

**EVALUACIÓN DE BORRA DE CAFÉ COMO SOPORTE EN UN CATALIZADOR
DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE FUCSINA BÁSICA MEDIANTE UN
PROCESO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA POR FASE HÚMEDA**

**PAOLA ANDREA PENAGOS VEGA
ANA MARÍA BARRERA CASTRO**

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

**EVALUACIÓN DE BORRA DE CAFÉ COMO SOPORTE EN UN CATALIZADOR
DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE FUCSINA BÁSICA MEDIANTE UN
PROCESO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA POR FASE HÚMEDA**

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

Director

ALEJANDRO PÉREZ FLÓREZ

Químico, M. Sc., PhD.

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

Nota de aceptación:

Ingeniera Nubia Liliana Becerra Ospina

Ingeniero Orlando Castiblanco Urrego

Bogotá D.C, Agosto de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Director del Claustro

Dr. Mario Posada García-Peña

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

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

AGRADECIMIENTOS

A la Fundación Universidad de América por acogernos durante el tiempo transcurrido durante la carrera y nuestra formación como profesionales.

A la Pontificia Universidad Javeriana por brindarnos la oportunidad de desarrollar este proyecto poniendo a nuestra disposición todos los recursos requeridos, tanto físicos como intelectuales confiando en nuestro conocimiento y capacidad.

Al PhD Alejandro Pérez Flórez, docente de planta de la Pontificia Universidad Javeriana por ser el director y apoyo incondicional durante la realización de este proyecto, por sus conocimientos y consejos brindado, depositando su voto de confianza en nosotras desde el inicio.

A la ingeniera Sandra Liliana Mesa por ser nuestra orientadora, por guiarnos, aconsejarnos y apoyarnos en las etapas de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
OBJETIVOS	23
1. MARCO TEÓRICO	24
1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA	24
1.2 MARCO LEGAL	25
1.3 CONTAMINACIÓN POR COLORANTES	25
1.3.1 Fucsina Básica	28
1.3.2 Tratamiento de colorantes en agua residuales	30
1.3.2.1 Métodos convencionales	30
1.3.2.2 Tratamientos avanzados	31
1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	33
1.4.1 Catalizadores de Hierro	35
1.4.2 Obtención de catalizadores	35
1.4.2.1 Método de impregnación	36
1.4.2.2 Método de impregnación asistida por ultrasonido	36
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS PARA LOS SOPORTES CATALÍTICOS	38
1.6 BORRA DE CAFÉ	40
1.7 CINÉTICA QUÍMICA	42
1.7.1 Velocidad de reacción	42
1.7.2 Constante de la velocidad de reacción	43
1.7.3 Ecuación concentración – tiempo	44
2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN BORRA DE CAFÉ	46
2.1 ADAPTACIÓN DE LA BORRA DE CAFÉ	48
2.1.1 Impregnación húmeda	50
2.1.2 Impregnación asistida por Ultrasonido	52
3. DEGRADACIÓN DE FUCSINA BÁSICA	57
3.1 ANÁLISIS DE MUESTRAS	59
3.1.1 Espectroscopía UV-vis.	59

3.1.2	Cromatografía de gases/masas	70
3.1.3	Carbono inorgánico (IC)	77
3.1.4	Espectrofotometría de absorción atómica (AA)	80
3.2	CONCLUSIONES	83
4.	CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS	84
4.1	ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (IR)	84
4.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	87
4.3	TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUCCIÓN (TPR-H ₂)	94
4.4	CONCLUSIONES	96
5.	ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE EL MEJOR CATALIZADOR CON UNO SIN SOPORTE	98
5.1	CROMATOGRFÍA DE GASES/MASAS	102
5.2	CARBONO ORGÁNICO TOTAL	103
5.3	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	104
5.4	ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	105
5.5	CONCLUSIONES	106
6.	VELOCIDAD DE REACCIÓN	108
6.1	PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN	108
6.1.1	Curva de calibración de Fucsina Básica	109
6.1.2	Orden de reacción	110
6.1.3	Constante de velocidad de reacción	113
6.2	CONCLUSIONES	114
7.	CONCLUSIONES	116
8.	RECOMENDACIONES	117
	BIBLIOGRAFÍA	118
	ANEXOS	127

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ecuación diferencial de concentración respecto al tiempo	43
Ecuación 2. Velocidad de reacción a partir de la ecuación cinética	43
Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius	44
Ecuación 4. Conjunto de ecuaciones que resultan de la integración en tres supuestos: orden 0, 1 y 2	44
Ecuación 5. Porcentaje de remoción de FB	61
Ecuación 6. Conjunto de reacciones para la posible degradación de FB	75
Ecuación 7. Ecuación lineal obtenida de la curva de calibración	110
Ecuación 8. Expresión matemática para hallar concentración de FB	110
Ecuación 9. Cinética de la FB	114

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Clasificación métodos según el tipo de contaminante	30
Cuadro 2. Agentes catalíticos en CWAO	32
Cuadro 3. Composición química de la borra de café	40
Cuadro 4. Condiciones de operación	58
Cuadro 5. Cantidad de muestra necesaria para pruebas de actividad	59

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Colorantes clasificados según su grupo cromóforo	27
Tabla 2. Colorantes clasificados según aplicación industrial	27
Tabla 3. Ficha técnica FB	29
Tabla 4. Ensayos a realizar según el DOE	48
Tabla 5. Resultados DOE en absorbancia	65
Tabla 6. Resultados DOE en % de remoción	65
Tabla 7. Resultados GC-MS	73
Tabla 8. Resultados de AA	82
Tabla 9. Composición (wt%) presente en las muestras.	94
Tabla 10. Resultados GC-MS	102
Tabla 11. Resultados Carbono Orgánico Total	103
Tabla 12. Resultados de DQO	105
Tabla 13. Resultados de AA	106
Tabla 14. Datos de absorbancia para la curva de calibración	109
Tabla 15. Concentración de FB a lo largo de la reacción.	111
Tabla A 1. Análisis de varianza (ANOVA)	128
Tabla A 2. Subproductos obtenidos de la CWAO de los sólidos sintetizados por impregnación húmeda	130
Tabla A 3. Subproductos obtenidos de la CWAO de los sólidos sintetizados por impregnación asistido por 10min	132
Tabla A 4. Subproductos obtenidos de la CWAO de los sólidos sintetizados por impregnación asistido por 30min	134
Tabla A 5. Subproductos obtenidos de la CWAO con solo hierro	136

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Tratamiento térmico de la borra de café	50
Gráfica 2. Espectro reacción con el catalizador de mayor actividad catalítica	60
Gráfica 3. Espectro reacción con el catalizador de menor actividad catalítica	61
Gráfica 4. Porcentaje de remoción a través del tiempo de los 9 sólidos sintetizados	62
Gráfica 5. Porcentaje de remoción a través del tiempo de los 9 sólidos replicados	63
Gráfica 6. Efecto de la impregnación húmeda	66
Gráfica 7. Efecto de la impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos	66
Gráfica 8. Efecto de la impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos	67
Gráfica 9. Efecto de la carga de la fase activa: 2.5% Fe	68
Gráfica 10. Efecto de la carga de la fase activa: 5% Fe	69
Gráfica 11. Efecto de la carga de la fase activa: 10% Fe	69
Gráfica 12. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación húmeda	79
Gráfica 13. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos	79
Gráfica 14. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos	79
Gráfica 15. Perfiles de reducción de temperatura programada (TPR)	96
Gráfica 16. Curvas de remoción	101
Gráfica 17. IC de 3 sistemas	104
Gráfica 18. Absorbancia VS Concentración	110
Gráfica 19. Concentración VS tiempo	111
Gráfica 20. Reacción orden cero	112
Gráfica 21. Reacción de orden 1	112
Gráfica 22. Reacción de orden 2	113

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Procedimiento para el tratamiento de la borra de café	50
Imagen 2. Procedimiento de Impregnación húmeda	51
Imagen 3. Ultrasonido Branson modelo 2510	53
Imagen 4. Procedimiento de impregnación húmeda asistida por ultrasonido	53
Imagen 5. Catalizadores sintetizados	55
Imagen 6. Procedimiento reacción CWAO	57
Imagen 7. Espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 100 CONC	59
Imagen 8. Cromatógrafo AGILENT 5975B VL MSD	71
Imagen 9. Procedimiento preparación muestras GC-MS	72
Imagen 10. Posible mecanismo de degradación de la FB	75
Imagen 11. Posible ruta de degradación de la FB	76
Imagen 12. Analizador Modelo TOC-L CPH	78
Imagen 13. Equipo Milestone Ethos Plus	81
Imagen 14. Espectrofotómetro de Absorción Atómica De Varian 280 Fs	82
Imagen 15. Procedimiento para IR, Equipo IR Prestige-21	85
Imagen 16. Borra de café sin tratar	86
Imagen 17. Borra de café tratada	86
Imagen 18. Impregnación 2,5 % después de la CWAO	86
Imagen 19. Impregnación 2,5% antes de la CWAO	86
Imagen 20. Ultrasonido 2,5% por 30' antes de la CWAO	87
Imagen 21. Ultrasonido 2,5% por 10' antes de la CWAO	87
Imagen 22. Signa HD, Carl Zeiss	87
Imagen 23. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos.	89
Imagen 24. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos	89
Imagen 25. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación húmeda antes de la CWAO	90
Imagen 26. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación húmeda después de la CWAO	90
Imagen 27. Borra de café tratada	91
Imagen 28. Borra de café sin tratar	91
Imagen 29. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación asistida por ultrasonido 10'.	92
Imagen 30. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación asistida por ultrasonido 30'	92
Imagen 31. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación húmeda antes de la CWAO.	92
Imagen 32. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación húmeda después de la CWAO.	93

Imagen 33. CHEMBET 300 QUANTACHROME	95
Imagen 34. Sal de hierro calcinada	99
Imagen 35. Comparación visual de las muestras al final de la reacción	100
Imagen 36. Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20	101
Imagen 37. Procedimiento medición DQO	105
Imagen 38. Procedimiento para la obtención de la curva de calibración	109
Imagen A 1. Tabla Fisher con alfa = 0,05	129

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura química de Fucsina Básica	28
Figura 2. Mecanismo de reacción de CWAO heterogénea	33
Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción	38
Figura 4. Diseño factorial 3^2	47

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Diseño de experimentos y tabla de distribución de Fisher	129
Anexo B. Subproductos obtenidos de los resultados de cromatografía de gases-masas	130
Anexo C. Comparación mejor catalizador con uno sin soporte	137

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 ya sea 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 cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase.

AGUA RESIDUAL: es aquel cuerpo de agua que ha sido contaminada durante el empleo de actividades domésticas o industriales.

BORRA DE CAFÉ: es el primer residuo orgánico obtenido de la preparación del café, el cual posee compuestos solubles en agua y puede presentar biodegradabilidad y combustibilidad.

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

CATALIZADOR: es la 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: son sustancias de color, los cuales 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.

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

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: es el 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. Herramienta que se usa para capturar y evaluar el color.

FASE ACTIVA: es la responsable de la actividad, selectividad y vida del catalizador. Generalmente puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, y es la que lleva a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

FASE PROMOTOR: es la sustancia incorporada en la fase activa en pequeñas proporciones, que permite mejorar las características del catalizador, como actividad, selectividad o estabilidad.

MATERIA ORGÁNICA: es la combinación de Carbono, Hidrogeno, Oxígeno y Nitrógeno; con las proteínas, carbohidratos, grasas y aceites como grupos más importantes.

MINERALIZACIÓN: es la transformación de la materia orgánica en la formación de sales minerales, los cuales son provechosos para las plantas.

OXIDACIÓN CATALITICA POR FASE HUMEDA (CWAO): es una técnica que consiste en la oxidación de contaminantes disueltos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en suspensión o disueltos en agua, mediante el empleo de oxígeno disuelto procedente de una corriente gaseosa.

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

SELECTIVIDAD: es la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos.

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

RESUMEN

Para la degradación de Fucsina Básica de aguas residuales se evaluó el uso de borra de café como soporte de un catalizador de hierro para llevar a cabo la oxidación de dicho contaminante variando la carga de la fase activa (2,5, 5 y 10%) y el método de incorporación (impregnación húmeda e impregnación con ultrasonido con duración de 10 y 30 minutos) y manteniendo la carga de café en 0,5 g/L. El objetivo es determinar el catalizador que presente las mejores propiedades fisicoquímicas y catalíticas al momento de degradar el colorante Fucsina Básica por el método de Oxidación Catalítica por vía húmeda (CWAO) a condiciones moderadas: temperatura a 15°C, presión ambiente y flujo de aire de 2 mL/min y a su vez encontrar los efectos de emplear la borra de café como soporte catalítico.

Se emplearon distintas técnicas analíticas como Espectroscopia UV-Vis, con lo que se identificó y cuantificó el porcentaje de remoción de colorante en el transcurso de la reacción obteniendo una degradación máxima del 95%; adicionalmente se realizó Cromatografía de gases/masas (GC-MS), con lo que se pudo evidenciar la aparición de productos intermediarios de ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas que no presentan un grave riesgo para el medio ambiente; A su vez se hizo uso de algunos de los parámetros de control más usados para el análisis de aguas como Carbono inorgánico (IC) y Espectrometría de absorción atómica (AA), para evaluar la estabilidad del catalizador durante la reacción de CWAO.

Una vez establecido el catalizador con mejor actividad catalítica siendo este el sintetizado por impregnación húmeda con una carga de hierro de 2,5%, se realizó la caracterización de dicho sólido con fines analíticos. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con la que se obtuvo la morfología de los sólidos, Reducción a Temperatura Programa (TPR-H₂) que permitió conocer las propiedades redox, y Espectroscopia infrarroja (IR) con la que se identificaron compuestos y composición de las muestras. De igual manera se estableció la importancia y beneficio de emplear la borra de café y el hierro en conjunto para la degradación de la fucsina básica, resaltando así el aprovechamiento dado a un residuo orgánico cuyos volúmenes de generación son significativamente grandes y que además no poseen un uso industrial definido, lo que resulta en el potenciamiento de las propiedades de un recurso de bajo costo para la disposición de una sustancia altamente tóxica.

Palabras clave: Soporte catalítico, actividad catalítica, fase activa, hierro, síntesis, impregnación, borra de café, ultrasonido.

ABSTRACT

For the degradation of Basic Fuchsin in wastewater, the use of Spent Coffee Grounds (SCG) was evaluated as a support for an iron catalyst to carry out the oxidation of this contaminant, varying the load of the active phase (2,5, 5 and 10%) and the incorporation method (wet impregnation and impregnation with ultrasound lasting 10 and 30 minutes) and maintaining the charge of coffee at 0.5 g/L. The objective is to determine the catalyst that presents the best physicochemical and catalytic properties at the moment of degrading the dye Basic Fuchsin by the Catalytic Wet Air Oxidation method (CWAO) at moderate conditions: temperature at 25°C, ambient pressure and air flow of 2 mL/min and at the same time to find the effects of using the SCG as a catalytic support.

Different analytical techniques were used such as UV-Vis Spectroscopy, which identified and quantified the percentage of dye removal in the course of the reaction obtaining a maximum degradation of 95%; additionally, gas/mass chromatography (GC-MS) was performed, which could show the appearance of intermediary products such as carboxylic acids, alcohols and amines that do not present a serious risk to the environment; at the same time, some of the most commonly used control parameters for water analysis were used, like Inorganic Carbon (IC) and Atomic Absorption Spectrometry (AA), to evaluate the stability of the catalyst during the CWAO reaction.

Once the catalyst with the best catalytic activity was established, being the one synthesized by wet impregnation with an iron charge of 2,5%, the characterization of this solid was carried out for analytical purposes. The techniques used were as follows: Scanning Electron Microscopy (SEM) with which the morphology of the solids was obtained, Temperature Reduction Program (TRP-H₂) that allowed to know the redox properties, and Infrared Spectroscopy (IR) with which compounds and composition of the samples were identified. It was also possible to establish the importance and benefit of using spent coffee grounds and iron as a whole for the degradation of basic fuchsin, highlighting the use given to an organic waste whose generation volumes are significantly large and also have no defined industrial use, which results in the enhancement of the properties of a low-cost resource for the disposal of a highly toxic substance.

Key words: Catalytic support, catalytic activity, active phase, iron, synthesis, impregnation, spent coffee grounds, ultrasound.

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales esenciales para la vida, que día a día está siendo afectado por el crecimiento de la población, urbanización e industrialización. Hoy en día, los efluentes industriales son las principales fuentes de contaminación del agua, destacando entre éstos los colorantes provenientes de industrias como el teñido textil, fabricación de papel, el cuero, productos farmacéuticos, cosméticos, entre otros. Cabe resaltar que de las 450 mil toneladas de colorantes orgánicos producidas anualmente, aproximadamente el 50% se consume en la industria textil y más de un 11% se pierde durante su manufactura y utilización en los procesos productivos.¹

En la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ) sede Bogotá, se llevan a cabo prácticas de laboratorio de medicina, microbiología y biología; en dichas prácticas se suele utilizar un procedimiento denominado Tinción de Gram el cual involucra el uso de colorantes como cristal violeta, fucsina básica y azul de metileno², que una vez finalizado el procedimiento resultan inmersos en las aguas residuales de los laboratorios. Por tal razón, un eje de investigación del Laboratorio de investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM) ha sido la remoción de dichos residuos de los cuerpos de agua utilizando el método de adsorción. No obstante, luego de realizar dicho tratamiento se encontró que la muestra de agua continuaba presentando una coloración fucsia, que luego de ser analizada se determinó que correspondía a Fucsina Básica (FB), a una concentración de 1 ppm. Si bien, debido a la naturaleza peligrosa de dicho colorante, la presencia de este efluente provoca la inhabilitación del uso del agua y un alto impacto negativo a los ecosistemas cuando es liberado al medio ambiente, a su vez puede inducir a problemas de salud para el ser humano si se entra en contacto con dicho residuo.

Para abordar y resolver la problemática encontrada, se propone el uso de un método químico para tratar con mayor robustez las muestras de agua residual, este método se basa en la oxidación catalítica por fase húmeda (CWAO) mediante un catalizador de hierro soportado en borra de café; dicha técnica se hace precisa para tratar la fucsina básica pues a nivel operacional no requiere de condiciones específicas ya que se puede efectuar a temperatura y presión ambiente, y además proporciona altos porcentajes de remoción en períodos moderados de tiempo³, es de resaltar que al hacer uso de una técnica oxidativa es posible degradar una sustancia perjudicial como la FB a compuestos no nocivos para el medio ambiente. Los óxidos

¹ MONTIEL PALACIOS, Esteban; VERGARA, Josefina y TORRES, César. Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. En: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS (UEAM). [Sitio web] México: Escuela de estudios superiores de Xalostoc. [Consulta 11 febrero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://inventio.uaem.mx/index.php/inventio/article/download/490/973>.

² DUCON SOSA, Vladimir y RINCÓN RAVELO, Jaime. Modelado e implementación de la tinción de gram. [En línea]. Trabajo de grado. Pontificia Universidad Javeriana, 2010. [Consultado 13 febrero 2019]. Disponible en: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/7011/tesis459.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

³ YAN, Liu y DEZHI, Sun. Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition. Applied Catalysis B: Environmental [en línea]. 2007, marzo, 72 (3). 205-211. [Consultado 13 febrero 2019]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.10.015.

de hierro son compuestos de bajo costo, los cuales presentan un comportamiento químico redox, una elevada actividad catalítica y elevada estabilidad termodinámica; propiedades que los hacen pertinentes para diversas aplicaciones principalmente en catálisis, por tal razón se empleó dicho metal como fase activa para la degradación de la FB⁴.

El café es uno de los productos agrícolas cultivado en gran extensión en el mundo, es utilizado principalmente para la preparación como bebida, a partir de granos molidos siendo la borra del café el principal desecho de esta actividad, la cual representa cerca del 10,4% del peso del fruto fresco⁵. Para el año 2010, según reportes de la organización mundial del café, la producción mundial de granos de café sobrepasó los 8 millones de toneladas. Mientras que, en Colombia, para el 2017 se produjeron 507,000 toneladas de este desecho agrícola de cosecha y agroindustrial, lo cual indica que se generan grandes cantidades de borra de café a disposición para brindarle alguna utilidad.⁵

A pesar de que estos residuos están constituidos por compuestos que pueden tener interés comercial, este material vegetal no tiene un uso específico definido y un porcentaje significativo va para los rellenos sanitarios⁶, debido a esto, se hace importante resaltar el uso que se le está dando a un residuo para el mejoramiento de la reacción de oxidación de la FB, además el contenido de carbono, alta homogeneidad y bajo contenido de cenizas⁷, lo hace un material carbonoso que puede llegar a cumplir los requisitos apetecidos para un buen soporte: Inercia química, estabilidad, resistencia mecánica, alta superficie y buena porosidad⁸.

Es importante resaltar que el 70% de los desechos urbanos generados corresponde a residuos sólidos orgánicos que presentan un problema de disposición, por lo que es necesario dar a estos un manejo adecuado y potenciar sus propiedades para lograr su aprovechamiento en procesos industriales, lo que a su vez conlleva a la sostenibilidad de los recursos naturales y a hacer uso de materiales de bajo costo con altos volúmenes de producción.⁹

⁴ CASTRO, Cinthia Soares de. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso [en línea]. Tesis de maestría. Universidad Federal de Lavras, 2009 [Consultado 25 enero 2019]. Disponible en: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2654>

⁵ VARGAS, Angélica. Estudio de producción de pellets a partir de borra de café. [En línea] Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2018. [Consultado 19 julio 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/70087/1/Tesis%20de%20maestr%C3%ADa.pdf>.

⁶ CASTELLAR, Oscar, *et al.* Aprovechamiento de la borra de café para la producción de carbón activado y su evaluación en la adsorción del colorante azul marino directo. En: Universidad Autónoma del Caribe. [Sitio web]. Barranquilla. Memorias Seminario internacional de Ciencias Ambientales SUE- Caribe. [Consulta 14 enero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11619/2325>

⁷ CASTRO. Op. Cit., p.1

⁸ Introducción Catálisis. [Anónimo] Capítulo 1. [Sitio web]. [Consulta 14 enero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9907/6/Huidobro-Pahissa-Ana_2.pdf

⁹ MORENO, Astrid. Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. [En línea] Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2013. [Consultado 20 febrero 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/42905/1/52978683.2013.pdf>.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar borra de café como soporte en un catalizador de hierro para la remoción de fucsina básica mediante un proceso de oxidación catalítica por fase húmeda.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los catalizadores de hierro soportados en borra de café para evaluar su estabilidad y actividad catalítica en la degradación de fucsina básica.
- Identificar los parámetros que permiten mejorar las propiedades y estabilidad de la borra de café como soporte del catalizador de hierro.
- Comparar el rendimiento de la degradación de fucsina básica entre un catalizador de hierro soportado en borra de café y uno sin soporte.
- Establecer los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de fucsina básica haciendo uso del catalizador con los mejores resultados obtenidos.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza una breve revisión de los conceptos fundamentales para la realización de esta tesis, los cuales están relacionados con la contaminación del recurso hídrico por parte de los colorantes orgánicos provenientes de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana, específicamente la Fucsina Básica (FB) la cual queda remanente en el agua a tratar con técnicas investigadas para facilitar la degradación del contaminante como los procesos avanzados de oxidación (AOPs) en los cuales se utilizan catalizadores heterogéneos, en los que esta tesis tiene como propuesta utilizar un residuo orgánico como la borra de café para la preparación de éste sólido.

