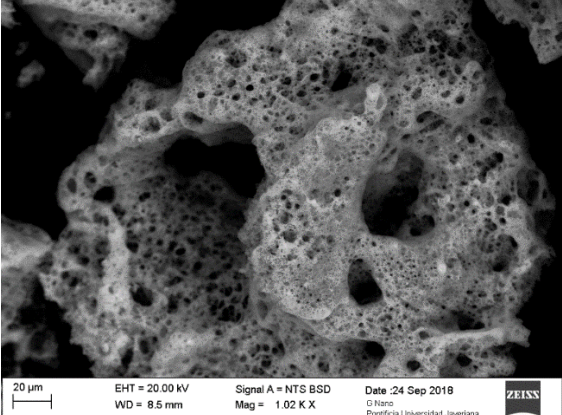
Se observan las imágenes virtuales de los catalizadores Cu-Mn a las diferentes cargas de las fases activas evaluadas, y las imágenes del mejor catalizador 5% Ce/Cu-Mn por impregnación con EDTA

Tabla 1B. Carga de fase activa Cu-Mn

0,10 mmol/g	 <p>20 μm EHT = 20.00 kV Signal A = NTS BSD Date :24 Sep 2018 WD = 8.5 mm Mag = 1.00 K X © Marco Pontificia Universidad Javeriana ZEISS</p>
0,21 mmol/g	 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = VPSE G3 Date :24 Sep 2018 WD = 8.5 mm Mag = 1.01 K X © Marco Pontificia Universidad Javeriana ZEISS</p>
0,42 mmol/g	 <p>20 μm EHT = 20.00 kV Signal A = NTS BSD Date :24 Sep 2018 WD = 8.5 mm Mag = 1.00 K X © Marco Pontificia Universidad Javeriana ZEISS</p>

Fuente: elaboración propia

Tabla 2B. Incorporación de ce por impregnación por EDTA

1% Ce	
3% Ce	
5% Ce	

Fuente: elaboración propia

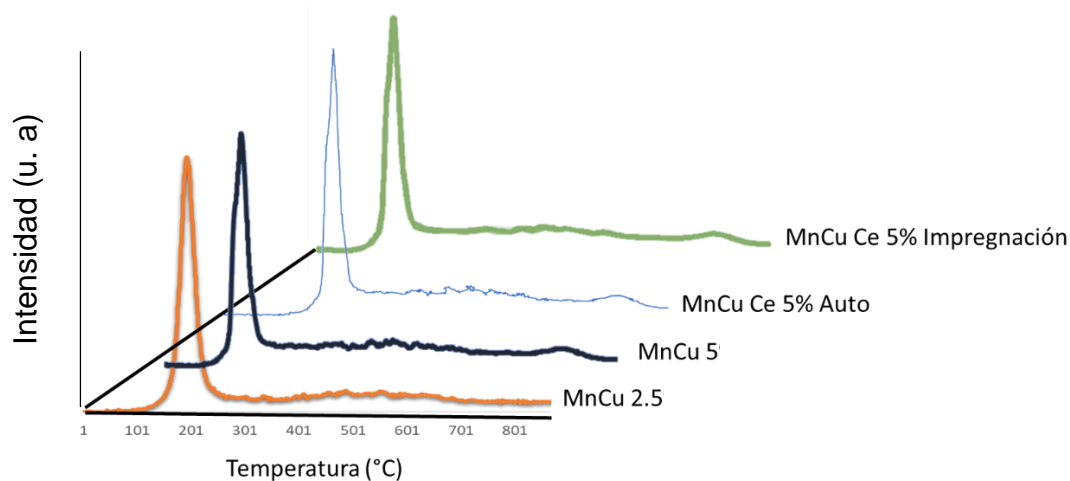
ANEXO C.

CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS POR TPR-H₂

La reducción a temperatura programada es una técnica para la caracterización de sólidos extremadamente sensible que permite estudiar la reducción de un sólido con hidrógeno en condiciones de temperatura controladas¹⁵⁹. Esta técnica permite conocer la reducibilidad del catalizador y se considera de gran importancia cuando los materiales están constituidos por sitios metálicos activos.

En la gráfica 1A se observan los resultados de la caracterización de TPR para los sólidos de Cu-Mn 0,21 mmol/g, Cu-Mn para 0,10 mmol/g, 5% Ce/ Cu-Mn por los métodos de incorporación por autocombustión, de impregnación con EDTA. En donde se observa que no hay un cambio apreciable en las propiedades reductoras entre ellos.