1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

El recurso natural de estructura simple que se conoce como agua es vital para cualquier ser vivo debido a su abundancia en la naturaleza y a su importancia en procesos biológicos, químicos y físicos que abastecen el medio ambiente. Colombia es un país que por su ubicación geográfica, su topografía y variedad climática generan una gran oferta hídrica a nivel mundial, puesto que los seres humanos necesitan de este recurso tanto para su consumo como para los procesos industriales.¹⁰

Dentro de los diversos procesos industriales que rigen en el país todos tienen en común la necesidad del uso del agua para su desarrollo, generando de la misma manera contaminantes a gran magnitud, los cuales son sustancias en exceso en términos de su concentración situadas en lugares no adecuados pudiendo ser materia o energía que las actividades humanas producen poniendo en peligro la salud y bienes del hombre de manera directa e indirecta.¹¹

La contaminación del agua afecta la calidad de este recurso puesto que éste fenómeno se da gracias a la alteración del cuerpo de agua con materia orgánica, nutrientes y demás sustancias químicas sufriendo una modificación fisicoquímica y biológica del mismo obstaculizando su uso sostenible y su abastecimiento para las diversas actividades humanas. Dichas actividades generan efluentes hídricos o lo que se conoce como contaminación hídrica cuando hay un vertimiento de forma directa o indirecta de cuerpos de agua que se ven enfrentados a varios tipos de contaminantes como sustancias tóxicas, colorantes, microorganismos, entre otros, que dependiendo del contaminante se debe aplicar un tratamiento adecuado al

¹⁰ GARCIA, Martha, *et al.* El medio ambiente en Colombia: el agua. En: Instituto de estudios ambientales [Sitio web], Bogotá, [Consulta 1 marzo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/000001/preliminares.pdf>.

¹¹ ANNENBERG LEARNER [Sitio web], Los Angeles: AL, The Habitable Planet: Water Resources. [Consulta 10 febrero 2019]. Disponible en: <https://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=8&secNum=0>

cuerpo de agua.¹²

1.2 MARCO LEGAL

Los tratamientos de aguas residuales son procesos que deben estar regidos bajo normas y leyes como las siguientes: la Ley 99 de 1993, en la cual dictaminan las licencias ambientales; Ley 23 de 1973, que abarca temas de prevención y control de la contaminación del aire, agua y suelo; Ley 79 De 1986, por la cual se habla de la prevención en la conservación del agua; Ley 373 de 1997, la cual establece el programa para el uso eficiente del agua; el Decreto 2811 de 1977, el cual establece el código de recursos naturales y en la Resolución 631 del 2015, del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público junto con otras disposiciones ya sean industriales, comerciales o de servicio.^{13 14 15}

1.3 CONTAMINACIÓN POR COLORANTES

La globalización, el creciente estrés hídrico, la degradación ambiental, el rápido crecimiento demográfico, la inestabilidad social y otros fenómenos a nivel mundial son factores primordiales en el impacto de los recursos hídricos, específicamente la agricultura y la industria representan el 69% y 19% de las extracciones anuales de agua a nivel mundial, respectivamente, generando efluentes hídricos de los cuales más del 80% de todas las aguas residuales vuelven al medio ambiente sin ser tratadas.¹⁶

La contaminación de aguas residuales es un foco de gran magnitud actualmente

¹² OJEDA, Eduardo y ARIAS, Raúl. Informe Nacional sobre la gestión del agua en Colombia. En: Comisión Económica para América latina y el Caribe [Sitio web]. Bogotá. [Consulta 25 febrero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <https://www.cepal.org/dnri/proyectos/samtac/inco00200.pdf>

¹³ SEGURA, Eduardo. Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. [En línea] Trabajo de grado. Escuela Superior de Administración Pública (ESAP), 2007. [Consultado 12 febrero 2019] Disponible en: <http://cdim.esap.edu.co/bancomedios/Documentos%20PDF/estudio%20de%20antecedentes%20sobre%20la%20contaminaci%C3%B3n%20h%C3%ADdrica.pdf>

¹⁴ MINISTERIO DE AMBIENTE, vivienda y desarrollo territorial. Plan de manejo de aguas residuales municipales, lineamientos para tasa retributiva y plan de saneamiento y manejo de vertimientos. En: Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental. [Sitio web] Bogotá. [Consulta 13 febrero 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www.engr.colostate.edu/~neilg/ce_old/projects/Colombia/Colombia/cd1_files/spanish/40%20Lineamiento%20Tasa%20Retributiva%20y%20PSMV.doc

¹⁵ MINISTERIO DE AMBIENTE y desarrollo sostenible. Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales. En: Resolución 631 de 2015 [Sitio web] Bogotá. [Consulta 13 febrero 2019] Archivo pdf. Disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/18-res%20883%20de%202018.pdf>

¹⁶ ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA EDUCACIÓN, LA CIENCIA Y LA CULTURA. [Sitio web]. París. UNESCO: Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: No dejar a nadie atrás. [Consulta 23 febrero 2019]. Disponible en: <https://es.unesco.org/water-security/wwap/wwdr/2019>

debido al impacto que genera sobre los ecosistemas y la salud humana gracias a su alta toxicidad puesto que contiene compuestos de azufre, nitratos, surfactantes, metales como plomo, mercurio y níquel entre otros¹⁷. Por consiguiente se indaga la proveniencia de los efluentes a nivel industrial y se encuentra que las industrias que más generan estos efluentes son las que utilizan colorantes en sus procesos¹⁸, esto es debido a la necesidad de un alto volumen de agua en sus procesos, industrias como son las de pinturas, textil, cosmética, plásticos, entre otras utilizan colorantes sintéticos para procesos de teñido, impresión y textiles, por ejemplo, una fábrica textil con una producción de 8.000 kg de tejido por día genera un consumo de agua estimado de 1,6 millones de litros¹⁹, desechando aproximadamente el 20% de sus efluentes a aguas de superficie sin tener un tratamiento previo generando una amenaza ambiental²⁰.

La industria textil representa el 70% total de la producción de colorantes, estos compuestos que utilizan en esta industria son sustancias orgánicas disueltas con un grupo cromóforo, el cual agrega o modifica el color de un sustrato determinado, como la pintura, papel, telas etc. y así mismo tiene un grupo auxocromo el cual se encarga de la capacidad de fijación y la intensidad del colorante. Los colorantes se clasifican según su estructura química siguiendo el grupo cromóforo que tienen, los más importantes se observan en la Tabla 1²¹ y el segundo tipo de clasificación se basa en la aplicación industrial que se le brinde a estos compuestos y se aprecian en la Tabla 2.

¹⁷ RODRÍGUEZ, Diana y PÉREZ, Daniela. Degradación de cristal violeta por cwpo usando catalizadores de CuMn: Efecto de la carga de la fase activa y promotor [En línea] Trabajo de grado. Universidad de América. 2019. [Consultado 20 febrero 2019] Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7401/1/6132180-2019-1-IQ.pdf>

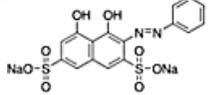
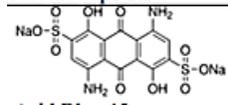
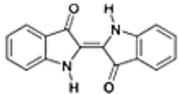
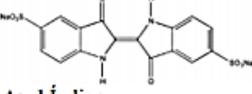
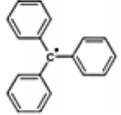
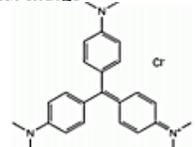
¹⁸ NARESH, Ram. Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches: Dyes Contamination in Environments, their Eco toxicological Effects, Health Hazards, and Biodegradation and Bioremediation Mechanisms for Environmental Cleanup. [En línea]. 1ra Ed. (CRC Press). Estados Unidos. 2017. [Citado el de 15 febrero del 2019] Disponible en: <https://www.worldcat.org/title/environmental-pollutants-and-their-bioremediation-approaches/oclc/993596652>. ISBN: 9781351700580 1351700588 9781315173351 1315173352 9781351700597 1351700596 9781351700573 135170057X

¹⁹ Ibid., p. 121-161

²⁰ Ibid., p. 121-161

²¹ SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

Tabla 1. Colorantes clasificados según su grupo cromóforo

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores	Ejemplo
Azoicos		Amarillo – azul	 Chromotrope 2R
Antraquinonas		Amarillo – violeta	 Acid Blue 45
Indólicos		Azul - violeta	 Azul Índigo
Triarilmetánicos		Naranja - violeta	 Violeta de Cristal

Fuente: SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. p. 19. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

Tabla 2. Colorantes clasificados según aplicación industrial

Tipo de colorante	Características	Tipo enlace/Fibra asociada
Ácido o aniónico	Muy soluble en agua	Enlace iónico / nylon, lanas
Básico o catiónico	Aniónico	Enlace iónico / acrílicos
Directo	Muy soluble en agua	Enlace iónico / viscosa
Disperso	Coloides Poco soluble en agua	Impregnación coloidal y adsorción / polyester, nylon, celulosas
Reactivo	Aniónico Muy soluble en agua	Enlace covalente / algodón, viscosa, lanas
Vat	Colide sobre fibras Insoluble en agua	Precipitación <i>in-situ</i> del colorante sobre la fibra / algodón, viscosa

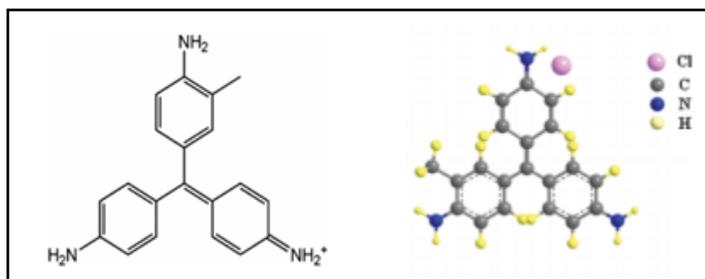
Fuente: SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. p. 20. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

Los colorantes son resistentes a los tratamientos de aguas residuales debido a su poder de tinción, puesto que en la mayoría de los colorantes es muy elevado, incluso

a concentraciones bajas (alrededor de 1ppm) hay una detección de la presencia de color. Y sin embargo, los tratamientos para la degradación de éstos compuestos en las aguas residuales como las reacciones de oxidación e hidrólisis pueden producir metabolitos tóxicos^{12 22}. Entre las familias de colorantes mencionadas, el foco de este proyecto de grado será en el colorante denominado Fucsina Básica (FB) perteneciente a la familia de los Trifenil metano.

1.3.1 Fucsina Básica. La fucsina básica es un tinte de trifenil metano, sintético y fluorescente compuesto por una mezcla de tres colorantes: pararosanilina, rosanilina y magenta II. La molécula de la FB (Figura 1) se compone de tres anillos aromáticos, di amina (-NH₂) y mono catiónico amina (NH₂⁺), se conoce en la nomenclatura como clorhidrato de rosanilina y es un colorante magenta con la fórmula química C₂₀H₁₉N₃ · HCl color verde oscuro²³.

Figura 1. Estructura química de Fucsina Básica



Fuente: AZEVEDO, Carla, *et al.* Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. *Dyes and pigments* [en línea]. p. 2. 2005, abril, 68 (2), 227-234. [Consultado 25 febrero 2019] ISSN: 0143-7208 DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.02.002

Este colorante se utiliza en su mayoría para la tinción de tejidos biológicos, específicamente en el método Ziehl Neelsen y como un agente colorante de una serie de materiales como lo son el cuero, papel, algodón, entre otros. Este tinte de trifenil metano es de tipo catiónico, composición que genera una mayor toxicidad del mismo a comparación de un tinte de carácter aniónico, esto se debe a que tiene una mayor interacción con las superficies de las membranas de las células cargadas negativamente haciendo de este un colorante con propiedades de baja

²² GÜRSES, Ahmet, *et al.* Their Structure and Properties. *Dyes and Pigments* [en línea]. 2016, mayo. 13-29. [Consultado 28 febrero 2019] DOI: 10.1007/978-3-319-33892-7_2

²³ GÜRKAN, Ramazan y ULUSOY, Halil. Development of a new analytical methodology based on the catalytic effect of Ag(I) in a new fuchsin-peroxodisulfate-1,10-phenantroline system: application to the determination of trace amounts of silver. *Journal of the Chilean Chemical Society* [en línea]. 2014, septiembre, 59 (3). 2531-2536. [Consultado 1 marzo 2019] ISSN: 0717-9707 DOI: 10.4067/S0717-97072014000300001.

biodegradabilidad, alta toxicidad y carcinogenicidad.²⁴

De la fucsina básica se desconoce un procedimiento convencional para remover este colorante de las aguas residuales, no obstante existen estudios y tratamientos realizados que tienen como principio el proceso físico de adsorción del contaminante por medio de nano partículas magnéticas²⁵. Así mismo, se han utilizado distintos materiales de síntesis, de los cuales el carbón activado es uno de los más empleados debido a su alta porosidad que le brinda buenas propiedades adsorbentes²⁶, no obstante en términos económicos es un proceso costoso. Por otro lado, se han practicado métodos como oxidación, floculación para la remoción de la FB, sin embargo los porcentajes de remoción obtenidos han sido bajos.²⁷

Tabla 3. Ficha técnica FB

Fucsina Básica	
Nombre genérico	Rojo básico 9 Magenta O Pararosanilina
Nombre químico	Benzenamine, 4-[(4-aminophenyl)(4-imino-2,5-cyclohexadien-1-ylidene) methyl]-2-methyl-, monohydrochloride
Número CAS	[632-99-5]
Colour Index (C.I.)	42510
Ionización	Básico
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ ·HCl
Peso molecular	337,85 g/mol
Solubilidad en agua	4 g/L (a 25°C)
Ph	5- 6 (solución acuosa al 1 g/L a 25°C)
Longitud de onda de máx. absorción	543 nm
Densidad aparente	500 kg/m ³

²⁴ KIZILKAYA, Bayram. Usage of Biogenic Apatite (Fish Bones) on Removal of Basic Fuchsin Dye from Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology* [en línea]. 2012, enero, 44 (1). 37-41. [Consultado 1 marzo 2019] DOI: 10.1080/01932691.2011.629497

²⁵ LIU, Xan, *et al.* Comparative studies of removal of Methyl Green and Basic Fuchsin from wastewater by a novel magnetic nanoparticles Mg-ferrites. *Journal of Dispersion Science & Technology*. [en línea]. 2014, diciembre, 35 (12). 1727-1736. [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1080/01932691.2013.871553

²⁶ CASTRO. Op. Cit., p.44

²⁷ HUANG. Op. Cit., p. 268

Fuente: MERCKMILLIPORE [Sitio web] Darmstadt: Fucsina (C.I 42510). [Consulta 10 febrero 2019] Disponible en: http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Fuchsin-C.I.-42510,MDA_CHEM-115937

1.3.2 Tratamiento de colorantes en agua residuales.

1.3.2.1 Métodos convencionales. Existen diferentes tipos de contaminantes en los cuerpos de aguas residuales, dependiendo de su origen industrial el cual puede contener material orgánico o inorgánico, o ya sea si es un contaminantes biológicos, físico o químico se debe realizar un procedimiento y para esto es necesario tener una clasificación para identificar la técnica adecuada y así tratar de la manera más eficiente el contaminante²⁸, dicha clasificación se aprecia en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Clasificación métodos según el tipo de contaminante

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

Fuente: SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. p. 20. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

En el Cuadro 1 se evidencia que para el caso de los colorantes como la FB la remoción de éste con una gran eficiencia quizá sea el tratamiento químico, teniendo en cuenta que actualmente existen métodos de tratamientos de agua residual para la eliminación de colorantes en donde se realiza la combinación de algunos

²⁸ SÁNCHEZ, Op. Cit. p. 11

procesos unitarios individuales ya sea de cualquiera de los tres métodos mencionados en el Cuadro 1 como lo son la coagulación, precipitación, adsorción, filtración por membrana, entre otros, que realmente son métodos convencionales y debido a la estructura compleja de los colorantes, éstos tienen una gran dificultad para ser eliminados²⁹. Por consiguiente, se crea la necesidad de desarrollar un proceso de tratamiento de agua residual para la eliminación de colorantes como la FB que sea eficiente y simple.

1.3.2.2 Tratamientos avanzados. Los métodos convencionales no eliminan en su totalidad algunos contaminantes, es por esto que se recurre a tratamientos avanzados los cuales se enfocan en eliminar la materia orgánica no biodegradable, sólidos en suspensión y nutrientes tóxicos³⁰. Estos métodos se conocen como procesos de oxidación avanzada (AOPs) y su objetivo está en la generación del radical hidroxilo el cual reacciona de manera rápida con la mayoría de los compuestos orgánicos, excepto los alcanos clorados³¹.

Los métodos que se encuentran dentro de esta clasificación son la ozonización, reacción Fenton, fotocátalisis, oxidación electroquímica, oxidación húmeda y la oxidación húmeda catalítica, éstos métodos utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales libres (generalmente radicales hidroxilos) el cual tiene un potencial de oxidación muy alto (2,8 V) por lo que es muy reactivo, además éste tiende a ser poco selectivo en el proceso de oxidación y no genera contaminantes al agua. La diferencia entre cada método es el procedimiento para la generación de los radicales libres, empleando energía eléctrica, ozono, peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta o pulsos de ultrasonido.³²

La oxidación húmeda es un método patentado por F.T Zimmerman³³ alrededor de la década de los treinta del siglo pasado, proceso en el cual las reacciones de oxidación se llevan a cabo a temperaturas entre 150 y 320°C y presiones entre 0,5 y 20Mpa, su implantación no se ha visto extendida debido a las extremas condiciones de operación y es por ello que para sentar éstas condiciones y reducir costos en este proceso se hace uso de los catalizadores.³⁴

1.3.2.2.1 Oxidación húmeda catalítica (CWAO). La incorporación de un catalizador en una reacción de oxidación húmeda mejora las condiciones de operación con temperaturas entre 70 y 200°C y presiones entre 5 y 50 bar (en

²⁹ RODRÍGUEZ. Op. Cit. p. 18

³⁰ SÁNCHEZ, Op. Cit. p. 11

³¹ OLLER, I., MALATO, S y SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* [en línea]. 2011, septiembre, 409 (20), 4141-4166 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

³² *Ibid.*, p. 4149

³³ DIETRICH, M.J., RANDALL, T.L y CANNEY, P.J. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater. *Environmental Progress* [en línea] 1985, agosto, 4(3), 171-177 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: doi:10.1002/ep.670040312

³⁴ *Ibid.*, p. 171

función del catalizador), reduce los tiempos de residencia³⁵, incrementa el grado de conversión del contaminante, facilita la formación de radicales libres³⁶ y también permite controlar los compuestos intermedios que se forman en la reacción conduciendo el proceso de oxidación a través de determinados mecanismos de reacción.

Los catalizadores que se emplean en reacciones CWAO deben presentar elevadas velocidades de reacción, alta actividad para favorecer la oxidación total a CO₂ y H₂O, tener una buena estabilidad y durabilidad, ser poco sensibles a venenos y/o condiciones del medio y que sean fáciles de recuperar. En el Cuadro 2 se observan algunos agentes catalíticos más frecuentes para la CWAO.

Cuadro 2. Agentes catalíticos en CWAO

Tipo de Catálisis	Catalizador	Ventajas	Desventajas
Heterogénea	Metales nobles, Ru, Pt, Pd	Actividad alta en la oxidación y mineralización	Desactivación fácil por envenenamiento
	Óxidos metálicos soportados, CuO, CoO, Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , Fe ₂ O ₃	Actividad alta en la oxidación. Económicos	Lixiviación de la fase activa
	Carbón activo		Posible combustión
Homogénea	Complejos y sales metálicas	Actividad y tasas de mineralización muy altas	Separación compleja. Posible contaminación introducida por el catalizador

Fuente: SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. p. 32. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

Como se observa en el Cuadro 2 el uso de catalizadores homogéneos implica problemas adicionales para la separación y recuperación del catalizador haciendo que su eficacia se vea disminuida puesto que introduce un contaminante nuevo en el medio limitando así su reutilización, es por esto que los catalizadores heterogéneos se les brinda mayor uso ya que su separación se puede dar por métodos físicos como filtración, centrifugación, entre otros.

El mecanismo de reacción de la oxidación catalítica por vía húmeda se lleva a cabo principalmente en 5 etapas como se observa en la Figura 2,

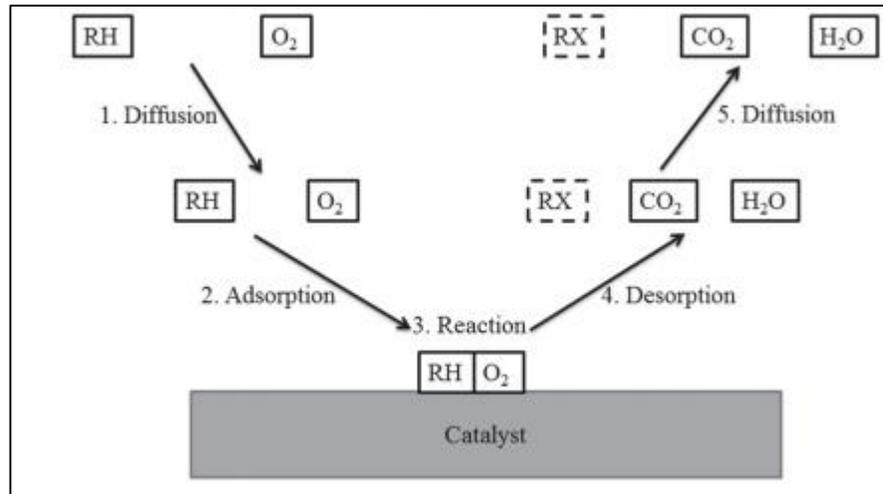
³⁵ LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today* [en línea] 1999, octubre, 53(1), p. 81-91. [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00112-1

³⁶ PINTAR, A y LEVEC, P. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: I. Kinetics of phenol oxidation. *Journal of Catalysis* [en línea] 1992, junio, 135(2), 345-357 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/0021-9517(92)90038-J

en el primer paso, el oxígeno se difunde de una fase gaseosa a una fase líquida, mientras que el sólido de material orgánico se transfiere a la fase líquida.

A continuación, los reactivos son adsorbidos sobre la superficie del catalizador donde ocurre la reacción de oxidación; en el cuarto paso los productos formados, es decir, los intermedios, el CO_2 y el H_2O se desorben al reoxidar la superficie del catalizador. Finalmente, el CO_2 se difunde a la fase gaseosa.

Figura 2. Mecanismo de reacción de CWAO heterogénea



Fuente: HEPONIEMI, Anne. Catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters. [En línea] p. 32. Oulu, Finlandia: Juvenes Print Tampere, 2015. [Citado el 20 abril 2019] Disponible en: <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526208992.pdf> ISBN: 978-952-62-0899-2

1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

El uso de catalizadores en los procesos de oxidación por vía húmeda (CWAO), resultan ser una alternativa promisoriosa para el tratamiento de aguas residuales, puesto que además de incrementar la velocidad de la reacción, permiten la producción de intermediarios que se pretenden degradar mediante oxidación catalítica hasta formar CO_2 y H_2O , empleando agentes que actúan como oxidantes fuertes.

En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos y productos, lo cual facilita su separación, estos catalizadores generalmente se componen de las siguientes partes:

1. Agente activo: Produce la aceleración de la reacción química, pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los catalizadores

metálicos son en su mayoría metales que pueden formar óxidos y son eficientes en reacciones de hidrogenación y oxidación.

2. Soporte: Debe ser un material muy poco activo en la reacción, de alta porosidad y gran superficie específica, cuya finalidad es extender el área del agente activo mediante la dispersión de este sobre su superficie, incurriendo directamente en las propiedades del catalizador como el mejoramiento de la estabilidad frente a condiciones críticas, así como facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones) evitando poner en peligro la vida útil del catalizador³⁷
3. Promotor: Son sustancias que cuando se agregan al catalizador aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. Los promotores pueden ser físicos cuando se utilizan para mantener la integridad física del soporte, o químicos cuando el aditivo aumenta la actividad del agente catalítico.

La catálisis homogénea se lleva a cabo generalmente con sales solubles de metales de transición como Cu, Fe, Ni, Co y Mn, los cuales son fáciles de obtener, tienen una alta actividad y fuerte selectividad, generalmente los catalizadores que presentan mejores resultados para este tipo de procesos son las sales de Cu o de Fe; sin embargo, son difíciles de separar y recuperar lo que ocasiona la producción de contaminantes secundarios y a su vez incurre en el encarecimiento del proceso. Como alternativa a dicho problema, se emplean los catalizadores heterogéneos que constan de una fase activa (óxidos metálicos) depositada sobre un soporte de estructura porosa. Dicho soporte da la estructura física al catalizador y debe presentar una resistencia térmica y mecánica adecuada, así como una fuerte interacción con la fase activa para proporcionar la estabilidad del catalizador y evitar pérdidas en forma de lixiviados.³⁸

Los soportes más empleados suelen ser alúmina, sílica, óxidos de Ce, Ti, Zn, Zr, ciertos aluminatos y algunas zeolitas³⁹. El tamaño de las partículas de dichas superficies cumple una función importante, pues se encuentra inversamente correlacionado con el área superficial del sólido, por lo que entre menor sea el tamaño de partícula mayor será el área para reaccionar.

El uso de la catálisis heterogénea en la química industrial y principalmente en el

³⁷ CARBALLO, Luis. Introducción a la catálisis heterogénea. En: Universidad Nacional de Colombia. [Sitio web] Bogotá: Facultad de ingeniería. [Consulta 20 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://bdigital.unal.edu.co/43138/6/9587012070_Parte%201.pdf

³⁸ 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. [en línea] Tesis de pregrado. Universidad de América, 2018. Disponible en: repositorio.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6963/.../6132098-2018-2-IQ.pdf

³⁹ INCHAURRÓNDO, N.S, *et al.* Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. *Chemical Engineering Journal* [en línea] 2012, Agosto, 198-199, 426-434. [Consulta 20 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.103

tratamiento de sustancias contaminantes se exhibe como una gran alternativa frente a los problemas de la contaminación ambiental y puede ser un medio eficiente para la descontaminación, remediación y reducción de productos contaminantes y desechos peligrosos.⁴⁰

1.4.1 Catalizadores de Hierro. Los catalizadores que contienen en su estructura cierta cantidad de Fe, proporciona alta eficiencia y selectividad para la formación de CO₂, el cual constituye un producto final de la reacción de oxidación de contaminantes orgánicos. Los catalizadores de Fe presentan una mayor flexibilidad, selectividad y demanda puesto que poseen costos bajos al ser uno de los metales más abundantes del planeta, a su vez sufren un desgaste menor en comparación de otros metales, lo que disminuye las pérdidas de selectividad⁴¹.

1.4.2 Obtención de catalizadores. La síntesis de catalizadores se da generalmente mediante el uso de procesos convencionales, siendo estos mezclado, impregnación y precipitación, los cuales se diferencian entre sí por los pasos a seguir, no obstante en la mayoría de las preparaciones se encuentran las siguientes operaciones unitarias: mezclado, precipitación, lavado, filtración, secado, calcinación y en algunos casos se realiza molienda o procesado para producir un fino polvo o pellets respectivamente.⁴²

En un inicio, el material catalítico se mezcla con el material soporte, de esta manera la sal metálica (fase activa) se arrastra dentro de los poros del soporte mediante grandes fuerzas capilares, una vez se satura el sólido con dicha solución, este se somete a un proceso de secado y calcinación que se divide en cuatro etapas; en la primera se elimina el líquido de la parte externa y el retenido en los poros del soporte; en la segunda se da la evaporación del líquido hacia afuera mediante el vapor generado en los poros; en la tercera etapa el líquido de los poros se vaporiza y el agua absorbida en el proceso será la única retenida en estos; en la cuarta y última etapa se retira el agua absorbida hasta el valor de humedad deseado.⁴³

Una vez se finaliza el secado, se prosigue a la activación del catalizador a partir de un proceso de calcinado o reacción a temperaturas superiores a 200°C. Con la calcinación se busca modificar las propiedades físicas y químicas del catalizador, cambiando el tamaño de poro y la distribución de su tamaño. Dichos cambios, alteran la selectividad, actividad, durabilidad y resistencia mecánica del catalizador. Mediante esta reacción, se descomponen las sales metálicas produciendo los correspondientes óxidos, los cuales corresponden al estado activo del metal. Así

⁴⁰ CARBALLO, Op. Cit. p. 7

⁴¹ SINGH, Kunwar, *et al.* Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials* [en línea] 2011, febrero, 186(2-3), 1462-1473. [Consultado 20 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.032

⁴² CUEVAS, Rogelio. Métodos de preparación de catalizadores sólidos. En: Universidad Autónoma de México [Sitio web] México. [Consulta 24 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf

⁴³ CARBALLO, Op. Cit. p. 172

mismo, la calcinación ofrece algunos beneficios a la catálisis entre los que se encuentra: remoción de materiales no deseados en el catalizador, disminuye la sinterización, promueve la reacción del material catalítico con el sólido, entre otros.

Las operaciones de secado y calcinación se diferencian entre sí principalmente por la temperatura a la que se llevan a cabo; puesto que el secado ocurre alrededor de los 100°C, mientras que el calcinado de da en un rango de temperatura de 200°C hasta 1200°C.

1.4.2.1 Método de impregnación. El método de impregnación constituye un proceso de preparación de catalizadores heterogéneos convencional y se encuentra conformado por tres pasos principales los cuales son:

1. Contacto entre en soporte y la solución del agente activo por un periodo de tiempo determinado.
2. Secado del soporte para la extracción del líquido embebido.
3. Activación del catalizador mediante calcinación, reducción u otro tratamiento adecuado.

Así mismo, el contacto entre el soporte y el material catalítico se puede dar de dos formas dependiendo de la cantidad total de solución; en la incorporación con exceso de solución el soporte se sitúa en una pantalla y luego se sumerge en una cantidad en exceso de solución por un periodo de tiempo definido por la impregnación total, por otro lado, se encuentra la impregnación seca o húmeda incipiente con la cual se logra un control más preciso. En dicha técnica el soporte se pone en contacto con una solución de concentración adecuada, correspondiente en cantidad al volumen de poro total conocido o ligeramente menor. El catalizador se mantiene en agitación con un cilindro o tambor, y se asperge según sea necesario con una solución de sal por pulverizadores. La desventaja es que se obtiene una distribución más pobre de los precursores, lo que inhibe la actividad de transportador sólido de oxígeno.

Para ambas técnicas la principal variable operativa es la temperatura que afecta la solubilidad del precursor, viscosidad de la solución y, como consecuencia, el tiempo de humectación.⁴⁴

1.4.2.2 Método de impregnación asistida por ultrasonido. El ultrasonido resulta tener un potencial significativo en la síntesis de catalizadores heterogéneos, llevada a cabo por métodos convenciones asistidos por esta técnica, su principal ventaja

⁴⁴ PEREGO, Carlo y VILLA, Pierluigi. Catalyst preparation methods. En: Politecnico di Milano [Sitio web] Milano: Elsevier Science [Consulta 23 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: <https://faculty.psau.edu.sa/filedownload/doc-13-pdf-fe59c7995755aa739facd4144d45247b-original.pdf>.

reside en el hecho de que el ultrasonido ayuda a fragmentar la partícula, lo que resulta en un tamaño de partícula más pequeño en comparación con el proceso convencional^{45 46 47 48} lo que incrementa la dispersión metálica y permite un considerable decrecimiento en el tiempo del proceso de modificación sin deteriorar las propiedades del producto final⁴⁹. La principal razón por la que se da esta disminución de tamaño se debe a la formación de burbujas de cavitación y el colapso sucesivo que conduce a la rotura de las partículas de los tamaños expuestos debido a las ondas de choque y microjets.

Normalmente, el paso de las ondas ultrasónicas a través de la solución genera regiones de alta y baja presión en el medio líquido, lo cual impulsa las diferentes etapas de la cavitación. El colapso de las cavidades da como resultado la generación de puntos calientes con temperaturas tan altas como 5000 K y presiones de hasta 1000 bar. Además, la liberación de energía cavitacional provoca una micromezcla intensa que mejora la velocidad de transferencia del soluto o agente activo en el caso de los catalizadores y la velocidad de nucleación. Existen ciertos informes de la literatura que confirman el papel prometedor del ultrasonido en la obtención de materiales de menor tamaño de partícula^{50 51} y así mismo se establece claramente que los catalizadores sintetizados por ultrasonido son eficientes con una buena actividad catalítica y características morfológicas mucho mejores en comparación con catalizadores sintetizados convencionalmente⁵².

No obstante, debe tenerse en cuenta los parámetros establecidos para llevar a cabo el proceso puesto que el potencial y las aplicaciones del ultrasonido están directamente relacionados con la elección de estos. Por ejemplo, la frecuencia es un parámetro crucial en medios acuosos, ya que a bajas frecuencia (20 y 80 kHz) conducen preferentemente a alteraciones físicas como micro convección, ondas de

⁴⁵ JORDENS, Jeroen, *et al.* Braeken Sonofragmentation: Effect of ultrasound frequency and power on particle breakage. *Crystal Growth & Design* [en línea] 2016, septiembre, 16 (11), 6167-6177 [Consultado 23 marzo 2019] DOI: doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00088

⁴⁶ BANG, Jin Ho y SUSLICK, Kenneth S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials* [en línea] 2010, 22, 1039-1059 [Consultado 23 marzo 2019] DOI: 10.1002/adma.200904093

⁴⁷ KUSTERS, K.A, *et al.* Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders. *Chemical Engineering Science* [en línea] 1993, diciembre, 48(24), 4119–4127. [Consultado 23 marzo 2019] DOI:10.1016/0009-2509(93)80258-r

⁴⁸ SUMARI, Sumari., ACHMAD, Roesyadi y SUMARNO, Sumarno. Effects of ultrasound on the morphology, particle size, crystallinity, and crystallite size of cellulose. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering* [en línea] 2013, enero, 14(4), 229-239 [Consultado 23 marzo 2019] ISSN 1582-540X.

⁴⁹ PÉREZ, A., *et al.* Catalytic activity of Co–Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis. *Catalysis Today* [en línea] 2011, noviembre, 176(1), 286–291. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.cattod.2010.11.088

⁵⁰ NEPPOLIAN, B, *et al.* Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application. *Ultrasonics Sonochemistry* [en línea] 2008, octubre, 15(4), 649–658. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2007.09.014

⁵¹ LI, H, *et al.* Novel Fe doped mesoporous TiO₂ microspheres: Ultrasonic–hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* [en línea] 2010, abril, 42(6), 1844–1849. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.physe.2010.02.008

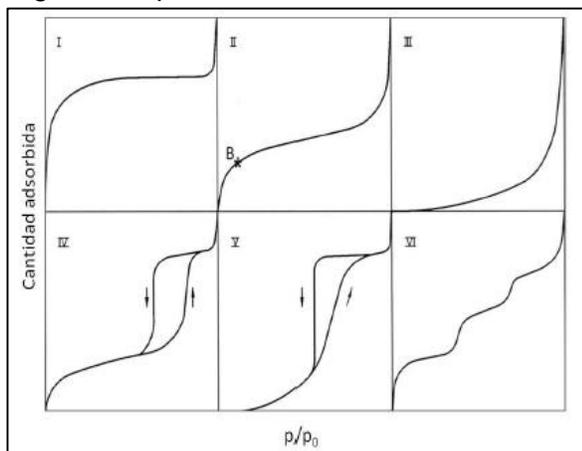
⁵² AMBATI, R., y GOGATE, P.R. Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO₂ catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* [en línea] 2018, julio, 40, 91–100. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.07.002

choque, microjets, etc., mientras que a altas frecuencias (150 y 2000 kHz) se producen efectos químicos y se favorece la formación de especies de radicales hidroxilos. En general cuando un medio es sometido a ultrasonido, se presentan una gran cantidad de alteraciones fisicoquímicas, como el aumento de la cinética, cambios en los mecanismos de reacción, efectos de emulsificación, erosión, cristalización, precipitación, etc.⁵³

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS PARA LOS SOPORTES CATALÍTICOS

- **Propiedades texturales (área superficial y distribución de tamaño de poros).** La fisisorción de gases es la técnica más usual para determinar el área superficial y distribución de tamaños de poros de soportes y catalizadores, dicha técnica involucra fuerzas de Van der Waals a partir del contacto entre un gas y el sólido. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura se puede describir mediante una isoterma de adsorción, con las cuales se logra identificar el volumen adsorbido, el área superficial del sólido, la distribución y el tamaño del poro y los calores de adsorción. Dependiendo de la porosidad del soporte, la isoterma se podrá clasificar según 6 tipos (Figura 3), lo cual ayudará a identificar el tamaño del poro, la fuerza de interacción entre adsorbente- adsorbato, entre otras propiedades.

Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción



BRICENO, Nelson. Aerogeles de carbono como soportes catalíticos para la síntesis Fischer -Tropsch [en línea]. p. 46. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014. [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/36555/1/198008>

⁵³ CHATEL, Gregory. Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. [en línea] 2018, julio, [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.cogsc.2018.07.004

Para la determinación de áreas superficiales, se utiliza el método B.E.T., dicha teoría está basada en la de Langmuir y tiene varias consideraciones: No existen sitios preferenciales de adsorción, no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

- **Análisis del contenido de impurezas** Mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM) es posible obtener información directa sobre la morfología y el tamaño de partículas, además del grado de interacción entre las fases, por otro lado, se encuentra el análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), el cual permite el análisis químico del área superficial a estudiar, dicha técnica es principalmente utilizada para un estudio cualitativo.

Adicionalmente, el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) aplicado como fuente de ionización en espectroscopia de emisión óptica permite obtener límites de detección muy pequeños para la mayor parte de los elementos químicos, y la abundancia isotópica de los elementos sirve como patrón para identificar especies presentes en la muestra. El ICP se emplea en análisis químico elemental (cualitativo, semicuantitativo y cuantitativo) y para medir relaciones isotópicas en una gran variedad de muestras.

- **Determinación del punto isoeléctrico** Los materiales carbonosos son un tipo especial de anfóteros, debido a la distribución de grupos superficiales que contienen oxígeno y que surgen del ambiente químico donde se encuentren (mezcla oxidativa de gases, aire, proceso de activación). En soluciones acuosas se da la coexistencia de sitios superficiales de carga positiva o negativa según el pH del medio teniendo en cuenta que dichos sitios son distintos para cada tipo de carga. El valor de pH para el cual la carga global de la partícula es cero corresponde a su punto isoeléctrico (pI), de esta manera cuando $pH = pI$, la carga global de la superficie es cero. Si $pH > pI$, la superficie del carbón atrae cationes, y si $pH < pI$, atrae aniones. Para hallar dicho punto, se puede recurrir a métodos usuales como: Electroforesis, Neutralización a pH constante, y la Técnica de pH de equilibrio.
- **Caracterización de la química superficial** Para dicha caracterización se debe determinar la cantidad de heteroátomos y la naturaleza de los grupos funcionales, una forma de estudiar la química superficial es mediante la descomposición selectiva de los grupos con oxígeno con un tratamiento térmico, por tal razón, se suele utilizar la desorción a temperatura programada (TPD) con la cual se logra monitorear las reacciones ocurridas en los soportes expuestos a un calentamiento con gas inerte, el cual provoca un aumento de energía térmica mayor que las energías de adsorción lo que permite su desorción. Posteriormente, con un detector de conductividad térmica (TCD) se cuantifican

las especies desorbidas sin despreciar su naturaleza.⁵⁴

1.6 BORRA DE CAFÉ

El café constituye uno de los productos agrícolas cultivados en gran extensión en el mundo, y se utiliza principalmente como bebida, a partir del molido de sus granos siendo la borra de café el principal desecho de la industria y comercio dedicados a esta actividad.

Según reportes de la Organización internacional del Café, para el 2010 se obtuvo una producción mundial de más de 8 millones de toneladas de granos de café, lo que indica que se generan altos volúmenes de materia residual, teniendo en cuenta que solamente el 9,5% del fruto fresco se utiliza en la preparación de la bebida, mientras que el 90,5% queda en forma de residuo⁵⁵.

A pesar de que estos residuos están constituidos por compuestos que pueden tener interés comercial, este material vegetal no tiene un uso específico definido y un porcentaje significativo va para los rellenos sanitarios⁵⁶. La borra de café presenta la siguiente composición química⁵⁷:

Cuadro 3. Composición química de la borra de café

Componente	%	Componente	%	Componente	%
Humedad	7 – 8	Ácido tánico	0,9	Aminoácidos (% proteína)	
Proteína cruda	10 – 12	Ácido palmítico	43,2	Alanina	6,23
Fibra cruda	35 – 44	Ácido palmitoléico	0,4	Valina	9
Nitrógeno libre	13 – 18	Ácido esteárico	9,7	Metionina	2
Ceniza	0,25 – 1	Ácido oléico	14	Isoleucina	6,3
Calcio	0,08	Ácido linoléico	37	Leucina	13,4
Magnesio	0,01	Ácido arachídico	3,8	Tirosina	4,2
Potasio	0,04	Ácido gadoléico	0,4	Fenilalanina	8,3

⁵⁴ BRICEÑO, Nelson. Aerogeles de carbono como soportes catalíticos para la síntesis Fischer -Tropsch [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014. [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/36555/1/198008.2014.pdf>

⁵⁵ VALENCIA, Nelson. Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. En: BIBLIOTECA VIRTUAL DE DESARROLLO SOSTENIBLE Y SALUD AMBIENTAL [Sitio web] Manizales: Seminario Internacional Gestión Integral de Residuos Sólidos y Peligrosos [Consulta en 27 marzo 2019] Archiva pdf. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/acodal/xxx.pdf>

⁵⁶ CASTELLAR, Op. Cit., p.43

⁵⁷ ANGARITA, Fernando. Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III) [en línea] Tesis de pregrado. Universidad Libre sede Bogotá, 2013. [Consultado 20 febrero 2019] Disponible en: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11292/BORRA%20DE%20CAF%C3%89%20COMO%20MATERIAL%20ADSORBENTE%20PARA%20LA%20REMOCION%20DE.pdf?sequence=1&isAlloved=y>

Cuadro 3: (Continuación)

Componente	%	Componente	%	Componente	%
Sodio	0,03	Ácido behénico	0,2	Lisina	2,9
Fósforo	0,01	Ácidos grasos libres	7,6	Histidina	2,2
Manganeso	26,8 ppm	Valor de yodo	85 - 93	Arginina	Trazas
Zinc	10 ppm	No. Saponificación	185 - 193	Hidroxiprolina	1
Cobre	35 ppm	Valor de peróxido	11 - 17	Glicina	7,6
Cloruros	-			Serina	1,9
Selenio	0,26 ppm			Ácido glutámico	18,6

Fuente: ANGARITA, Fernando. Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III) [en línea] p. 23. Tesis de pregrado. Universidad Libre sede Bogotá, 2013. [Consultado 20 febrero 2019] Disponible en: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11292/BORRA%20DE%20CAF%20C3%89%20COMO%20MATERIAL%20ADSORBENTE%20PARA%20LA%20REMOCION%20DE.pdf?sequence=1&isAllowed=v>

La borra de café ha sido utilizada para la producción de carbón activado⁵⁸, el cual ha demostrado ser un material con gran efectividad en la remoción de diversos tipos de contaminantes, entre los que se encuentran los colorantes⁵⁹ además de ser empleado como soporte catalítico para distintos agentes activos. Por otro lado, la borra de café resulta ser un material altamente carbonoso; compuesto que presenta muy interesantes propiedades como soporte catalítico⁶⁰, entre las que se encuentra la posibilidad de modificar la superficie específica, la porosidad y la química superficial. Más aún, los soportes carbonosos presentan la ventaja de ser materiales inertes en el medio reaccionante líquido⁶¹. Por otro lado, según la literatura encontrada se encuentra que los carbones cumplen algunos de los requisitos deseados para un buen soporte: inercia química, estabilidad (especialmente en ausencia de oxígeno molecular), resistencia mecánica, alta superficie y óptima porosidad.⁶²

⁵⁸ CASTRO, Óp. Cit. p. 82

⁵⁹ MORENO, Óp. Cit. p. 2

⁶⁰ DADYBURJOR, D.B. Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts. *AIChE Journal* [en línea] 1988, enero, 34(1), 174–175. [Consultado el 23 marzo 2019] DOI:10.1002/aic.690340129

⁶¹ LEDERHOS, Cecilia., FÍGOLI, Nora y L'ARGENTIÈRE, Pablo C. Carbon como soporte de un catalizador selectivo en la hidrogenación de 1-heptino. En: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS Y PETROQUIMICA. [Sitio web] Argentina. [Consulta 30 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/228713704_CARBON_COMO_SOPORTE_DE_UN_CATALIZADOR_SELECTIVO_EN_LA_HIDROGENACION_DE_1-HEPTINO

⁶² HUIDOBRO, Ana. Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetalicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO₂. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de Alicante, 2003 [Consultado 1 abril 2019] Disponible en: <http://www.cervantesvirtual.com/downloadPdf/telas-de-carbon-como-soporte-de-catalizadores-bimetalicos-ptsn-efecto-promotor-de-tiosub2sub--0/>

1.7 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química se define como el estudio de la velocidad con que un sistema químico se acerca a una condición de equilibrio⁶³ y la rapidez con la que se desarrolla⁶⁴ mediante distintos parámetros como la presión, la temperatura y las concentraciones del reactivo, que a su vez se determinan por el orden de la reacción y la energía de activación. Por otro lado, la cinética química ayuda a establecer el mecanismo de reacción por el cual los reactivos se transforman en los respectivos productos, haciendo una minuciosa evaluación de la cantidad de productos que se generan en el transcurso de la reacción⁶⁵. Si bien, gracias a las expresiones matemáticas generadas es posible predecir el desempeño del catalizador.⁶⁶

1.7.1 Velocidad de reacción. La velocidad de reacción de una reacción química normalmente se determina con respecto a la velocidad con la que se consume un reactivo o se genera un producto y se expresa en medidas de área o peso del catalizador⁶⁷. Es decir que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de crecimiento o descomposición de la concentración del componente a analizar con respecto al tiempo⁶⁸.

Para establecer la ley de velocidad de una reacción haciendo uso de los métodos existentes, es necesario realizar el seguimiento de la concentración de alguno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo. En este trabajo, se utilizarán las propiedades ópticas del reactivo (Fucsina Básica) medibles a partir de la espectroscopia Uv-Vis como parámetro de seguimiento de la degradación del contaminante. La velocidad de reacción de la mineralización de la Fucsina Básica, se determinará, inicialmente, con base en el planteamiento y desarrollo de una ecuación diferencial de concentración de FB respecto al tiempo como se muestra en la Ecuación 1, siendo v el número de moles que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de masa de catalizador (mol/s*g de catalizador).

⁶³ HARRIS, Gordon. Cinética Química. [en línea] Boston: Reverté s.a, 1973. [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://es.scribd.com/document/366263571/Gordon-Harris-CINETICA-QUIMICA-pdf>

⁶⁴ BARCELO, Icela y SOLIS, Hugo. Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea. [en línea] México D.F: Universidad Autónoma Metropolitana. 2010 [Citado 24 marzo 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11191/424>

⁶⁵ RIAÑO, Óp. Cit. p. 47

⁶⁶ CARBALLO, Óp. Cit. p. 130

⁶⁷ FOGLER, H.S. Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas [en línea] 3ª .ed. Mexico: Prentice Hall. 2001. [Citado el 15 marzo 2019] Disponible en: https://www.academia.edu/31081071/Fogler_elementos_de_ingenieria_de_las_reacciones_quimicas_150827_030617_lva1_app

⁶⁸ AVERY, H.E. Cinética química básica y mecanismos de reacción. [en línea] Barcelona: Reverté, 1982. [Citado el 15 marzo 2019] Disponible en: <https://kidboobi-da036.firebaseio.com/22/Cinetica-Quimica-Basica-Y-Mecanismos-De-Reaccion.pdf>

Ecuación 1. Ecuación diferencial de concentración respecto al tiempo

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

Fuente: ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. párr. 9. Valencia [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6752/Articulo%20docente%20Problema%20CQ%20nyk.pdf>

Por otro lado, la Ecuación 2 representa una expresión alterna de la velocidad de reacción basándose en la ecuación cinética:

Ecuación 2. Velocidad de reacción a partir de la ecuación cinética

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

Fuente: ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. párr. 12. Valencia [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6752/Articulo%20docente%20Problema%20CQ%20nyk.pdf>

- **Orden de reacción** el orden de reacción corresponde al término n de la Ecuación 2 mostrada anteriormente, el cual representa las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones del reactivo o producto que se van a analizar; de esta manera es posible hacer una relación directamente proporcional entre la velocidad de reacción y las concentraciones en cierta proporción. Generalmente dichos exponentes son números enteros positivos; no obstante, en algunas ocasiones pueden llegar a ser fraccionarios y/o negativos. No se pueden deducir mediante la estequiometría de la reacción.