Gráfica 1C. Perfiles de TPR



Fuente: elaboración propia

¹⁵⁹ ARCHILA, Katherin. Óp. Cit

ANEXO D.
FICHAS TÉCNICAS DE EQUIPOS

Tabla 1D. PANALYTICAL X'PERT PRO MPD (Difracción de rayos X)¹⁶⁰

Configuración y Accesorios:	Aplicación:
<p>El difractómetro cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none">- Goniómetro vertical (240 mm de radio) en el cuál la muestra es puesta en forma horizontal- Fuente de rayos X de tubo cerámico con ánodo de Cu, con diferentes plataformas porta muestras intercambiables y orientadas a medidas de termodifracción- La óptica de haz incidente es: Rendija programable de divergencia (longitud irradiada constante)- La óptica de haz difractado: Detector rápido X'Ceerator con la opción de monocromador secundario plano para la radiación de Cu- Detector multicanal Pixel- Las plataformas portamuestras: Eje simple para muestras en polvo, dispositivo para rotación de muestras (spinner) para medidas por reflexión.- Para la identificación se trabaja un voltaje de aceleración de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA, con línea monocromática $K\alpha$ 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° 2θ) en modo continuo, desde 20° hasta 80° (2θ).	<ul style="list-style-type: none">- Identificación de fases de muestras policristalinas medidas por reflexión y transmisión

¹⁶⁰ Factoría de Cristalización. (2017). Difracción de Rayos X de polvo. lafactoria.lec.csic.es/es/technological-services/pow-xrd/.

Tabla 2D. CHEMBET 3000 QUANTACHROME (Reducción a temperatura programada) ¹⁶¹

<p>Configuración y Accesorios: Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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). - Portador único de células de muestra permite el monitoreo in-situ de la temperatura de la muestra - Celda de muestra de cuarzo reutilizable es fácil de cargar y limpiar - 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 - TPRWin (El software compatible con Windows® de ChemBET) captura las señales para archivar y generar informes. - Temperaturas de pretratamiento de hasta 450°C son permitidos por el manto compacto de calentamiento de cuarzo y el punto de ajuste incorporado controlador de temperatura. - Una válvula de derivación y una trampa fría (entre célula de muestra y detector) se incluyen para eliminar los no deseados productos gaseosos. 	<p>Aplicación: Presenta cinco métodos de análisis de flujo</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tres temperaturas análisis programados (TPR, TPO y TPD) - Titulación de pulso - Fisisorción (área de superficie BET) para una resolución máxima <p>Funcionamiento: 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, de 2% -5% H₂ en N₂, 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 puede evaluar la energía de activación para el proceso.</p>
--	--

¹⁶¹ Corporate Headquarters-USA Quantachrome Instruments a brand of Anton-Paar (2018). "TPR/TPD Chembet Pulsar. www.quantachrome.com/pdf_brochures/07118_p.pdf."

Tabla 3D. Analizador modelo TOC-L CPH147 (Carbono orgánico total)¹⁶²

Configuración y Accesorios:	Aplicación y Funcionamiento:
<ul style="list-style-type: none">- Rango de medición extremadamente amplio desde 4 µg / L hasta 30,000 mg / L, aplicable a todo de agua ultra pura a agua altamente contaminada (TOC-LCSH / CPH)- Sistema de inyección de muestra confiable acidificación y burbujeo de muestras	<ul style="list-style-type: none">- La serie TOC-L de analizadores TOC adopta el método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C, que fue desarrollado por Shimadzu- 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)- La función de verificación en blanco evalúa los espacios en blanco del sistema midiendo el agua ultrapura

¹⁶² Shimadzu Corporation. (2015). "TOC-L Total Organic Carbon Analyzer.