1.7.2 Constante de la velocidad de reacción. la constante de la velocidad de reacción hace referencia al término K de la Ecuación 2 mostrada anteriormente; este término cinético a diferencia del orden de reacción es independiente de las concentraciones de las especies presentes en el sistema, y se ve influenciada principalmente por la temperatura, la presión y la presencia de un catalizador. El valor tomado por la constante definirá si la reacción es lenta o rápida.

La expresión que relaciona la velocidad de reacción con temperatura específica fue propuesta por el químico Arrhenius mostrada en la Ecuación 3, presentando una energía de activación mínima (E_a) que debe poseer la molécula del reactivo para que ocurra la reacción, siendo así una barrera para la transferencia de energía entre moléculas, y la cual se determina de forma experimental variando la temperatura de reacción⁶⁹.

⁶⁹ FOGLER, Op. Cit. p. 69

Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius

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

Fuente: FOGLER, H.S. Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas [en línea] p. 69. 3a .ed. Mexico: Prentice Hall. 2001. [Citado el 15 marzo 2019] Disponible en: https://www.academia.edu/31081071/Fogler_elementos_de_ingenieria_de_las_reacciones_quimicas_150827030617_lva1_app

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

1.7.3 Ecuación concentración – tiempo. Partiendo de la Ecuación 2, en donde n es el orden de reacción (adimensional) y k es la constante cinética, y cuyas unidades dependen del valor del orden de reacción (n). Al igualar ambas expresiones de velocidad anteriormente mostradas e integrando para diferentes valores de n (0, 1 y 2) se obtienen tres ecuaciones que describen el comportamiento del reactivo analizado en función del tiempo. Los resultados de estas integraciones se ilustran a continuación⁷⁰.

Ecuación 4. Conjunto de ecuaciones que resultan de la integración en tres supuestos: orden 0, 1 y 2

$\frac{d[FB]}{dt} = -k$	$\frac{d[FB]}{dt} = -k[FB]$	$\frac{d[FB]}{dt} = -k[FB]^2$
$[FB] = [FB]_0 - kt$	$\ln[FB] = \ln[FB]_0 - kt$	$\frac{1}{[FB]} = \frac{1}{[FB]_0} + kt$

Fuente: ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. párr. 13. Valencia [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6752/Articulo%20docente%20Problema%20CQ%20nyk.pdf>

A partir de lo anterior, si se elabora una tabla de datos correspondiente a la concentración de FB en función del tiempo, será posible establecer el orden de reacción y la constante cinética acorde al cumplimiento de las siguientes proposiciones:

⁷⁰ ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. Valencia [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6752/Articulo%20docente%20Problema%20CQ%20nyk.pdf>

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

2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN BORRA DE CAFÉ

Si bien, el desempeño catalítico depende de varios factores como la alta dispersión de la fase activa, la reducibilidad, la accesibilidad a los sitios activos, e interacción del metal con el soporte; dichas propiedades varían en gran medida según el método de síntesis⁷¹, la carga de la fase activa y el tipo de soporte⁷², por lo cual son factores importantes a tener en cuenta al momento de sintetizar un catalizador y seleccionar sus respectivos componentes y la interacción entre estos, ya que como se mencionó inicialmente, afectara directamente la actividad catalítica del sólido.

De acuerdo a lo anterior se plantea un diseño factorial para la síntesis de los catalizadores como se puede observar en la Figura 4, cuyas variables independientes son la carga de la fase activa (Hierro) y el método de incorporación del hierro al soporte, siendo este la borra de café a evaluar. A su vez, se establecen 3 niveles para cada variable (2,5%, 5% y 10%) (Impregnación húmeda, ultrasonido 10 min. y ultrasonido 30 min), para una elaboración total de 18 experimentos con réplicas para garantizar la reproducibilidad de los resultados, y siendo la variable respuesta el porcentaje de remoción de la última muestra. Para el caso de la cantidad de soporte (borra de café) a emplear, se realizaron ensayos previos utilizando cargas entre 0,5 y 5 g/L; no obstante, se estableció una carga de café de 0,5 g/L para mayor comodidad con respecto a la observación y toma de muestras de la degradación de la FB puesto que con cantidades mayores la reacción ocurre de manera acelerada.

A pesar de que la información sobre procesos de oxidación de FB no es basta, la selección del hierro como fase activa se realizó basándose en trabajos en donde se llevó a cabo una degradación ultrasónica tipo Fenton con un catalizador de hierro, obteniendo un porcentaje de remoción hasta del 84,1%⁷³, así mismo en el estudio realizado por Ning y colaboradores, se encontró una degradación de más del 98% a temperatura ambiente mediante una reacción Fenton usando Fe^{3+} como ión catalítico⁷⁴, resaltando la capacidad que poseen los óxidos de hierro de formar estructuras poco cristalinas lo que aumenta su actividad catalítica, además tiene una alta eficiencia en procesos de degradación de contaminantes orgánicos.⁷⁵ Por

⁷¹ MUÑOZ, Mónica del Pilar. Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor oxidativo de etanol. [en línea] Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014 [Consultado 12 abril 2019] Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/49050/1/monicadelpilarmu%C3%B1ozcardenas.2014>

⁷² AGUILA, Gonzalo. Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de CH_4 y Co. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de Chile, 2010 [Consultado 12 abril 2019] Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-aguila_ga/pdfAmont/cf-aguila_ga.pdf

⁷³ LAN, R.J., LI, J.T., y CHEN, B.H. Ultrasonic Degradation of Fuchsin Basic in Aqueous Solution: Effects of Operating Parameters and Additives. *International Journal of Photoenergy* [en línea] 2013, septiembre, 1–7. [Consultado 20 abril 2019] DOI:10.1155/2013/893131

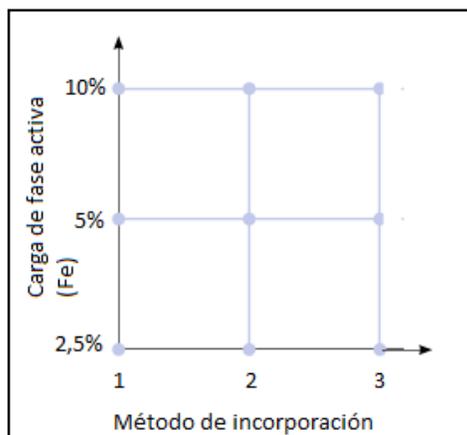
⁷⁴ NING, J., *et al.* SiO₂ Stabilized Magnetic Nanoparticles as a Highly Effective Catalyst for the Degradation of Basic Fuchsin in Industrial Dye Wastewaters. *Molecules* [en línea] 2018, octubre, 23(10), 2573. [Consultado 20 abril 2019] DOI:10.3390/molecules23102573

⁷⁵ MELÉNDEZ, Nicolás y NAVARRO Alejandra. Evaluación de la degradación de azul de metileno mediante la

otro lado, las cargas de dicho metal se establecieron según los porcentajes empleados en la oxidación de colorantes sintéticos con cierta similitud a la FB, como lo son el azul de metileno⁷⁶ y el cristal violeta⁷⁷, las cuales emplean cargas entre 1 y 10 %⁷⁸, por lo que para este proyecto se hace la propuesta manteniendo dicho rango y aplicando una secuencia del doble de carga según la anterior (2,5, 5 y 10 %) ,con el fin de encontrar la concentración máxima a la cual la impregnación es exitosa sin producir bloqueo de poros, mala dispersión o reducción excesiva del área superficial.

Para la selección del método de incorporación se tuvo en cuenta una de las técnicas convencionales más usadas para la preparación de catalizadores heterogéneos siendo esta la impregnación húmeda, que además permite una buena distribución del metal sobre el soporte⁷⁹, como método alternativo se propuso la impregnación asistida por ultrasonido ya que tras varios estudios se ha reportado que la irradiación de olas de ultrasonido durante el proceso de impregnación mejora la morfología, área de superficie específica, distribución del tamaño de partícula, dispersión de los sitios metálicos, y por lo tanto, la actividad catalítica del sólido⁸⁰, además de permitir una considerable disminución en el tiempo del proceso sin deteriorar las propiedades del producto final.⁸¹

Figura 4. Diseño factorial 3²



Fuente: elaboración propia

técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la pontificia universidad javeriana. [en línea] Tesis de pregrado. Universidad de América, 2018 [Citado 13 abril 2019] Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7394/1/6132170-2019-1-IQ.pdf>

⁷⁶ CASTRO. Óp. Cit. p. 2

⁷⁷ VALLET. Óp. Cit. p. 41

⁷⁸ GARCIA, J.C. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas [en línea]. 2012, diciembre, 17(3), 303. [Consultado 17 marzo 2019]. DOI: 10.11144/javeriana.SC17-3.rdc

⁷⁹ CARBALLO. Op. Cit. p. 61

⁸⁰ PÉREZ. Op. Cit. p. 286

⁸¹ CHATEL. Op. Cit. párr. 17-19

Tabla 4. Ensayos a realizar según el DOE

Factor B (Carga de Fe)	Factor A (Método de incorporación)		
	Impregnación húmeda	Ultrasonido 10min	Ultrasonido 30min
2.5 %	Experimento 1*: Impregnar durante 12 h 2,5% Fe	Experimento 4*: Impregnar durante 10min 2,5% Fe	Experimento 7*: Impregnar durante 30min 2,5% Fe
5 %	Experimento 2*: Impregnar durante 12 h 5% Fe	Experimento 5*: Impregnar durante 10min 5% Fe	Experimento 8*: Impregnar durante 30min 5% Fe
10 %	Experimento 3*: Impregnar durante 12 h 10% Fe	Experimento 6*: Impregnar durante 10min 10% Fe	Experimento 9*: Impregnar durante 30min 10% Fe

Fuente: elaboración propia

*Se utilizan 0,5g/L de soporte catalítico (borra de café)

A continuación, se describe el procedimiento realizado para la obtención de los óxidos de hierro soportados en borra de café, iniciando con el tratamiento previo al que debe someterse el material vegetal, cuyo objeto es proporcionar las propiedades adecuadas para mejorar la estabilidad del catalizador.

2.1 ADAPTACIÓN DE LA BORRA DE CAFÉ

Para la selección del soporte, la borra de café al ser un material carbonoso éste tiene ventajas en la catálisis heterogénea ya que posee parámetros específicos que brindan estabilidad a este material como soporte catalítico⁸², como la resistencia de la estructura de carbón en un medio ácido/básico, la posibilidad de controlar la porosidad y el área superficial manipulando factores como temperatura y agentes que modifiquen sus características y así hacerlo adecuada para una determinada reacción. Así mismo, un material carbonoso tiene la facilidad de recuperar, purificar y reciclar el metal utilizado como fase activa en el catalizador haciendo uso de las cenizas con altas concentraciones de metal que se obtienen tras quemar el catalizador después de su uso, contribuyendo a una recuperación económica del proceso y disminuyendo la generación de grandes cantidades de residuos sólidos.

De igual manera, la función del soporte catalítico no se limita a mantener la fase activa dispersa y homogénea sobre éste, sino que también contribuye en la actividad y selectividad catalítica debido a la posibilidad de formación de diversas fases metálicas como los resultados de las posibles interacciones del metal-soporte y metal-metal⁸¹. Por consiguiente, el comportamiento de los catalizadores

⁸² STASSI, Julieta. Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014. [Consultado 29 julio 2019]. Disponible en: <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8080/tesis/handle/11185/714>

soportados sobre materiales carbonosos se ve influenciado por aspectos como el área superficial, porosidad, propiedad inerte y su química superficial, siendo el último aspecto al cual se le debe brindar importancia para este tipo de materiales y por esta razón para la preparación de catalizadores soportados sobre borra de café hay que tener en cuenta la presencia de sitios físicamente accesibles y químicamente activos y el uso de una solución adecuada para evitar pérdidas de dispersión dado por las fuerzas de repulsión, ya que dependiendo de la relación entre el pH de la solución y el punto isoeléctrico del soporte este se polarizará, de manera tal que podrá adsorber aniones o cationes según sea el caso.

Para mejorar el área superficial, el soporte debe poder dispersar las partículas pequeñas del metal de la fase activa, esto depende de la presencia de grupos funcionales en la superficie del material carbonoso que cuanto menos funcionalizado se encuentre el soporte éste resulta más inerte por lo cual el metal de la fase activa tendrá mayor reducibilidad y así sus partículas metálicas logren anclarse a la superficie del soporte de material carbonoso. Dicho esto, se tiene que los métodos más comunes para generar posibles sitios de anclaje (grupos funcionales) sobre la superficie carbonosa son la oxidación (cuya resistencia a la oxidación depende del grado de pureza del material), el uso de aditivos poliméricos, métodos físicos o ultrasonido y el empleo de heteroátomos para introducir cambios significativos en la morfología, dureza, conductividad eléctrica y reactividad química del material.

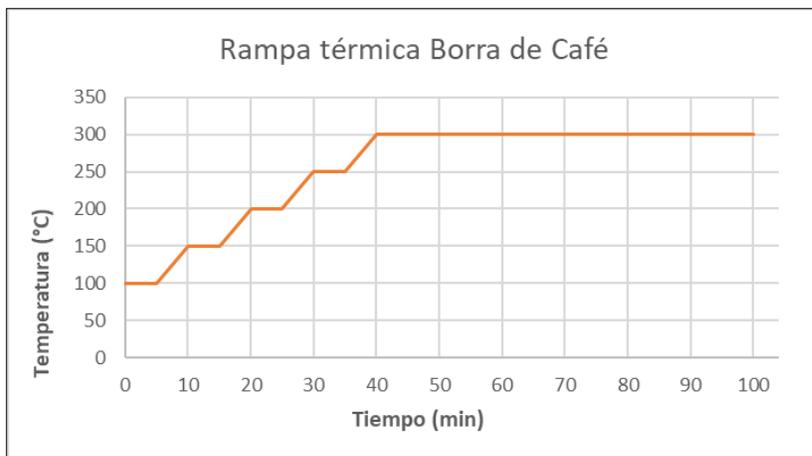
Así mismo, también existen otras maneras de modificar la química del soporte para conseguir las características buscadas; como el tratamiento térmico a temperaturas entre los 1600°- 2200 °C, lo cual genera una disminución del área superficial y un aumento en el ordenamiento cristalino y el tamaño de estos últimos. Es por esto necesario someter a la borra de café a un tratamiento previo a la incorporación del agente activo, con el objeto de que pueda ser aprovechada en la problemática a tratar en el presente proyecto en el papel de soporte catalítico para la oxidación de la FB. El procedimiento (Imagen 1) a realizar es el siguiente:

En primera instancia, se recolecta la borra de café residual en las cafeterías de la PUJ, luego se procede a una operación de secado en un horno a 80°C durante 24 horas para remover la humedad que permanece en los poros del material, posteriormente la borra de café seca se somete a un fuerte tratamiento térmico (Gráfica 1) en una mufla para ser calcinada por medio de una rampa de calentamiento desde 100 hasta 300°C con intervalos de 50°C durante 10 minutos (para evitar el colapso de la estructura porosa por una eliminación muy rápida de gases producto de la pirolisis⁸³) hasta llegar a la temperatura final, manteniéndola constante para que la muestra se homogenice completamente por 1 hora y así poder obtener la reproducibilidad del soporte para la síntesis de los sólidos, y lograr la liberación de compuestos volátiles e bajo peso molecular como CO₂, CO, CH₄,

⁸³ BRICEÑO. Óp. Cit. p. 10

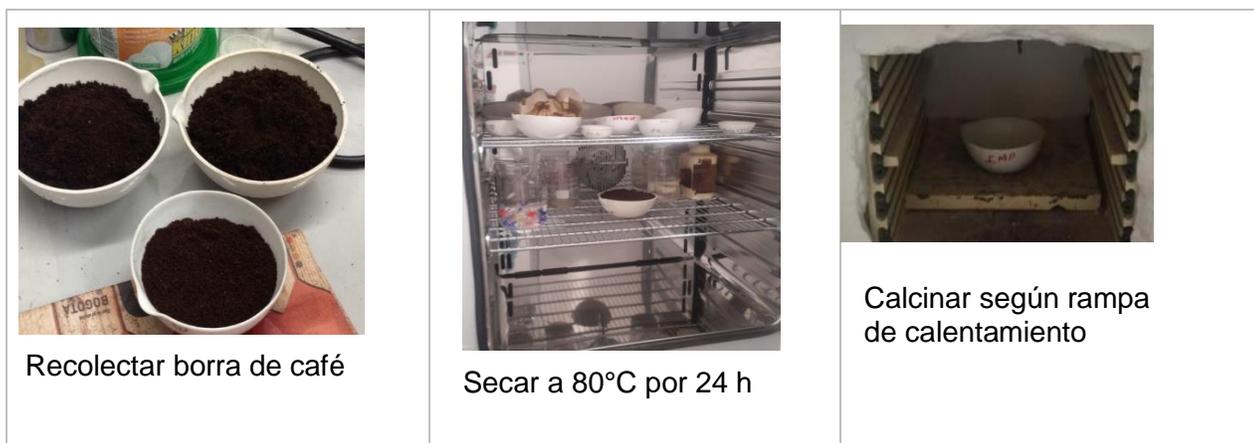
H₂, entre otras⁸⁴, por último se almacena la borra de café calcinada para continuar con la incorporación de la fase activa. Es importante mencionar que para garantizar la uniformidad y estandarización del proceso se adaptó aproximadamente 1 Kg de borra de café con la finalidad de emplear el mismo material para todos los ensayos.

Gráfica 1. Tratamiento térmico de la borra de café



Fuente: elaboración propia

Imagen 1. Procedimiento para el tratamiento de la borra de café



Fuente: elaboración propia

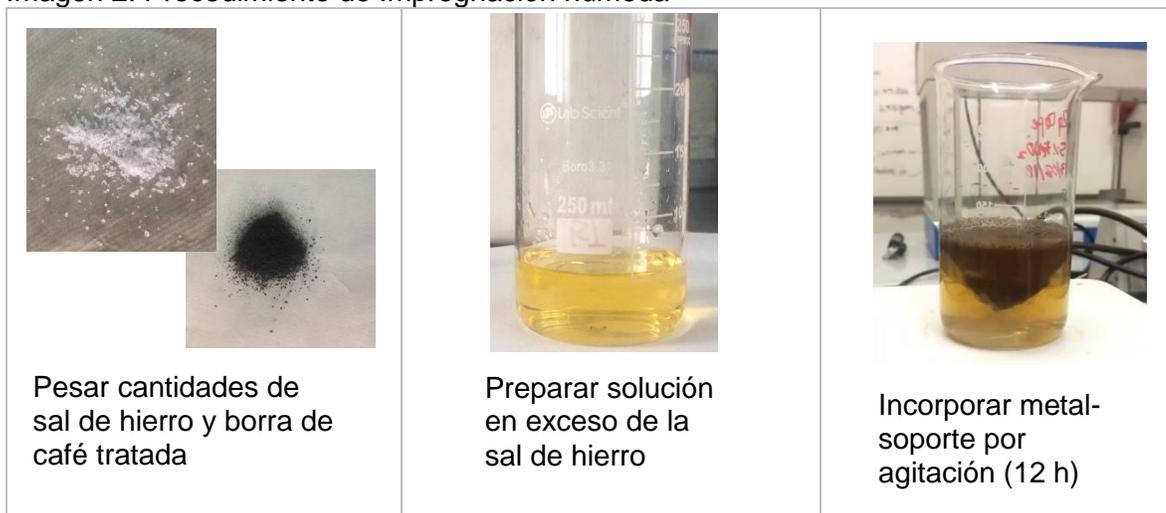
2.1.1 Impregnación húmeda. La impregnación por fase húmeda es un método convencional de preparación de catalizadores sólidos, consistente en la inmersión del soporte en un exceso de solución de una sal del catalizador; que en este caso corresponde a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99,5% pureza). Según la literatura encontrada, los sólidos preparados mediante impregnación húmeda con bajos

⁸⁴ Ibid.

porcentajes de óxido metálico (<10%) presentan una buena distribución del metal sobre el soporte⁸⁵, lo cual influye directamente en el potencial catalítico del sólido.

Para llevar a cabo este procedimiento se pesan las cantidades correspondientes de la sal metálica seleccionada según los porcentajes establecidos en el DOE (2,5%,5%y 10%), teniendo en cuenta que la cantidad de soporte (borra de café) a emplear es de 0,5 g/L, cantidad que fue determinada dentro del rango establecido en investigaciones previas realizadas dentro de la línea de investigación ITAM de la Pontificia Universidad Javeriana, cantidad que mantiene una buena dispersión del agente activo sobre el soporte para una buena actividad catalítica; paso a seguir, se disuelve la sal en aproximadamente 50 ml de agua destilada y se sumergen los 0,5 g/L de la borra de café previamente tratada. Para poner en contacto y propiciar la incorporación de la fase activa en el soporte, se emplea una agitación a 450rpm en una plancha con un agitador magnético durante 12 horas a temperatura y presión ambiente⁸⁶. Al pasar el tiempo estipulado, la muestra se filtra y se seca a 80°C durante 24 horas; una vez retirado el exceso de humedad, se procede a realizar la etapa de calcinación a 250°C por 4 horas con rampa térmica de 5°C/min con el fin de descomponer el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en FeO , remover trazas de reactivos residuales y hacer que la sinterización sea mínima con el fin de aumentar la resistencia del sólido.⁸⁷

Imagen 2. Procedimiento de Impregnación húmeda



⁸⁵ TANGARIFE, V, *et al.* Preparación y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre. En: Universidad Nacional de Colombia [sitio web] Bogotá: Revista Colombiana de materiales [Consultado el 24 abril 2019] Disponible en: <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/download/19452/16589>

⁸⁶ TANGARIFE. Óp. Cit. p. 2

⁸⁷ CARBALLO. Óp. Cit. p. 4

<p>Imagen 2: (Continuación)</p>  <p>Secar en el horno por 24 h a 80 °C</p>	 <p>Calcinar a 250°C por 4 horas con rampa térmica de 5°C/min</p>	 <p>Sólido resultante</p>
---	---	--

Fuente: elaboración propia

2.1.2 Impregnación asistida por Ultrasonido. El método de impregnación asistida por ultrasonido es uno de los procesos más accesibles y simples para la activación de metales el ultrasonido cuenta con una frecuencia aproximada de 16 kHz la cual está fuera del rango normal del oído humano. Su efecto químico producido proviene de la creación, expansión y destrucción de burbujas que van apareciendo cuando la solución impregnante y el soporte se ven irradiados por Ultrasonido, fenómeno que se conoce esencialmente como cavitación⁸⁸, y como resultado mejora la morfología, área de superficie específica, distribución del tamaño de partícula, dispersión de los sitios metálicos, y por lo tanto, la actividad catalítica⁸⁹ además de reducir el tiempo de modificación de los sólidos en comparación de métodos convencionales.⁹⁰

Cómo se mencionó en la sección 2.1, éste es el segundo método de incorporación de la fase activa al soporte que se evaluará, por lo que se realiza el mismo procedimiento (Imagen 4) mencionado en el numeral 2.1.1; es decir, se pesan las cantidades correspondientes de la sal metálica seleccionada según los porcentajes establecidos, luego se disuelve la sal en aproximadamente 50 ml de agua destilada y se sumergen los 0,1 g de la borra de café previamente tratada. El contacto e interacción metal-soporte se efectúa por medio de un baño de ultrasonido de marca Branson modelo 2510 (Imagen 3) durante 10 y 30 minutos para que la solución ocupe los poros del soporte y así asegurar la total distribución de la fase activa en

⁸⁸ KHARISOV, Boris., ORTÍZ, Ubaldo. Uso del ultrasonido en procesos químicos. Repositorio académico digital UANL. [en línea] 1999, 2 (5), 13-21. [Consultado 23 abril 2019] ISSN 1405-0676

⁸⁹ CHATEL. Op. Cit. párr. 2

⁹⁰ ODRIÓZOLA, J.A. *et al.* The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catalysis Today* [en línea] 2008, abril a junio, 133-135, 526–529. [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.cattod.2007.12.129

toda el área del mismo. La selección del tiempo del proceso se realizó de acuerdo a diferentes autores, en donde se ha encontrado que haciendo uso de un período de 10 minutos se logran resultados favorables, logrando porcentajes de conversión del 100% en la oxidación del fenol⁹¹, y una conversión a CO₂ del 120 % en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles⁹², así mismo al tratarse de un material vegetal del cual no se tiene mucha información, se evaluó un período de tiempo mayor (30 min), tiempo con el cual se ha logrado preparar sólidos para la remoción de sulfuro de carbonilo en un 100%⁹³

Imagen 3. Ultrasonido Branson modelo 2510



Fuente: elaboración propia

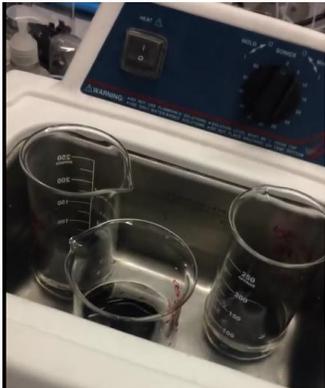
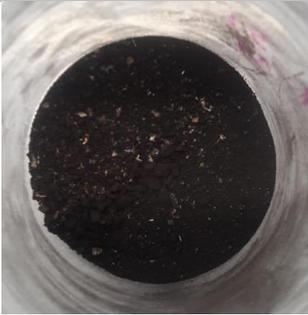
Imagen 4. Procedimiento de impregnación húmeda asistida por ultrasonido



⁹¹ Ibid., p. 527

⁹² PÉREZ. Óp. Cit. p. 286

⁹³ ZHAO, Shunzheng, *et al.* Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal. *Ultrasonics Sonochemistry* [en línea] 2016, abril, 32, 336–342 [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2016.04.001

<p>Imagen 4: (Continuación)</p>  <p>Incorporación metal-soporte en baño de ultrasonido (10 y 30 min)</p>	 <p>Secar en el horno por 24 h a 80 °C</p>	 <p>Calcinar a 250°C por 4 horas con rampa térmica de 5°C/min</p>
		<p>Sólido resultante</p>

Fuente: elaboración propia

Al finalizar los procedimientos descritos en los numerales anteriores, se obtuvieron los sólidos mostrados en la Imagen 5, los cuales a nivel macroscópico no presentan diferencias entre sí, pues tanto el color como la estructura de los sólidos son muy similar. Por consiguiente, es necesario el uso de técnicas de caracterización para determinar las propiedades físicas microscópicas de los sólidos que fundamentan los resultados obtenidos en la degradación, teniendo en cuenta que dichos análisis sólo serán aplicados a los catalizadores con mayor y menor actividad catalítica.

Cabe resaltar que es posible predecir el comportamiento del reactor, correlacionar datos y encontrar el catalizador y el diseño óptimo del reactor mediante fenómenos correspondientes a la cinética de las reacciones y fenómenos de transporte; momento, calor y masa, que se obtienen mediante datos experimentales.⁹⁴

⁹⁴ CARBALLO. Óp. Cit. 1

Imagen 5. Catalizadores sintetizados

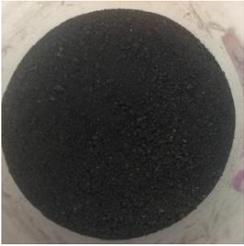
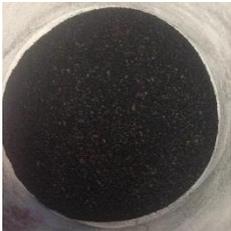
Borra de café recolectada	Borra de café tratada	Catalizadores sintetizados
		
Impregnación húmeda (12 h)		
2,5 % w Fe	5 % w Fe	10 % w Fe
		
Impregnación húmeda asistida por ultrasonido (10 min)		
2,5 % w Fe	5 % w Fe	10 % w Fe
		

Imagen 5: (Continuación)

Impregnación húmeda asistida por ultrasonido (30 min)

2,5 % w Fe	5 % w Fe	10 % w Fe
		

Fuente: elaboración propia

En el siguiente capítulo se llevará a cabo la respectiva degradación de la FB con los catalizadores preparados, con lo que se pretende identificar el efecto de las variables consideradas tanto en la estabilidad y resistencia del sólido, haciendo énfasis en el papel de la bora de café como soporte catalítico de la reacción. A su vez, se evalúa el potencial catalítico de cada uno de los sólidos en la oxidación del colorante mediante diferentes técnicas de análisis químico y textural.

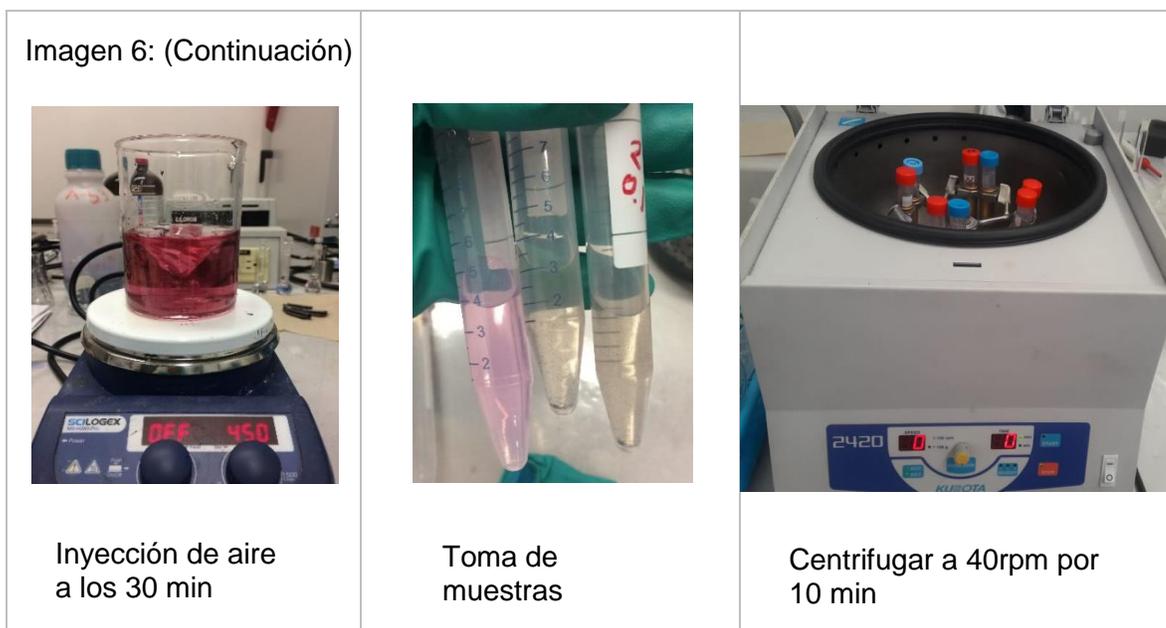
3. DEGRADACIÓN DE FUCSINA BÁSICA

La degradación de la Fucsina Básica es un parámetro esencial puesto que se van a evaluar los 18 sólidos sintetizados y así seleccionar el mejor catalizador heterogéneo para la reacción de oxidación Catalítica por Fase Húmeda CWAO en términos de porcentaje de degradación del colorante y actividad catalítica de cada sólido, obtenidas tras análisis de Espectroscopía UV-vis, Carbono Inorgánico (IC), Cromatografía gases/masas y Absorción Atómica (AA).

Para el montaje de la reacción de CWAO se prepara un volumen de 1L de FB a 1ppm que es la concentración del colorante en el agua residual contaminada con el mismo, y se toma una muestra de 200mL de esta solución el cual será el volumen estipulado para realizar la reacción, paso a seguir se selecciona uno de los 18 sólidos para trabajar y posteriormente se agrega una cantidad de catalizador al sistema.

Imagen 6. Procedimiento reacción CWAO

		
Preparación solución FB 1ppm	Toma de la 1ra muestra	Pesar 0.5g/L catalizador



Fuente: elaboración propia

Tras obtener la solución con el catalizador inmerso se procede a iniciar la agitación a 450rpm con un agitador magnético, y después de media hora mientras el medio se estabiliza se toma la segunda muestra y se inyecta oxígeno en forma de aire para dar comienzo a la CWAO. Posteriormente se lleva un seguimiento de la reacción por medio de toma de muestras cada determinado tiempo, para los sólidos sintetizados por impregnación por fase húmeda se tomaron muestra cada 10 minutos durante 1 hora, mientras que para los sólidos sintetizados por impregnación asistida con ultrasonido se tomaron muestras cada 5 minutos puesto que se observó un comportamiento más veloz de degradación del colorante.

Cuadro 4. Condiciones de operación

Variable	Cantidad
Concentración contaminante (FB)	1 ppm
Volumen solución	200 mL
Caudal aire	2 mL/min
Temperatura	25°C ⁹⁵
Presión	560 mmHg
Agitación	540 rpm
Cantidad de catalizador	0,5 g/L

Fuente: elaboración propia

Paso a seguir, tras obtener las muestras de 5mL, éstas son llevadas a centrifugar

⁹⁵ ZHANG, Z. *et al.* Novel Na₂Mo₄O₁₃/α-MoO₃ hybrid material as highly efficient CWAO catalyst for dye degradation at ambient conditions. Scientific Reports [en línea] 2014, octubre, 4(1), 6797 [Consultado 24 abril 2019] DOI:10.1038/srep067

para así separar los residuos de sólidos suspendidos de catalizador que quedan en las muestras de agua y así conservar solamente el sobrenadante para realizar el posterior análisis de actividad catalítica por medio de las pruebas de UV-VIS, IC, GC-MS y AA.

Cuadro 5. Cantidad de muestra necesaria para pruebas de actividad catalítica

Prueba	Volumen muestra (mL)
Espectroscopía UV-Vis	2
IC	1
Cromatografía gases/masas	1
AA	1

Fuente: elaboración propia

3.1 ANÁLISIS DE MUESTRAS

3.1.1 Espectroscopía UV-vis. Para la realización de la evaluación de la actividad catalítica las muestras fueron llevadas al análisis de espectroscopía UV-Vis y así obtener un panorama amplio de la actividad catalítica en un espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 100 CONC.

Imagen 7. Espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 100 CONC



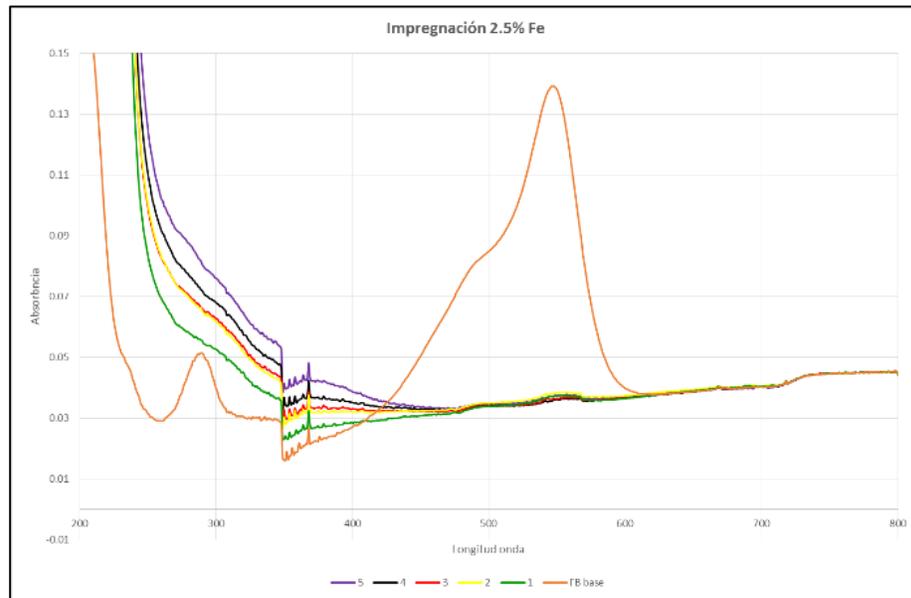
Fuente: elaboración propia

De las muestras tomadas en cada reacción se toman 2mL los cuales sin necesidad de diluir se llevan al equipo para su respectiva medición en dos celdas de cuarzo (teniendo en cuenta el agua destilada como blanco), tras la medición el volumen indicado se recupera y se pasa a medir la siguiente muestra, para cada reacción salieron entre cinco y seis muestras por lo que para éste análisis fue necesario medirlas todas de menor a mayor concentración y así llevar un seguimiento de la reducción de color en el agua con el paso del tiempo de reacción. Las concentraciones del colorante se midieron a la longitud de onda fija correspondiente a la FB la cual tiene un valor de 543nm⁹⁶ y adicionalmente se realizó el barrido de

⁹⁶ HUANG. Op., Cit. p. 269

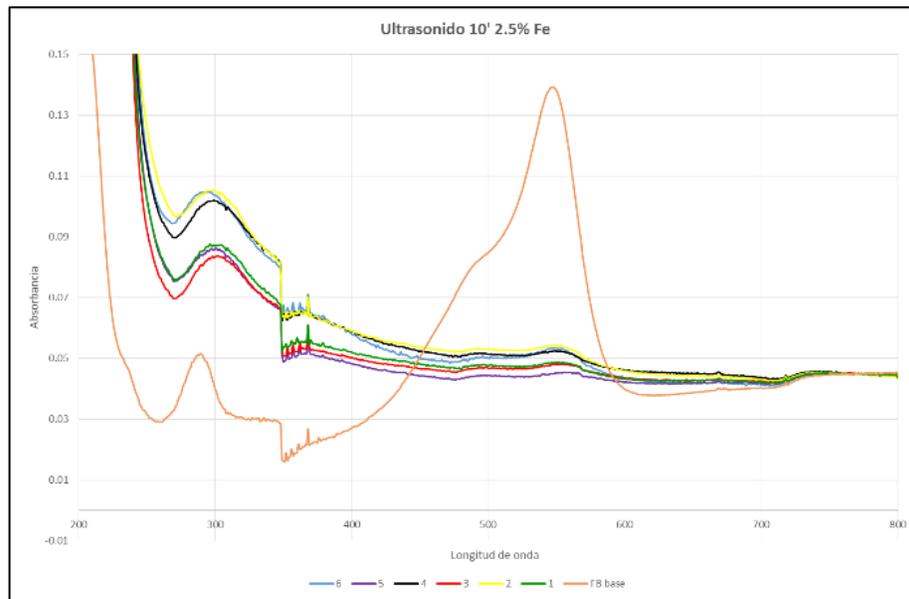
200 a 800nm con el objetivo de observar la formación de compuestos intermedios generados durante la reacción de CWAO. A continuación, se observan los espectros obtenidos de dos reacciones las cuales seleccionaron a los catalizadores que demostraron tener las curvas de mayor y menor porcentaje de remoción.

Gráfica 2. Espectro reacción con el catalizador de mayor actividad catalítica.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 3. Espectro reacción con el catalizador de menor actividad catalítica.



Fuente: elaboración propia

Tras obtener las curvas observadas anteriormente se tomaron los datos de la absorbancia medida comprendida entre los rangos de 430 y 620nm los cuales involucran el pico más alto del espectro el cual corresponde al color de la fucsina básica la cual tiene el máximo de absorbancia a una longitud de onda de 543nm¹. Tras obtener los datos de las absorbancias medidas y normalizarlos se obtiene el porcentaje de remoción del colorante cómo se observa en la siguiente ecuación para obtener una buena precisión en los resultados, a este análisis se le realizó réplicas.

Ecuación 5. Porcentaje de remoción de FB

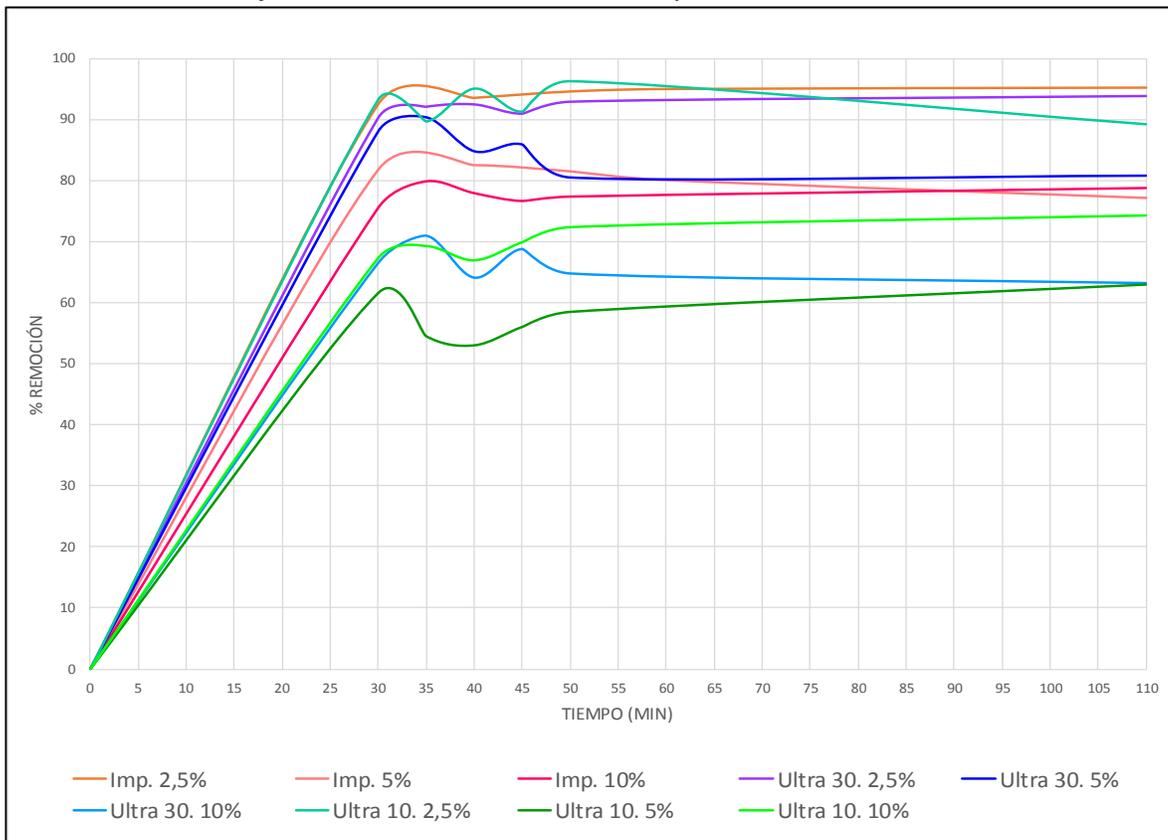
$$\% \text{ Remoción} = 100 - \frac{A_{(t)} * 100}{A_{(FB)}}$$

Fuente: elaboración propia

A partir del análisis realizado por espectroscopía UV-vis se pudo elegir el mejor sólido sintetizado para la remoción de FB a 1ppm por medio de la CWAO, arrojando porcentajes de remoción de hasta el 95% los cuales se calcularon mediante la Ecuación 5 descrita anteriormente, del mismo modo se eligió el catalizador de menor actividad catalítica el cual consta de un porcentaje de remoción de solo el 65%. La selección de dichos sólidos se hizo con el fin de comparar los resultados obtenidos en los análisis de textura realizados más adelante y de esta manera demostrar que las propiedades microscópicas de los sólidos impactan directamente

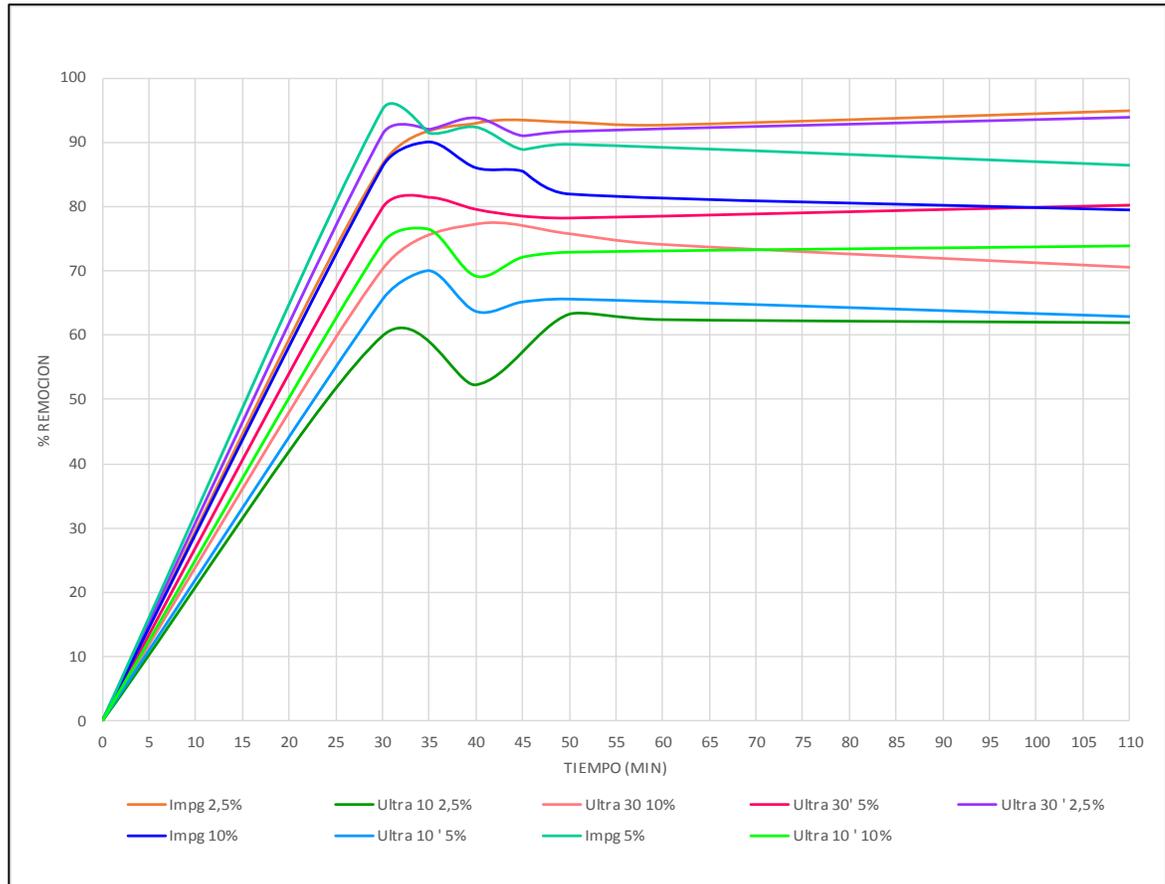
en la actividad catalítica de los mismos. Los resultados obtenidos de los 9 sólidos sintetizados y evaluados en la reacción de oxidación catalítica por fase húmeda se pueden ver a continuación:

Gráfica 4. Porcentaje de remoción a través del tiempo de los 9 sólidos sintetizados



Fuente: elaboración propia

Gráfica 5. Porcentaje de remoción a través del tiempo de los 9 sólidos replicados



Fuente: elaboración propia

A partir de la Gráfica 4 y Gráfica 5 se puede observar una tendencia de alta remoción de FB por parte de los sólidos sintetizados mediante la impregnación húmeda además de garantizar la reproducibilidad en los datos, a su vez se logra evidenciar la presencia de dos fenómenos de remoción que están ocurriendo en la degradación del contaminante, por un lado desde el tiempo cero hasta el minuto treinta se puede identificar un proceso de fisisorción paralelo al proceso de oxidación, siendo esta última en menor medida. La fisisorción ocurre debido al soporte del catalizador puesto que la borra de café (soporte) es un material apto para llevar a cabo procesos de adsorción como se ha realizado en algunos trabajos.^{97 98}, sin embargo, es posible suponer que durante este período de tiempo ya está ocurriendo la degradación del colorante, pues se observan distintos resultados para el porcentaje de remoción en cada uno de los catalizados, lo cual no debería ocurrir en caso de que sólo se estuviera presentando el mecanismo de adsorción, sino que dichos resultados deberían ser muy similares al estar empleando la misma cantidad de

⁹⁷ ANGARITA. Op., Cit. p. 4

⁹⁸ CASTELLAR, Op., Cit. p 44

catalizador para todos los ensayos. Con base a lo anterior, se podría establecer que los radicales hidroxilos (agente oxidante) se están formando a partir de la reducción del agua de la solución por medio de un radical de oxígeno, originado durante la reducción del oxígeno por acción del metal de hierro que se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} .⁹⁹ No obstante, dicha suposición se podrá comprobar con los análisis químicos realizados más adelante. Por otro lado, se observan altibajos entre el minuto 30 y el 50, los cuales se pueden considerar comportamientos correspondientes a procesos de adsorción y desorción simultáneos que van ocurriendo a medida que pasa la reacción a causa de la inyección de aire. Por último, después del minuto 50 se observa un comportamiento estable durante cada reacción el cual puede ser en gran medida gracias al fenómeno de la oxidación catalítica por fase húmeda que prima sobre la adsorción observada al inicio.