Tabla 4D. JEOL 6400F (Microscopia electrónica de barrido) ¹⁶³

Configuración y Accesorios:	Funcionamiento:
<p>Cuenta:</p> <ul style="list-style-type: none">- Pistola de emisión de campo para fuente de electrones y tecnología informática de vanguardia para el sistema de visualización de imágenes, una combinación de una pistola de emisión de campo cónico y el objetivo de un lente parcial produce una imagen de alta resolución- Sistema óptico de electrones- Sistema de visualización- interfaz de control de pc- Controlador de escenario de motor de 3 ejes- Sistema de procesamiento de imágenes- Fuente de alimentación principal- Bomba rotativa de aceite	<p>Cuando la sonda de electrones ilumina el espécimen, los electrones secundarios, los electrones retro dispersados, los electrones transmitidos, las características de los rayos X, etc., se emiten desde la superficie del espécimen. Para detectarlos como señales o para otros fines de investigación. Este equipo, puede acomodar una variedad de adjuntos opcionales. Al combinar efectivamente estos archivos adjuntos, puede ampliar completamente el ámbito de aplicación de estos instrumentos. permitiendo que se extraiga información múltiple de las superficies de la muestra</p>
<p>Requerimientos físicos</p> <p>Energía y polo a tierra</p> <p>Agua fría</p> <p>Gas nitrógeno seco</p> <p>Dimensiones (SEM):</p> <p>Consola principal: 790 (W) x 1.230 (D) x 1.800 (H) mm, 570 kg</p> <p>Sistema de operación y de visualización: 1.100 (W) x 1.000 (D) x 700 (H) MM. 185 kg</p> <p>Bomba rotativa de aceite: 465 (W) x 180(D) x 270 (H) mm. 25 kg</p> <p>Fuente de alimentación del motor: 265 (W) x 265 (D) x 135 (H) mm, aprox 5 kg</p>	

¹⁶³ JSM-6700F. Field emission scanning electron microscope. User's manual. [En línea] Fecha. [28 diciembre 2018]. Disponible en: (<https://engineering.jhu.edu/labs/wp-content/uplomMads/sites/76/2016/01/JEOL-JSM-6700F-SEM-Users-Manual.pdf>)

ANEXO E.

METADATOS ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se presenta una muestra representativa de los metadatos del análisis de difracción de rayos X realizado a los catalizadores Cu-Mn 0,21 mmol/g y 5 % Ce/Cu-Mn

Tabla 1E. Muestra Metadatos Difracción de Rayos X

DRX			
Cu-Mn		5% Ce/Cu-Mn	
2 Θ	Intensidad	2 Θ	Intensidad
3.0171	750.86	3.0171	0
3.0434	750.86	3.0434	13.56
3.0697	750.86	3.0697	27.13
3.0959	823.32	3.0959	148.99
3.1222	853.04	3.1222	206.98
3.1484	858.75	3.1484	229.07
3.1747	826.49	3.1747	194.43
3.201	787.61	3.201	149.88
3.2272	750.2	3.2272	107.52
3.2535	722.51	3.2535	79.71
3.2797	700.5	3.2797	60.36
3.306	681.28	3.306	45.2
3.3323	662.78	3.3323	31.12
3.3585	645.98	3.3585	19.57
3.3848	631.26	3.3848	11.13
3.411	618.46	3.411	5.57
3.4373	606.7	3.4373	1.55
3.4636	595.36	3.4636	0
3.4898	584.78	3.4898	0
3.5161	575.89	3.5161	0
3.5424	569.36	3.5424	0
3.5686	565.1	3.5686	1
3.5949	561.93	3.5949	3.65
3.6211	558.07	3.6211	5.25
3.6474	552.19	3.6474	3.84
3.6737	544.04	3.6737	0
3.6999	534.57	3.6999	0
3.7262	525.56	3.7262	0

3.7524	518.48	3.7524	0
3.7787	513.66	3.7787	0
3.805	510.5	3.805	0
3.8312	507.79	3.8312	0
3.8575	504.45	3.8575	0
3.8837	500.1	3.8837	0
3.91	494.81	3.91	0
3.9363	488.9	3.9363	0
3.9625	482.97	3.9625	0
3.9888	477.71	3.9888	0
4.015	473.76	4.015	0
4.0413	471.55	4.0413	0
4.0676	470.68	4.0676	0
4.0938	470.14	4.0938	1.83
4.1201	468.84	4.1201	2.54
4.1464	466.23	4.1464	1.29
4.1726	462.71	4.1726	0
4.1989	459.26	4.1989	0
4.2251	456.45	4.2251	0
4.2514	454.02	4.2514	0
4.2777	451.09	4.2777	0
4.3039	446.85	4.3039	0
4.3302	441.44	4.3302	0
4.3564	436.13	4.3564	0
4.3827	432.43	4.3827	0
4.409	431.28	4.409	0
4.4352	432.55	4.4352	0
4.4615	435.06	4.4615	0
4.4877	437.41	4.4877	0
4.514	438.67	4.514	0
4.5403	438.57	4.5403	0
4.5665	437.29	4.5665	0.39
4.5928	435.26	4.5928	0
4.6191	432.77	4.6191	0
4.6453	430.14	4.6453	0
4.6716	427.74	4.6716	0

Fuente: elaboración propia