Si bien, es posible evidenciar que en los primeros 30 minutos de reacción el porcentaje de remoción del colorante es bastante alto, por lo que podría considerarse la finalización de la reacción en ese punto. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, durante este periodo de tiempo ocurre un fenómeno de adsorción en conjunto con uno de oxidación, lo cual no cumple con los propósitos del presente trabajo en donde se pretende degradar una sustancia tóxica a productos de estructura más simple, fáciles de remover y que no generen un impacto negativo sobre el ambiente, y como se sabe, la adsorción es un tratamiento físico en donde ocurre una transferencia de masa de un cuerpo a otro, por lo que no se trata directamente el efecto perjudicial del contaminante, de tal manera que lo ideal es que se produzca un fenómeno de oxidación en su totalidad.

Cómo se mencionó anteriormente, en la Gráfica 4 se observa un efecto sobre el método de incorporación de la fase activa (% de Fe) en el soporte (borra de café adaptada) para la CWAO, el cual se analizó en profundidad utilizando un análisis de varianza (ANOVA) del diseño de experimentos (Anexo A) el cual tiene como factores el método de incorporación de la fase activa al soporte (Factor A) y el porcentaje de fase activa en el catalizador (Factor B), eligiendo como variable respuesta el porcentaje de remoción en el tiempo final de la reacción (aproximadamente 110 minutos) el cual se ve reflejado en las absorbancias de las muestras medidas en la espectroscopía UV-vis. Las absorbancias medidas al minuto 110 se encuentran en la Tabla 5 con su respectiva replica así como su porcentaje de remoción.

⁹⁹ ARCHILA, Katherin. Catalizadores de Ni y Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la degradación del cristal violeta en solución. Trabajo de grado. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química, 2018.

Tabla 5. Resultados DOE en absorbancia

Factor B (Carga de Fe)	Factor A (Método de incorporación)		
	Impregnación	Ultrasonido 10min	Ultrasonido 30min
2.5 %	0.00462346	0.03893603	0.00630895
	0,00483498	0.03776969	0.00633398
5 %	0.01380847	0.03785475	0.02016044
	0.01107021	0.0375778	0.02167949
10 %	0.02096844	0.02670659	0.03066772
	0.01964131	0.02626143	0.02383882

Fuente: elaboración propia

Tabla 6. Resultados DOE en % de remoción

Factor B (Carga de Fe)	Factor A (Método de incorporación)		
	Impregnación	Ultrasonido 10min	Ultrasonido 30min
2.5 %	95,47	61,82	93,81
	95,26	62,96	93,79
5 %	86,46	62,88	80,23
	89,14	63,15	78,74
10 %	79,44	73,81	69,92
	80,74	74,25	76,62

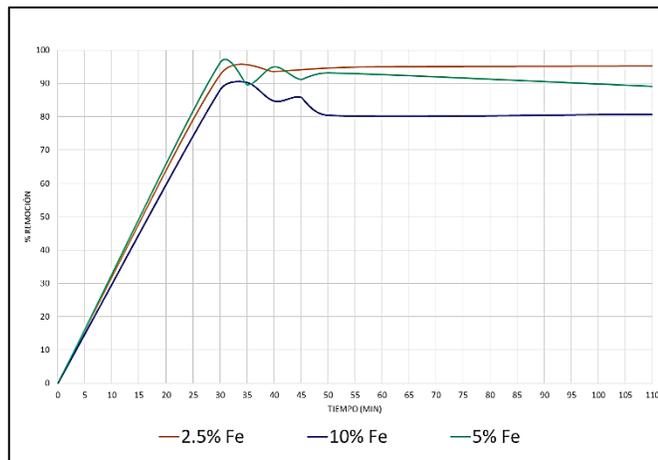
Fuente: elaboración propia

3.1.1.1 Análisis de varianza (ANOVA). El análisis de varianza es un método que sirve para evaluar la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula para el presente proyecto establece que todas las medias de la población son iguales; es decir, que el cambio de la carga de café o método de incorporación según sea el caso, no afecta la variable respuesta mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente, por lo que al rechazar la hipótesis nula se determina que alguno o ambos factores mencionados influyen sobre el porcentaje de remoción de la FB, por otro lado, el nivel de significancia (alfa, α) indica la tasa de error la cual es el riesgo de concluir que existe una diferencia cuando no hay una diferencia real.¹⁰⁰

¹⁰⁰ MINITAB. [Sitio web] Soporte de Minitab 18: ¿Qué es ANOVA? [Consultado 24 abril 2019]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>

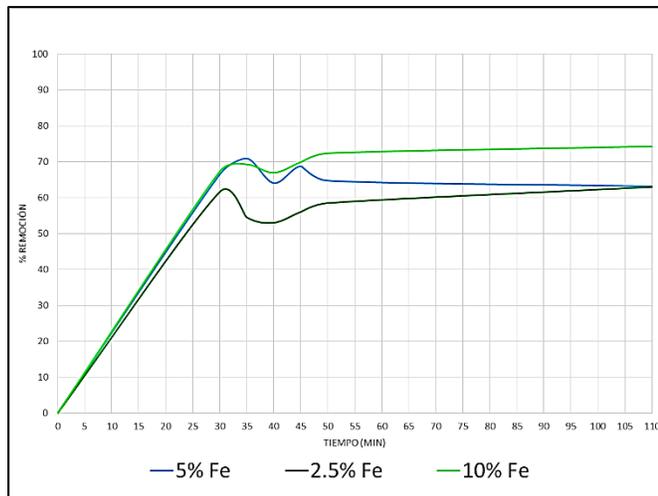
3.1.1.1.1 Efecto del método de incorporación con base a los resultados del ANOVA se buscó el valor de F crítica en la distribución de Fischer con un α : 0.05 y se encontró que para el método de incorporación (Factor A) fue de 4.2565 y el F experimental correspondió a un valor de 228.3248, los cuales al compararlos se aprecia que el último valor es mayor por lo que se rechaza la hipótesis, es decir que si existe influencia del método de incorporación de la fase activa al soporte en la degradación de FB. A partir de los resultados obtenidos con la espectroscopía UV-vis lo mencionado anteriormente se evidencia en las siguientes gráficas:

Gráfica 6. Efecto de la impregnación húmeda



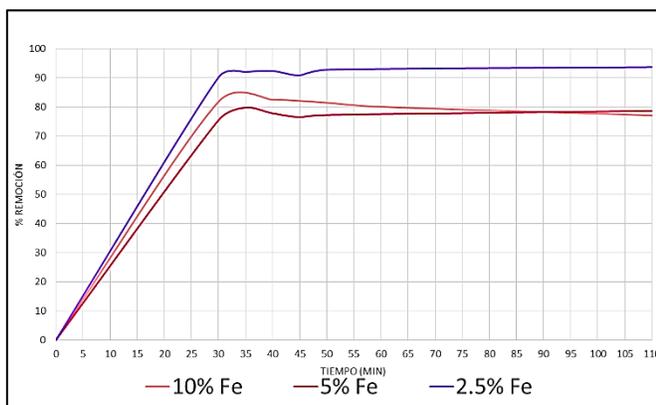
Fuente: elaboración propia

Gráfica 7. Efecto de la impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos



Fuente: elaboración propia

Gráfica 8. Efecto de la impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos



Fuente: elaboración propia

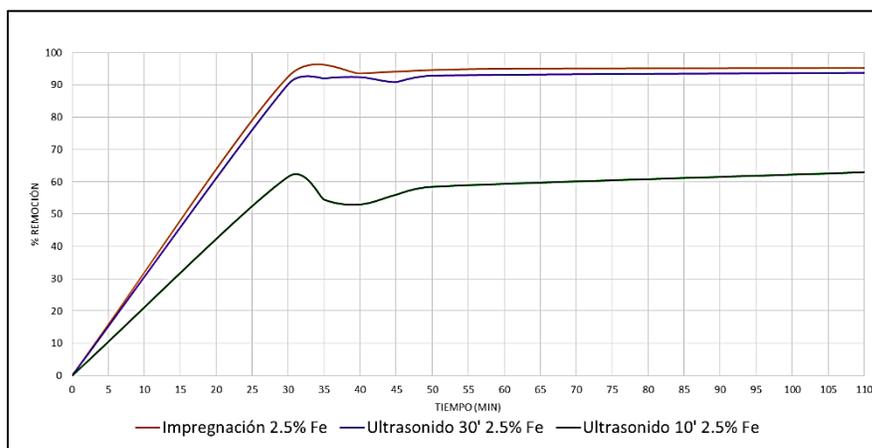
Como se ha mencionado anteriormente el método de incorporación es una herramienta que afecta la actividad catalítica de un catalizador heterogéneo, en las Gráfica 6, 7 y 8, se presenta una tendencia en el comportamiento de los sólidos sintetizados por medio de la impregnación húmeda, método el cual demuestra ser el correspondiente a los porcentajes de remoción más altos para cualquiera de las tres cargas de la fase activa (% de Fe), seguido del método de incorporación asistido por ultrasonido durante 30 minutos y por último se encuentra con los porcentajes de remoción más deficientes a la impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos, método que a pesar de ser eficiente según la literatura y de mejorar los métodos convencionales como la impregnación húmeda se demostró que a tiempos bajos (10 minutos) la impregnación asistida por ultrasonido no alcanza porcentajes de remoción de FB superiores al 80%, mientras que con ultrasonido de 30 minutos se logra un porcentaje de remoción de aproximadamente 94% para la carga de 2,5% de hierro, lo cual es importante destacar pues el tiempo de operación se está viendo reducido de 12 horas a 30 minutos teniendo de esta manera un impacto económico positivo.

Así mismo se debe considerar la implementación de tiempos mayores para éste método y así obtener los resultados de remoción deseados, pues pese a que el ultrasonido asistido a métodos convencionales durante un periodo de 10 minutos ha demostrado alcanzar buenos resultados según varios autores, en el presente proyecto no se logró evidenciar dicho comportamiento lo que puede indicar que la borra de café posee una estructura compacta por lo que a poco tiempo de exposición no se logra un fraccionamiento eficaz, como se percibe igualmente en ciertos trabajos en donde ha sido necesario emplear tiempos de 60 minutos para

alcanzar óptimos resultados trabajando con zeolitas.¹⁰¹

3.1.1.1.2 Efecto de la carga del agente activo al igual que el efecto del factor A, los resultados obtenidos del ANOVA arrojaron un valor de F crítica de 4.2565 en la distribución de Fischer con un α : 0.05 y para la carga del agente activo (Factor B) el valor de F experimental correspondió a 36.27705, los cuales al compararlos se aprecia que el último valor es mayor por lo que se rechaza la hipótesis, es decir que si existe influencia por parte de la carga del agente activo (% de Fe) en la degradación de FB, sin embargo al compáralo con el valor de F experimental del factor A se determina que el porcentaje de hierro en la fase activa es el factor con menor influencia en la variable respuesta debido a que posee un valor de F experimental mucho menor que el efecto del método de incorporación de la fase activa al soporte (Factor A).

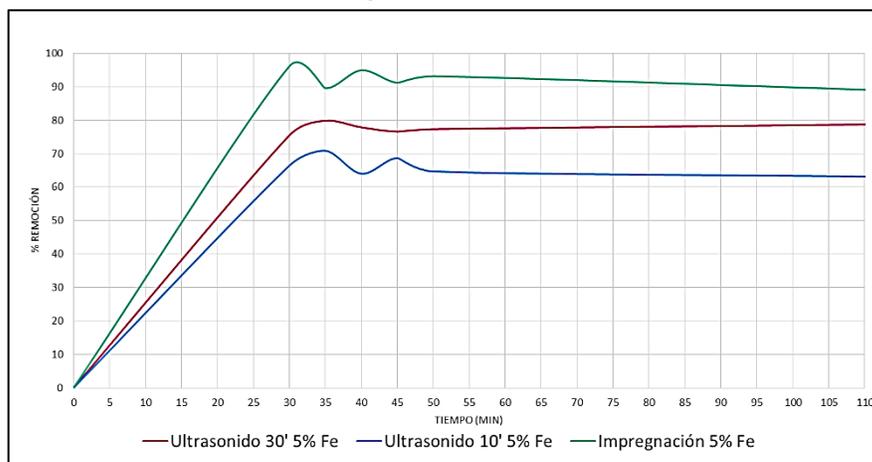
Gráfica 9. Efecto de la carga de la fase activa: 2.5% Fe



Fuente: elaboración propia

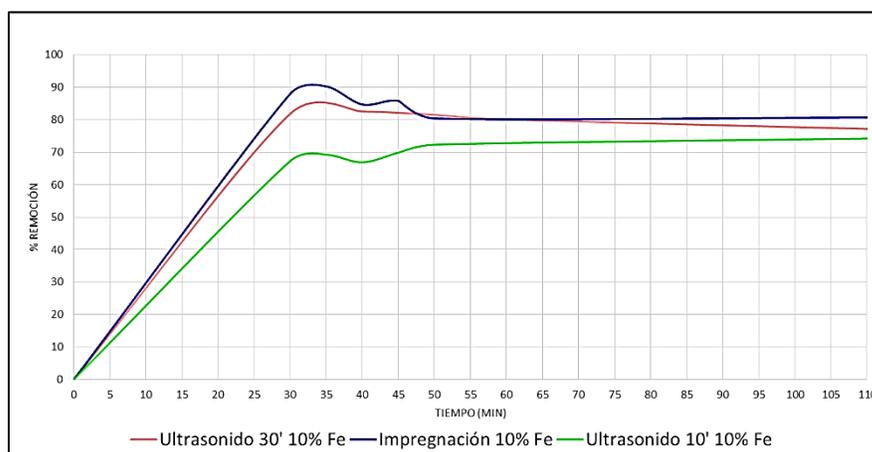
¹⁰¹ ZHUANG, S. *et al.* Synthesis of ZSM-5 catalysts with tunable mesoporosity by ultrasound-assisted method: A highly stable catalyst for methanol to propylene. *Catalysis Communications*. [en línea] 2018, Agosto, 114, 28–32. [Consultado el 30 abril 2019] DOI:10.1016/j.catcom.2018.06.001

Gráfica 10. Efecto de la carga de la fase activa: 5% Fe



Fuente: elaboración propia

Gráfica 11. Efecto de la carga de la fase activa: 10% Fe



Fuente: elaboración propia

La fase activa es uno de los componentes más importantes en un catalizador el cual produce una aceleración en la reacción química¹⁰². En las Gráfica 9, 10 y 11 se presentan las curvas de remoción de FB al variar la carga de la fase activa, en donde se observa que los catalizadores sintetizados con una carga de 2.5% de hierro por medio de la impregnación húmeda y la impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos presentan los porcentajes de remoción más altos, sin embargo para el método de impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos el sólido con mayor porcentaje de remoción fue el que contenía una carga de 10% de hierro, la disminución en la actividad catalítica puede estar relacionada con la aglomeración de los cristales de la fase activa que da lugar a la pérdida de

¹⁰² CARBALLO. Op., Cit. p. 4

superficie, así mismo cargas del metal superiores a esta capacidad de dispersión máxima producen que los iones del metal queden rodeados por nuevos iones, formando pares, y a medida que se incrementa la carga de la fase activa, comienzan a formarse especies abultadas, llevando a un aumento en la temperatura de reducción de esas especies¹⁰³ o con transformaciones que experimentan los centros activos al interaccionar con sustancias ajenas a las del ciclo catalítico y que proceden de impurezas o de las propios reactivos o productos¹⁰⁴, es decir, si se aprecia un efecto leve de la carga del agente activo sobre la degradación de la FB pero este no es el factor de mayor influencia sobre esta variable respuesta.

3.1.2 Cromatografía de gases/masas. Para el seguimiento de la degradación de la fucsina básica se debe observar el parámetro de la selectividad el cual tiene como objetivo evitar la formación de compuestos intermediarios que se generen en la CWAO incompleta del colorante a tratar, esto es debido a los componentes que son tóxicos, solubles en agua y de baja biodegradabilidad por los cuales se compone la fucsina¹⁰⁵ es por esta razón que se origina la necesidad de verificar el efecto que tiene el catalizador sobre éste parámetro para la mejora en la disposición de los efluentes.

Para cumplir con el objetivo mencionado y obtener un seguimiento de mayor precisión en la reacción CWAO en términos de selectividad y la formación de subproductos se realizó una prueba de cromatografía de gases/masas (GC-MS) utilizando el equipo AGILENT 5975B VL MSD. Ésta es una técnica para separar los distintos compuestos químicos presentes en una muestra llevada a cabo en el cromatógrafo de gases para su posterior detección e identificación en el espectrómetro de masas.

¹⁰³ AGUILA. Op., cit. 2

¹⁰⁴ ROMERO, Arturo. CATALIZADORES Y PROCESOS CATALÍTICOS. En: REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES. [sitio web]. Madrid; Domicilio de la academia. [Consulta 12 abril 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://www.rac.es/ficheros/discursos/dr_20080825_148.pdf

¹⁰⁵ DEPARTAMENTO DE QUÍMICA [sitio web] Turquía: Development of a new analytical methodology based on the catalytic effect of Ag(i) in a new fuchsin–peroxodisulfate–1,10-phenantrolin system: application to the determination of trace amounts of silver. [Consultado 26 abril 2019] Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/f617/57e2229ba9992ce2a79af9cbe7682403000b.pdf>

Imagen 8. Cromatógrafo
AGILENT 5975B VL MSD

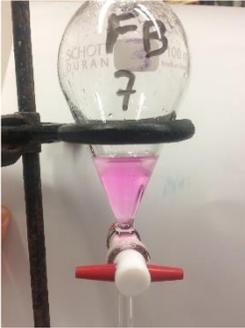


Fuente: elaboración propia

La realización de la técnica GC-MS requirió la toma de muestras en la CWAO para cada catalizador implementado para poder conocer los compuestos intermediarios que se fueran formando y desapareciendo durante la reacción de degradación de la fucsina básica. Esta prueba se realizó con las reacciones que contenían 1ppm del contaminante (FB) y no se observaron resultados relevantes debido a la rapidez de la reacción, por esta razón fue necesario “estresar” el sistema repitiendo las reacciones de CWAO con una concentración de FB de 5ppm, manteniendo la misma cantidad de catalizador (0,5g/L) para observar los productos e intermediarios en éste análisis.

De los 5mL recogidos para cada muestra se utilizaron 3mL, los cuales se mezclaron con 7mL de Diclorometano, el cual se utiliza como solvente debido a que es necesario eliminar la mayor cantidad de agua de las muestras y así poder ser evaluadas en el equipo. Paso a seguir, a la mezcla generada entre la muestra y el solvente se le agregó 0.1g/L de Cloruro de Sodio el cual facilitó la separación de las fases formadas, éste sistema se llevó a cabo en un embudo de decantación donde se agito energéticamente y se dejó reposar durante un período de tiempo de 10 min y así obtener un mayor contenido de fase acuosa separado de la muestra. Posteriormente, se recogieron aproximadamente 5mL de muestra sin agua en un tubo de ensayo, al cual se le agregó 0.1g/L de Sulfato de Sodio para eliminar por completo cualquier trazo de humedad de la muestra, después de un tiempo corto de reposo las muestras se llevaron a un baño de maría para eliminar por completo la humedad en las muestras, finalmente se recogió la muestra a medir y se llevó a un vial para obtener 1.5mL de muestra totalmente fuera de humedad y poder llevarla al AGILENT 5975B VL MSD.

Imagen 9. Procedimiento preparación muestras GC-MS

	
<p>Extracción 3mL muestra + 7mL Diclorometano + Cloruro de Sodio</p>	<p>Eliminación humedad con Sulfato de Sodio</p>
	
<p>Eliminación humedad a baño de María</p>	<p>Muestras listas para GC-MS</p>

Fuente: elaboración propia

Esta técnica analítica de identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles las cuales una vez separadas son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. Para este trabajo se analizaron las reacciones con los sólidos sintetizados y la reacción con solo borra de café, teniendo en cuenta como referencia una solución problema de FB a 1ppm. A continuación, se observa una tabla comparativa de los tres métodos utilizados para la síntesis de los sólidos empleados en la CWAO con sus respectivos subproductos (Anexo B) obtenidos:

Tabla 7. Resultados GC-MS

Impregnación	Ultrasonido 10'	Ultrasonido 30'
3,4,5,6-Tetrametiloctano	Hexadecano	Hexatriacontano
1-Octanol, 2-butil	1,2,3,5-tetrametilciclohexano	Dotriacontano
Tetradecano	Nonadecano	Corydaldina
Decanol	Heptadecano	2,4-di-tert-butilfenol
Tridecano	Decil octil eter	Celidoniol
Decano	Heneicosano	Octacosano
n-Tridecanol	2,2'-Biquinolina	Hentriacontano
Undecano	2-Hexil-1-octanol	4-Cloro-6-metoxi-2-metilquinolina

Fuente: elaboración propia

Como se muestra en la Tabla 7 en la reacción de CWAQ hay aparición de intermediarios. Las reacciones realizadas con los sólidos sintetizados por impregnación húmeda presentan subproductos alcanos de cadenas cortas y lineales con pesos moleculares bajos (menores a 200g/mol) los cuales son los hidrocarburos más simples ya que no tienen grupo funcional y las uniones entre los átomos de carbono son enlaces simples, también se presentan alcoholes lineales en su mayoría y de bajo peso molecular. Por otro lado, la segunda columna de la tabla muestra los subproductos obtenidos de las reacciones de los sólidos sintetizados por ultrasonido durante 10 minutos, de los cuales también se encuentran alcanos lineales pero de cadenas largas y alcoholes ramificados, en estas reacciones se observa aparición de nuevos subproductos como éteres, cicloalcanos y moléculas complejas heterocíclicas formados por heteroátomos de carbono y nitrógeno, compuestos que tienen en común ser de un peso molecular mayor a 200g/mol y de estructura más compleja comparada con los subproductos de las reacciones de los sólidos sintetizados por impregnación húmeda. De igual manera, para los subproductos encontrados de las reacciones de los sólidos sintetizados por ultrasonido durante 30 minutos, éstos son similares a los subproductos descritos anteriormente, puesto que cuenta con alcoholes, alcanos lineales y nuevamente compuestos orgánicos heterocíclicos, todos de pesos moleculares entre los 300 y 600g/mol.

A partir de los anteriores resultados se observa cómo la técnica de cromatografía de gases/masas sirve para el seguimiento de una reacción, debido a que es posible estudiar cómo se da paso a la degradación de una molécula de estructura compleja como lo es la fucsina básica y cómo aparecen los productos de una reacción CWAQ, de los cuales se deduce que los sólidos sintetizados por impregnación húmeda

presentan una velocidad de reacción mayor puesto que se observaron moléculas de estructura simple y pesos moleculares bajos mientras que para los otros dos métodos de síntesis de los sólidos (impregnación asistida por ultrasonido 10 y 30 minutos) se observan compuestos más complejos a nivel funcional y estructural lo que lleva a la conclusión que aunque siguen el mismo mecanismo todas las reacciones realizadas, hay unas más rápidas que otras por lo cual el catalizador con mejor actividad catalítica coincide con el análisis realizado con la anterior técnica de espectroscopía UV-vis, el cual pertenece a la familia de los sólidos sintetizados por impregnación húmeda.

3.1.2.1 Ruta de degradación de la fucsina básica. El mecanismo de reacción de la CWAO heterogénea suele ser representado por los modelos de adsorción de Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) considerando que la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador¹⁰⁶. Así mismo, la generación de radicales libres para la CWAO y CWA no presenta diferencias importantes, y debido a su complejidad no se ha establecido un mecanismo estándar para dicha reacción. No obstante, existen ciertos estudios que han propuesto mecanismos relativamente superficiales basados en la consideración de posibles productos intermedios y radicales libres que intervienen en la degradación.¹⁰⁷

Se debe tener en cuenta que factores como las condiciones a las que se lleva a cabo la degradación y el efluente tratado afectan el mecanismo de reacción de CWAO y pueden ocurrir varias vías de reacción.

Dicho esto se ve la oportunidad de proponer una posible ruta de oxidación con fines investigativos y académicos, a partir de los diferentes resultados obtenidos en los espectros Uv-Vis, GC-MS y el análisis efectuado en el laboratorio de la ITAM de la Universidad Javeriana, tomando como ejemplo algunos planteamientos relativamente superficiales encontrados para la degradación de FB^{108 109} y las rutas descritas para el cristal violeta^{110 111}, el cual presenta una estructura muy similar al de la fucsina básica. Así mismo, con el planteamiento de dicha ruta se busca establecer una relación entre el comportamiento de este mecanismo y los parámetros cinéticos de dicha oxidación para el contaminante tratado, los cuales se apreciarán más adelante.

¹⁰⁶ HEPONIEMI, Op., Cit. p 31

¹⁰⁷ JING, G., LUAN, M. y CHEN, T. Progress of catalytic wet air oxidation technology. Arabian Journal of Chemistry [en línea] 2016, Noviembre, 9 (2), S1208–S1213. [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.arabjc.2012.01.001

¹⁰⁸ EL-SHEEKH, M. Biodegradation of basic fuchsin and methyl red by the blue green algae *Hydrocoleum oligotrichum* and *Oscillatoria limnetica*, Environmental engineering and management journal, 2016.

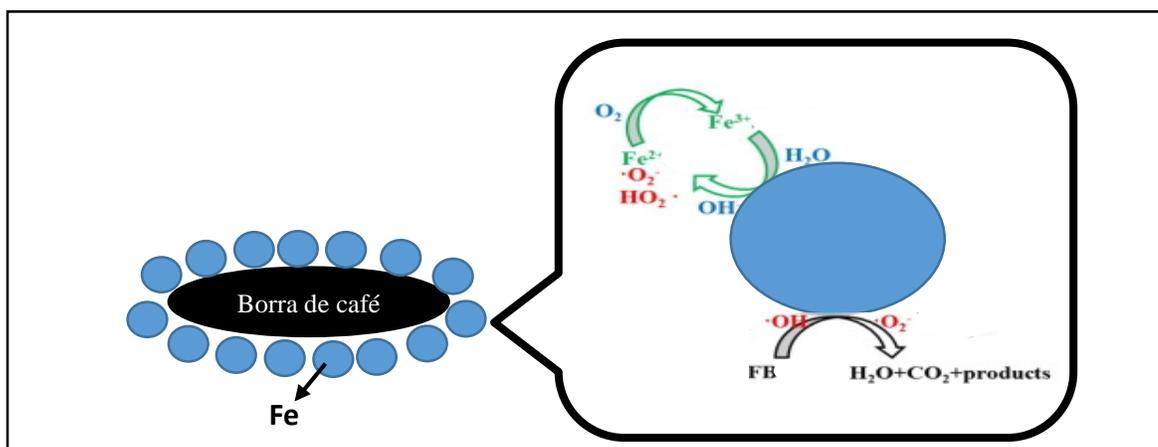
¹⁰⁹ TAO, Shengyang, *et al.* Hierarchically porous tungstophosphoric acid/silica hybrid for high performance vis-light photocatalysis. Journal of Environmental Chemical Engineering [en línea] 2013, Diciembre, 1(4), 719-727 [Consultado 30 abril 2019] DOI: 10.1016/j.jece.2013.07.012

¹¹⁰ MELÉNDEZ. Óp. Cit. p. 31

¹¹¹ ROJAS. Óp. Cit. p. 68

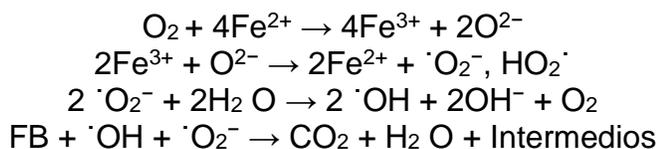
A pesar de no encontrar reportes detallados del mecanismo oxidativo de este colorante en la literatura a continuación, se plantea el posible mecanismo de oxidación de la fucsina básica al ser expuesta a la CWAO mediante el catalizador estudiado en este proyecto basándose en el trabajo realizado por Wang et al.2018¹¹²

Imagen 10. Posible mecanismo de degradación de la FB



Fuente: elaboración propia

Ecuación 6. Conjunto de reacciones para la posible degradación de FB



Fuente: WANG, Y. *et al.* Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Surface Science* [en línea]. P. 486. 2018, mayo 439, 475–487. [Consultado 2 mayo 2019] DOI:10.1016/j.apsusc.2017.12.196.

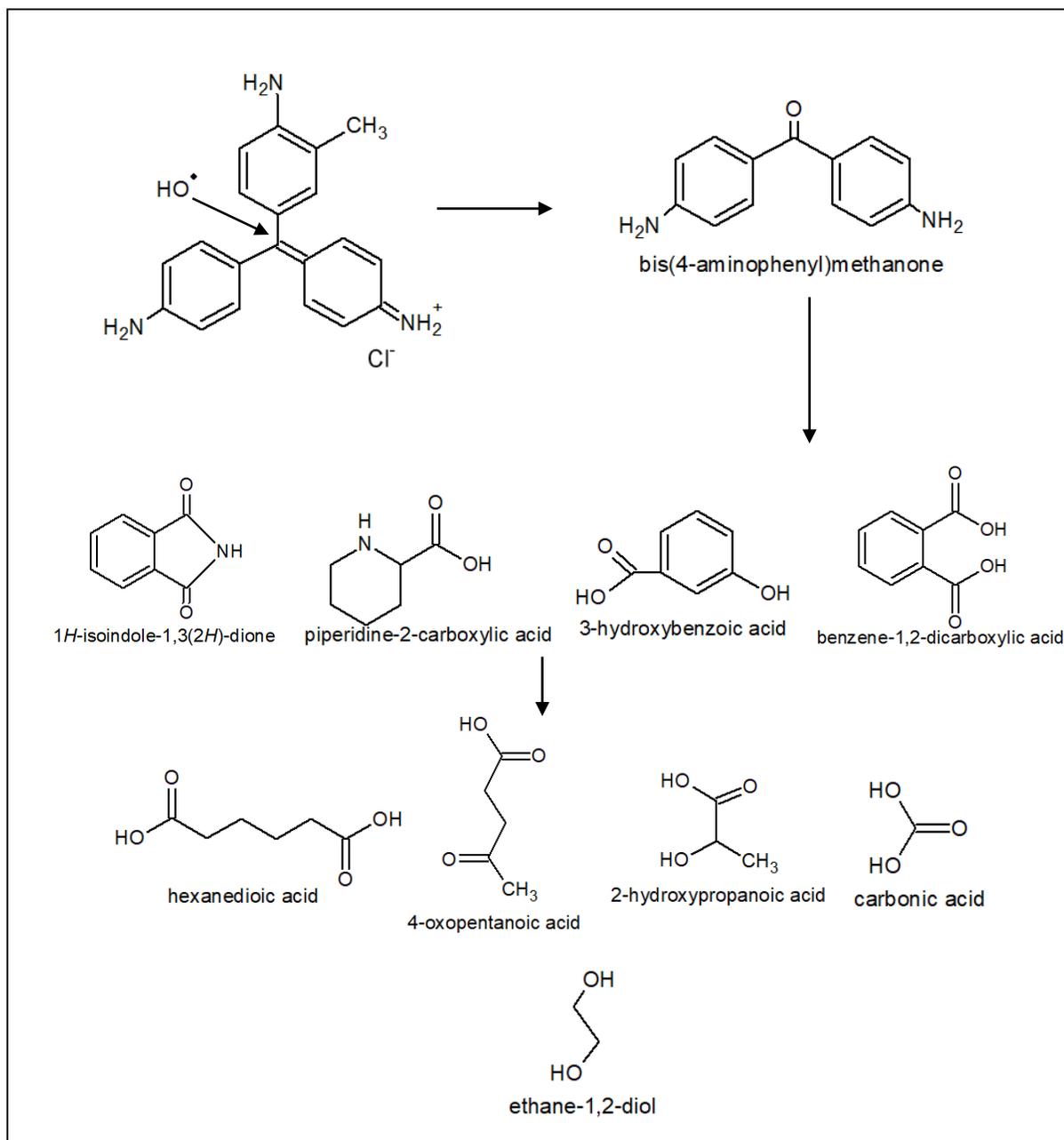
El radical $\cdot\text{OH}$ es muy importante y tiene el potencial de oxidación más alto de 2.8V¹¹³. Por lo tanto, en base a nuestros resultados y asumiendo que los radicales $\cdot\text{OH}$ son las principales especies reactivas, se estableció un posible mecanismo de

¹¹² WANG, Y. *et al.* Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Surface Science* [en línea] 2018, mayo 439, 475–487. [Consultado 2 mayo 2019] DOI:10.1016/j.apsusc.2017.12.196.

¹¹³ SONG, S. *et al.* Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere* [en línea] 2006, enero, 66(9), 1782–1788. [Consultado 2 mayo 2019] DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.07.090

reacción de sustitución para este sistema. A continuación, se plantean algunos de los compuestos intermediarios que podrían resultar durante el desarrollo de la oxidación hasta la mineralización total del colorante:

Imagen 11. Posible ruta de degradación de la FB



Fuente: elaboración propia

A partir de los resultados obtenidos y analizados de la GC-MS, se realiza la propuesta descrita anteriormente para la ruta de degradación de la fucsina básica la cual se compone de compuestos nitroaromáticos que son tóxicos y persistentes debido a que reducen la densidad electrónica del anillo¹¹⁴ lo que provoca una dificultad del ataque por parte del catalizador. De la misma manera se pueden producir reacciones secundarias no deseadas a partir de ellos generando así compuestos inertes. La salida del grupo nitrilo del anillo aromático es un punto decisivo en la degradación de este contaminante del cual se obtienen aminoderivados correspondientes apreciados en la Imagen 11.

El mecanismo propuesto se puede resumir en los siguientes pasos en donde se da la adsorción del Cl⁻, luego la escisión del anillo aromático y por último la oxidación completa hasta CO₂ y H₂O. Teniendo en cuenta que las moléculas más complejas a nivel estructural y funcional como las quinolinas presentadas en la Tabla 7 se degradan para formar ácidos carboxílicos ya que los enlaces de C-N y C-C pueden escindirse por medio de los radicales [•]OH, que a su vez pueden oxidar de manera más completa estos compuestos hasta dióxido de carbono.¹¹⁵

3.1.3 Carbono inorgánico (IC). El TOC es un parámetro global para la evaluación de la eliminación de contaminantes en el agua residual a tratar. Por medio de un analizador TOC-L CPH el cual utiliza un detector de infrarrojo no dispersivo para poder analizar cuantitativamente el CO₂ originado por la muestra a analizar.

Para el carbono total (TC) se inyecta la muestra con un caudal de aire de 150 mL/min⁻¹ en un horno de combustión a 720°C que contiene un catalizador de Pt/Al₂O₃¹¹⁶. En el horno se produce la combustión de los compuestos carbonosos que contenga la muestra, mientras que el dióxido de carbono generado es determinado por un detector de infrarrojos. Por otra parte, el carbono inorgánico (IC) se determina por medio de la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de Ácido Fosfórico al 20% v/v, en donde el CO₂ que se desprende corresponde a las sales inorgánicas que haya en la muestra, las cuales suelen ser carbonatos y bicarbonatos los cuales se determinan nuevamente en el detector de infrarrojos.³ De manera que la diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC) corresponde al carbono orgánico total (TOC) presente en la muestra analizada.

Para llevar a cabo el procedimiento de ésta técnica se toma 1mL de las muestras de la CWAO llevada a cabo con cada uno de los 9 sólidos, después se lleva a un

¹¹⁴ VEGA, José. *et al.* Avances en el metabolismo del nitrógeno. De la fisiología a la biología molecular. [En línea]. Sevilla: Editorial Universidad de Sevilla, 1998. [citado el 20 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://editorial.us.es/es/detalle-libro/40050/avances-en-el-metabolismo-del-nitrogeno>. ISBN: 978-84-472-0402-1

¹¹⁵ SONG. Op., Cit. p. 1787

¹¹⁶ RIAÑO, Op., Cit. p. 81

tubo de cuarzo, el cual es lavado previamente con agua, etanol y agua acidulada y así evitar contaminaciones y malas lecturas en el equipo, consecutivamente se diluyó el mililitro de muestra con 19mL de agua destilada para ser llevada al analizador Modelo TOC-L CPH y realizar la debida lectura.

Imagen 12. Analizador Modelo TOC-L CPH



Fuente: elaboración propia

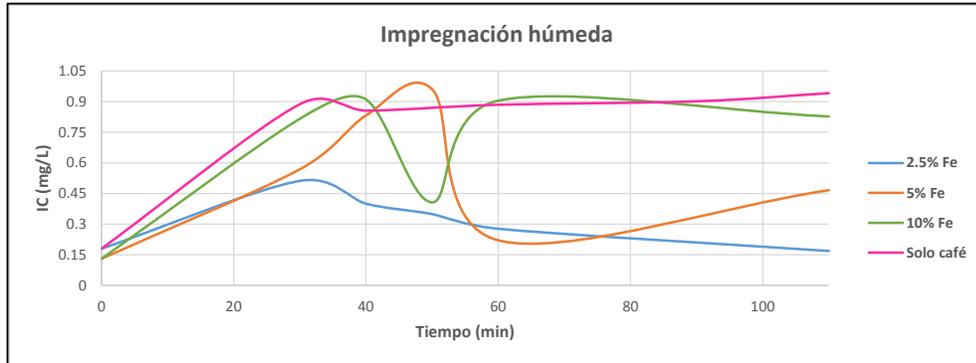
Si bien, el carbono orgánico total (TOC) así como la demanda química de oxígeno (DQO) y otros tipos de análisis contribuyen a algunos de los parámetros más usados para determinar el grado de contaminación de una muestra de agua¹¹⁷, en el presente proyecto no es posible corroborar la actividad catalítica para los sólidos sintetizados con dichos factores debido a la naturaleza de la matriz empleada, ya que al estar constituida principalmente de carbón, al momento de la reacción ocurre una saturación del medio de materia orgánica, afectando de esta manera el indicador medido en dichas técnicas. No obstante, se logra verificar la formación de subproductos a partir de un seguimiento del carbono inorgánico total, permitiendo establecer la formación de compuestos inorgánicos en especial ácidos carboxílicos en tiempos intermedios y finales de cada reacción implementada al no ser una degradación completa como ya se expuso tras los resultados obtenidos en la cromatografía de gases y masas.

Debido a las propiedades adsorbentes de la borra de café¹¹⁸, se emplearon 0,5g/L de borra de café previamente adaptada para remover fucsina básica, utilizando las mismas condiciones de operación y carga de contaminante (1 ppm) que se han empleado en este trabajo. En las gráficas 12, 13 y 14 se observa el comportamiento del carbono inorgánico frente al tiempo de los sólidos preparados por los distintos métodos y con las diversas cargas de fase activa y la borra de café. Esta última no presenta variación alguna mientras transcurre el tiempo, señalando que la remoción para esta reacción fue netamente por fenómenos de adsorción y no se produjo en ningún momento algún subproducto de mineralización, el cual puede ser detectado por una variación en la carga de carbono inorgánico durante el tiempo de reacción.

¹¹⁷ LÓPEZ MARTÍNEZ, Laura. *et al.* Análisis de parámetros físicos, químicos y biológicos en las aguas costeras de la región de Murcia. En III Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT [en línea] 2010, mayo 3, 92-95 [consultado 3 mayo 2019] ISSN: 1888-8356

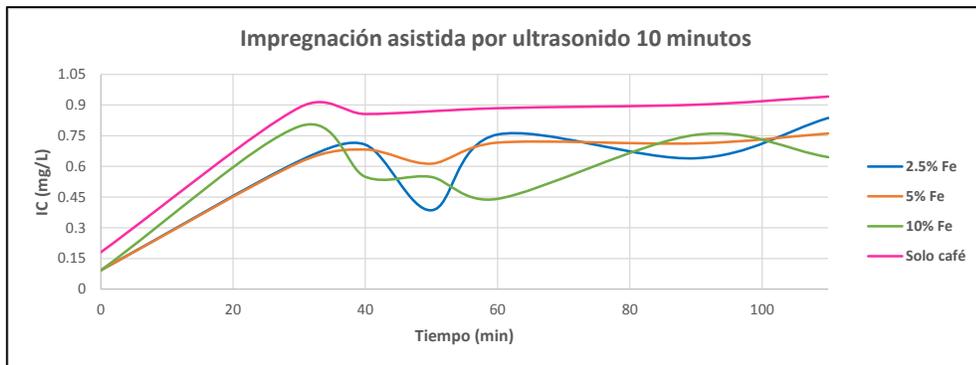
¹¹⁸ CASTRO. Op., Cit. p. 1

Gráfica 12. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación húmeda



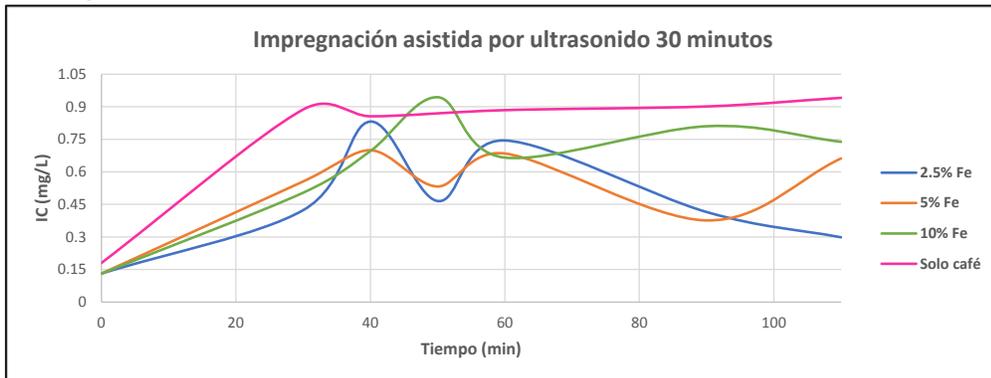
Fuente: elaboración propia

Gráfica 13. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos



Fuente: elaboración propia

Gráfica 14. IC en reacciones de sólidos sintetizados por medio de impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, todos los sólidos evaluados y que presentaban como fase activa el Fe si presentan variaciones en este parámetro como se observa en las anteriores gráficas indicando que el proceso de eliminación del contaminante FB por vía húmeda se rige principalmente por fenómenos oxidativos corroborando así la aparición de subproductos cómo se detalló en el análisis de cromatografía de gases-masas. No obstante, el carbono inorgánico es un parámetro que refleja la concentración de CO₂ disuelto, entre otros compuestos, y al tener varias reacciones de oxidación de un contaminante (FB) con una compleja estructura por un catalizador de hierro soportado, en un caso ideal sería de esperarse la mineralización completa de los subproductos que se vayan formando del rompimiento de la molécula de FB hasta obtener una oxidación completa hasta CO₂ y H₂O, obteniendo así una disminución en las curvas de IC debido a la volatilidad del CO₂, sin embargo el comportamiento no es así y más bien varía ya que no se da una oxidación completa de todos los subproductos que se pudieron observar en los resultados de cromatografía gases masas.

3.1.4 Espectrofotometría de absorción atómica (AA). La espectrofotometría de absorción es una técnica que evalúa la concentración de un analito en una muestra basándose en la ley de Lambert Beer en donde los electrones de los átomos pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante de tiempo, mediante la absorción de una cantidad de energía (la cual hace referencia a una transición de electrones de un elemento particular) con la cual se construye una curva patrón a partir de una solución de metal a evaluar, dado que la cantidad de energía que suministra la llama es conocida, al igual que la cantidad restante en el detector, es posible tener una señal proporcional a la concentración del elemento. Para cuantificar los lixiviados del metal (Fe) en las muestras de agua tratada al finalizar las reacciones de CWAO con los catalizadores preparados, para así poder determinar si hay algún tipo de inestabilidad del catalizador sobre la matriz o soporte de este se realizaron dos etapas:

En la primera se realiza la digestión de las muestras pues estas presentan materia orgánica al tratar con una matriz altamente carbonosa. El método de digestión tiene algunas ventajas tales como, evitar la pérdida de analitos por volatilización y contaminación de las muestras, logrando así disminuir el grado de error¹¹⁹. De acuerdo a la naturaleza de los catalizadores se seleccionó una digestión ácida en donde se tomó una cantidad de 1 ml de muestra adicionados a 8 ml de ácido nítrico y 2 ml de peróxido de hidrogeno que permitieron la descomposición de la materia en fracciones simples, como iones, agua y gases remanentes de la mezcla de los ácidos. Las muestras obtenidas se llevaron a un horno de microondas de referencia Milestone Ethos Plus (Imagen 13) a una temperatura óptima aproximadamente de 170°C y un tiempo de exposición promedio de 30 minutos establecido para sólidos

¹¹⁹ GONZÁLEZ, Evanibaldo. Método General por Microondas de Digestión Ácida en Matrices Ambientales. En: CIIEMAD-IPN. [sitio web]. México. [Consulta 18 mayo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://www.ciiemad.ipn.mx/SGC/Documents/Procedimientos/IPN_AC-06-00.pdf

según literatura ¹²⁰ . Posteriormente se dejó enfriar la muestra durante 15 minutos para ser filtrada y asegurar la remoción total de partículas que pueden interferir en la lectura.

Imagen 13. Equipo Milestone Ethos Plus



Fuente: elaboración propia

La segunda etapa permitió analizar las concentraciones por absorción atómica, mediante un espectrofotómetro de referencia Agilent 280 (Imagen 14) con sensibilidad de 0,0001 g. Inicialmente se realiza una curva de calibración con los patrones (Fe) a medir, tomando aproximadamente 10 puntos, con concentraciones desde 0 ppm hasta 5 ppm del metal a evaluar. Teniendo en cuenta la curva de calibración realizada anteriormente se realiza la determinación de fase activa lixiviada durante la reacción.

¹²⁰ [Anónimo] Método de Determinación Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica [sitioweb], [Consulta 24 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/morales_g_lt/apendiceB.pdf

Imagen 14. Espectrofotómetro de Absorción Atómica De Varian 280 Fs



Fuente: elaboración propia

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos para las muestras tomadas una vez terminada la reacción (110 minutos) con cada uno de los catalizadores sintetizados, mostrando de esta manera el contenido de metales disueltos durante la degradación, lo que indica la estabilidad de los catalizadores y la cantidad de hierro lixiviado, lo cual está directamente relacionado con la actividad catalítica y la vida útil del sólido así como con la eficiencia del proceso. A partir de los datos presentados, se logra observar una buena estabilidad en la mayoría de los catalizadores, pues presentaron concentraciones muy bajas de hierro al finalizar las reacciones, sin embargo, se puede evidenciar que tanto el método de síntesis como la carga de la fase activa influyen en la lixiviación del metal¹²¹ pues mediante impregnación húmeda se logró una mayor estabilidad en comparación de la impregnación asistida por ultrasonido siendo la de 10 minutos la menos eficiente. A su vez se evidencia que con el aumento de la carga activa en el catalizador también se incrementa la cantidad de metal lixiviado debido probablemente a una mejor dispersión e interacción metal-soporte con cargas menores de hierro.

Tabla 8. Resultados de AA

Muestra	Concentración Fe (ppm)
FB	0
Imp. 2.5%	0,004
Imp. 5%	0,006
Imp. 10%	0,007
U10 2.5%	0,063
U10 5 %	0,075

¹²¹ REY, Ana. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno [en línea]. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2010. [Consultado 22 mayo 2019]. Disponible en: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/4302/28845_rey_barroso_ana.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Tabla 8: (Continuación)

U10 10%	0,091
U30 2,5%	0,017
U30 5%	0,019
U30 10%	0,022

Fuente: elaboración propia

3.2 CONCLUSIONES

A partir del capítulo desarrollado previamente fue posible establecer los catalizadores que presentaron la mayor y menor actividad catalítica; siendo respectivamente el sintetizado mediante impregnación húmeda y el asistido por ultrasonido durante 10 minutos con cargas de 2,5% de Fe para ambos, obteniendo de esta manera porcentajes de remoción del 95 y 62% aproximadamente. Por otro lado, se encontró que la reacción tiene lugar en un tiempo menor a 110 minutos, y que durante el período de estabilización del sistema se presenta un porcentaje de adsorción simultáneo a la oxidación, el cual disminuye a medida que transcurre la reacción. Así mismo, una vez se da la inyección de aire en el medio se puede establecer que la adsorción es mínima prevaleciendo en gran medida el proceso oxidativo, lo cual explica la variedad de subproductos resultantes al finalizar la oxidación tras la cromatografía de gases y masas junto con lo analizado en el índice de carbono inorgánico, con lo que además se evidenció una reacción más acelerada para los sólidos sintetizados mediante impregnación húmeda en comparación con lo que se sometieron a ultrasonido tanto de 10 como de 30 minutos, pues para estos primeros se encontraron compuestos de naturaleza más simple y lineal que los generados con los catalizadores de ultrasonido.

En cuanto a los factores que afectan directamente la actividad catalítica de los sólidos, se logró señalar que tanto el método de incorporación como la carga de la fase activa repercuten sobre dicha variable, siendo el primer parámetro el de mayor impacto sobre la variable respuesta analizada. No obstante, todos los sólidos demostraron tener una excelente estabilidad pues los lixiviados generados una vez finalizada la degradación fueron mínimos. Por último, cabe resaltar que a pesar de no haber presentado las ventajas de emplear la asistencia de ultrasonido en métodos de preparación convencionales para el presente proyecto, fue posible evidenciar que el porcentaje de remoción de uno de los catalizadores sintetizados con ultrasonido durante 30 minutos fue muy cercano (94%) al encontrado para el mejor catalizador, lo que quiere decir que empleando tiempos un poco más altos se podría alcanzar los resultados deseados, contribuyendo de esta manera a disminuir drásticamente los tiempos y costos de operación.

4. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

Con la finalidad de obtener información pertinente sobre los sólidos preparados, con respecto a su composición (la naturaleza y proporción de los grupos funcionales), estructura química y características texturales (morfología y estructura geométrica a macro y microescala)¹²², se hace necesario emplear técnicas de caracterización que constituyen herramientas fundamentales para las distintas investigaciones llevadas a cabo en el área de catálisis. A partir de dichos análisis se hace posible identificar y comparar las propiedades físicas y químicas que le atribuyen a un sólido o catalizador una mayor actividad catalítica, resistencia mecánica, selectividad y estabilidad. En el presente capítulo se presentan las distintas técnicas a las que fueron sometidos los sólidos seleccionados como el más y menos eficiente en el capítulo 3, adicionalmente y como objeto de estudio se muestran los resultados obtenidos para la borra de café antes y después de ser expuesta al tratamiento descrito en el capítulo 2. Las técnicas que se llevaron a cabo fueron Espectrofotometría de infrarrojo (IR), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂) y Difracción por Rayos X (DRX).

4.1 ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (IR)

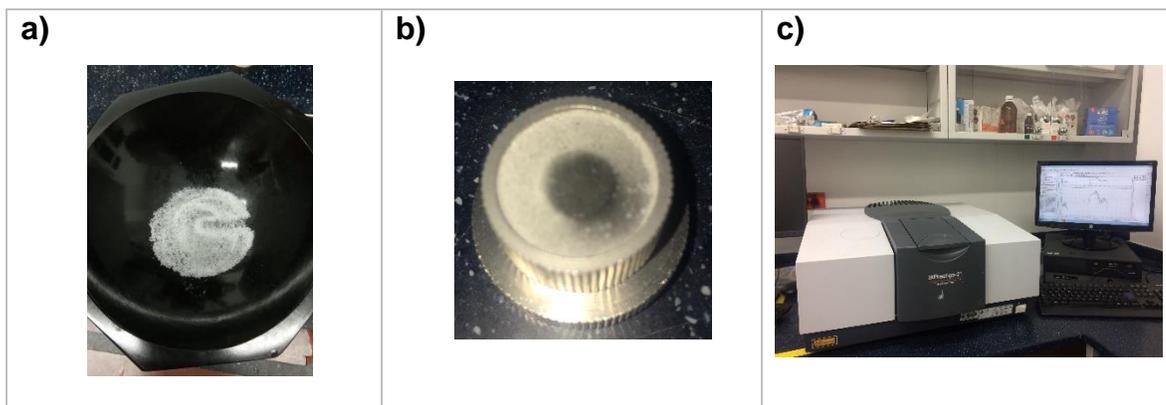
La espectrofotometría infrarroja es un ensayo de identificación siendo capaz de distinguir sustancias con diferencias estructurales. Es un método de medida de la absorción de la radiación en un rango de longitudes de onda, cuando ésta pasa a través de una capa delgada de sustancia. De las tres regiones de infrarrojo (cercano, medio y lejano), la región comprendida entre 4000 a 400 cm⁻¹ es la más empleada para fines de identificación. Sin embargo, en algunos casos es utilizado con fines cuantitativos, el IR es único para cualquier compuesto químico con excepción de los isómeros ópticos que tienen espectros idénticos.¹²³

El método empleado fue el de fase sólida el cual consiste en pulverizar 0.001g de la muestra sólida libre de humedad en un mortero de ágata, luego triturar 0,40g de bromuro de potasio para espectrofotometría de infrarrojo hasta homogenizar todo el material, tomando precauciones respecto a la absorción de humedad y comprimir la mezcla en un molde adecuado con forma de disco como se observa a continuación:

¹²² Ibid., p. 109-122

¹²³ MERCOSUR. Espectrofotometría infrarrojo. En: FARMACOPEA MERCOSUR [sitio web] Caracas [Consulta 12 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www.sice.oas.org/Trade/MRCSRS/Resolutions/RES_011_2015_s.pdf

Imagen 15. Procedimiento para IR, Equipo IR Prestige-21



Fuente: elaboración propia

Una vez realizada la técnica enunciada se obtuvieron los espectros infrarrojos de la borra de café antes y después de su respectiva adaptación, así como los catalizadores preparados con base a esta como soporte y que correspondieron con los sólidos de mayor y menor actividad catalítica; es decir, el sólido preparado mediante impregnación húmeda con 2,5 % de carga de Fe y el preparado por medio de impregnación húmeda asistida por ultrasonido durante 10 con la misma carga de agente activo. Los resultados en general mostraron la presencia de ácidos carboxílicos y fenoles, los cuales se deben a los ácidos clorogénicos siendo estos los más abundantes en la almendra del café, seguidos por los carboxílicos alifáticos como el cítrico, el acético y el málico.

Las imágenes presentadas a continuación muestran en su totalidad la vibración de estiramiento del enlace hidroxilo (OH), el cual aparece alrededor de los 3450 cm^{-1} ; dicha aparición puede corresponder a la presencia de ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles y posiblemente a la existencia de enlaces de hidrógeno formados durante los ensayos experimentales de oxidación realizados. Las bandas evidenciadas entre $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ podrían atribuirse a estiramientos y deformaciones del grupo C-H que constituyen las cadenas poliméricas de la borra de café. Las bandas entre $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ podrían corresponder al estiramiento C=O, la cual es característica de los ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos. La banda cerca a los 1000 cm^{-1} se puede deber a la existencia de ésteres de ácido fosfórico y poli fosfato. Por último, la vibración de estiramiento observada alrededor de los 1100 cm^{-1} se atribuye al enlace C-O-C en ésteres aromáticos.¹²⁴ Al analizar cada uno de los espectros, se puede decir que las bandas de cada uno de estos en la región de la huella dactilar no muestran diferencias significativas, sin embargo, cabe resaltar que a medida de que el sólido se somete a diferentes procedimientos (calcinado, lavados, reacción) se logra evidenciar una disminución o desaparición en ciertas bandas, lo que indica que el contacto del catalizador con las diferentes

¹²⁴ CASTELLAR, Op., Cit. p. 2

sustancias y condiciones del medio al que se expone conllevan a la pérdida de algunos de sus componentes y a la modificación de su estructura interna.

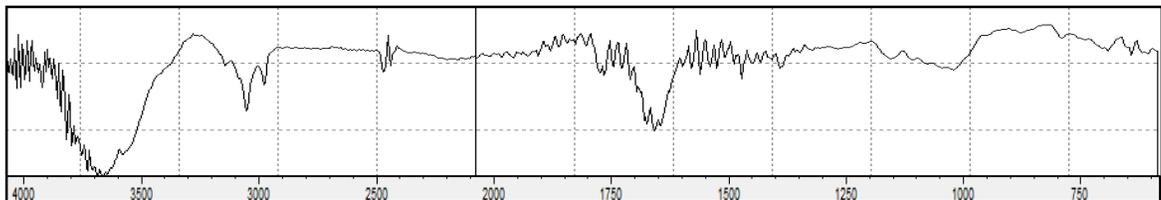
Lo anterior se ve reflejado en que si se compara la Imagen 16 lo cual corresponde a la borra de café antes de ser tratada junto con los demás sólidos adaptados e incorporados, se visualiza una disminución de los picos principalmente entre los rangos 1000 y 1750 cm^{-1} , lo cual se da al pirolizar muchos de los compuestos presentes en la borra de café durante el tratamiento térmico. Así mismo si se hace un contraste entre la Imagen 18 e Imagen 19 se observa una desaparición de las bandas correspondientes a enlaces característicos de compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico y poli fosfato, lo cual se puede atribuir a la oxidación de dichos compuestos tras exponer el sólido a la reacción.

Imagen 16. Borra de café sin tratar



Fuente: elaboración propia

Imagen 17. Borra de café tratada



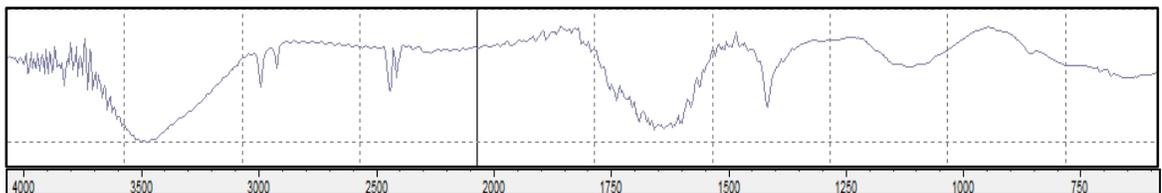
Fuente: elaboración propia

Imagen 18. Impregnación 2,5 % después de la CWAO



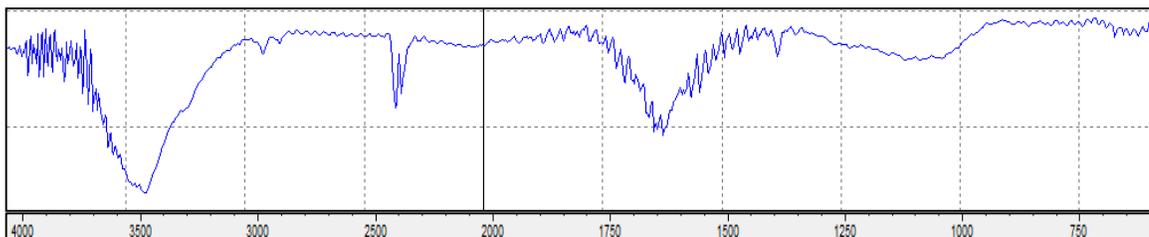
Fuente: elaboración propia

Imagen 19. Impregnación 2,5% antes de la CWAO



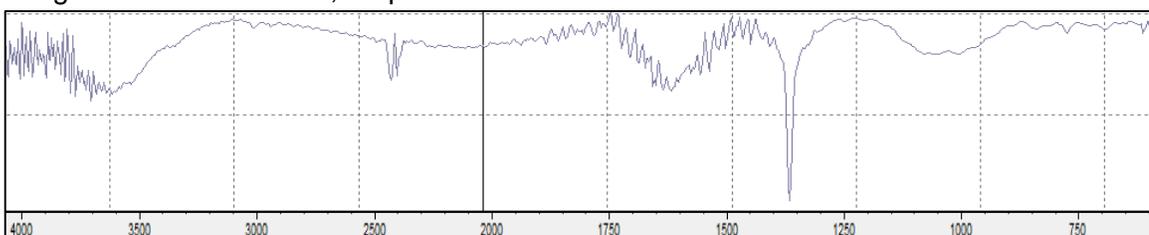
Fuente: elaboración propia

Imagen 20. Ultrasonido 2,5% por 30' antes de la CWAO



Fuente: elaboración propia

Imagen 21. Ultrasonido 2,5% por 10' antes de la CWAO



Fuente: elaboración propia

4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado de la interacción en un detector apropiado. Esta técnica permite evaluar la topología de la superficie de los catalizadores y la morfología de las partículas.¹²⁵ Esta técnica se realizó en el equipo Signa HD, Carl Zeiss el cual está dotado con un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, con un potencial acelerador de 35 kV, equipado con una micro son EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) para el análisis químico.

Imagen 22. Signa HD, Carl Zeiss



Fuente: elaboración propia

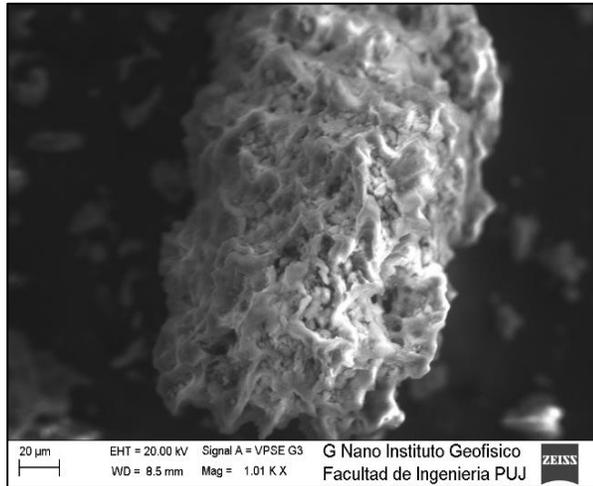
¹²⁵ CARBALLO. Óp., Cit. p. 105

Para la realización de esta prueba se utilizaron 0.005g de muestra aproximadamente, la cual es colocada sobre una capa delgada de grafito adherida a un soporte de latón en el microscopio del equipo, el cual 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 lo son las imágenes de alta resolución, topografía de superficie y realiza un análisis espectro fotográfico de la composición de la muestra.

Como resultado de este análisis se obtuvieron micrografías de los sólidos sintetizados, en la parte inferior se muestran las ilustraciones obtenidas para los catalizadores mencionados anteriormente y adicionalmente los materiales de borra de café previo al tratamiento y posterior a este. El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra que, tanto el precursor como los catalizadores sintetizados presentan morfología irregular, con presencia de pequeñas incrustaciones con forma de piedras, identificadas como los aglomerados que se forman como resultado de la unión de microcristales de hierro. Las imágenes de SEM para los catalizadores muestran deterioro parcial en la morfología del soporte (borra de café) representado en las imágenes 23, 24 y 25 durante el proceso de impregnación húmeda con y sin asistencia de ultrasonido. La destrucción parcial de la morfología compacta inicial de las partículas podría llegar a ser favorable debido al posible aumento de la porosidad, lo cual se evidencia en los sólidos donde se incorporó el agente activo, puesto que presenta cavidades en su superficie lo que sugiere un alto grado de porosidad.

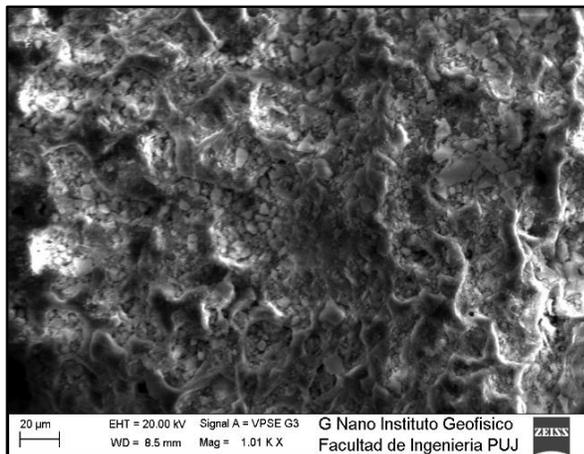
No obstante, el sólido representado en la Imagen 23 muestra la presencia cavidades de mayor tamaño y profundidad en comparación a los demás que puede ser resultado de las vacancias producidas por el ultrasonido, cuyos sitios no fueron ocupados por el metal (Fe). Para el caso de la Imagen 24 e Imagen 25 se observa una superficie conformada por una gran cantidad de poros con incrustaciones granulares que luego de ocurrir la reacción de CWAO (Imagen 26) dichas incrustaciones se ven disminuidas dejando a estas cavidades vacías, así mismo se evidencia una estructura mucho más regular y uniforme para la Imagen 25 mientras que para la Imagen 24 se presenta una superficie con relieves cuya apariencia se asemeja a una “piedra de coral”.

Imagen 23. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación asistida por ultrasonido durante 10 minutos.



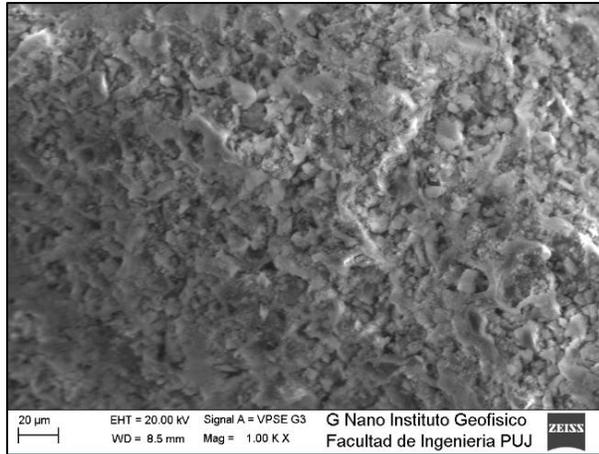
Fuente: elaboración propia

Imagen 24. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación asistida por ultrasonido durante 30 minutos



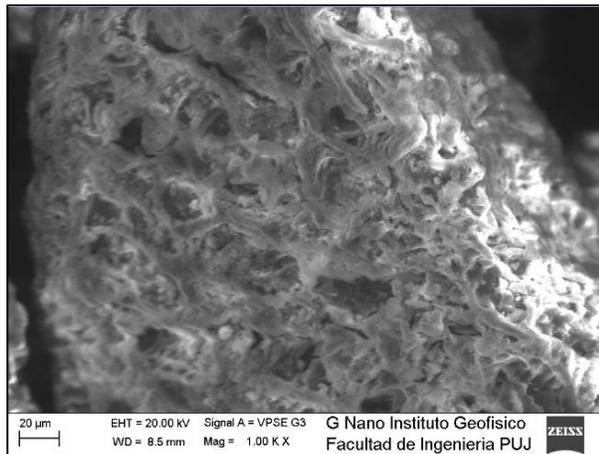
Fuente: elaboración propia

Imagen 25. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación húmeda antes de la CWAO



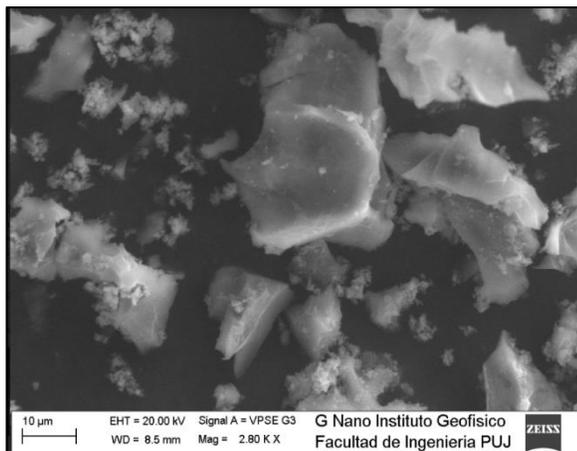
Fuente: elaboración propia

Imagen 26. Sólido 2.5% Fe soportado con borra de café utilizando impregnación húmeda después de la CWAO



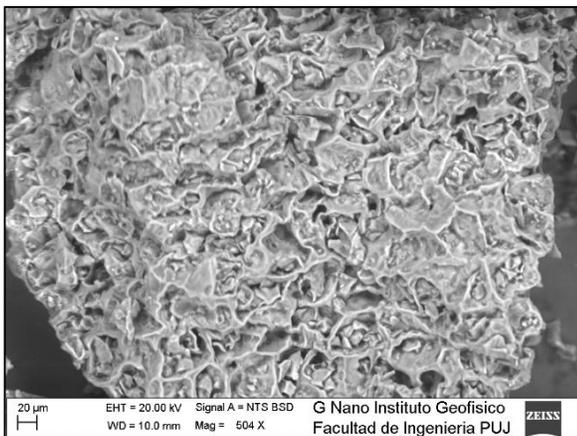
Fuente: elaboración propia

Imagen 27. Borra de café tratada



Fuente: elaboración propia

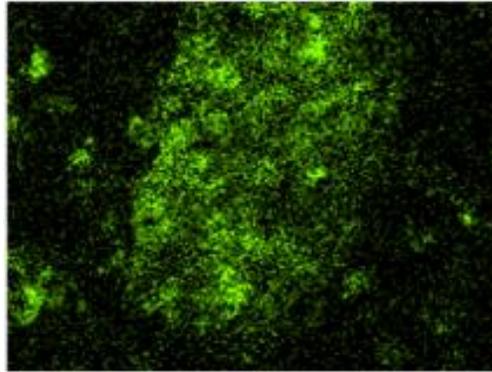
Imagen 28. Borra de café sin tratar



Fuente: elaboración propia

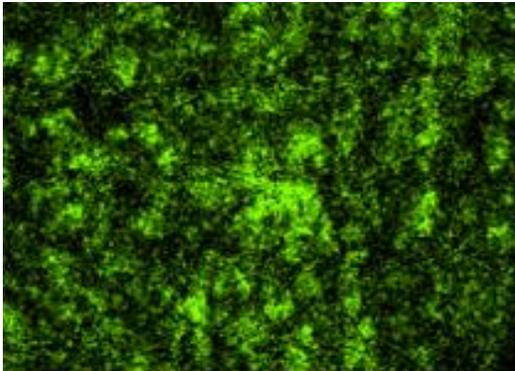
Por otro lado, gracias a esta técnica se obtuvo un mapeo de los principales elementos constitutivos de los catalizadores, entre los cuales se encuentran C, O, Fe, P, K, Mg, Ca y S siendo los tres primeros las naturalezas en mayor proporción. Si bien, sólo se analizó la distribución elemental correspondiente al Fe, pues corresponde al agente activo empleado para el desarrollo del presente trabajo. Los sólidos de la Imagen 31 e Imagen 32 no muestran diferencias significativas en cuanto a la dispersión del Fe sobre la superficie de la borra de café, de igual manera se observa para los catalizadores comparados antes y después de la CWAO, cuya superficie parece mantenerse intacta aún después de la oxidación del colorante; lo cual puede indicar un mínimo grado de lixiviación del óxido metálico. En el caso de la se logra observar una distribución de Fe mucho menos uniforme que las demás, no obstante, estas últimas presentan pequeñas aglomeraciones que resultan ser mucho más notorias para el catalizador sintetizado mediante la asistencia de ultrasonido por 30 minutos.

Imagen 29. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación asistida por ultrasonido 10'.



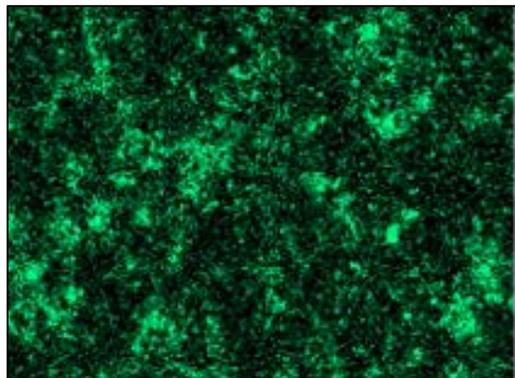
Fuente: elaboración propia

Imagen 30. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación asistida por ultrasonido 30'.



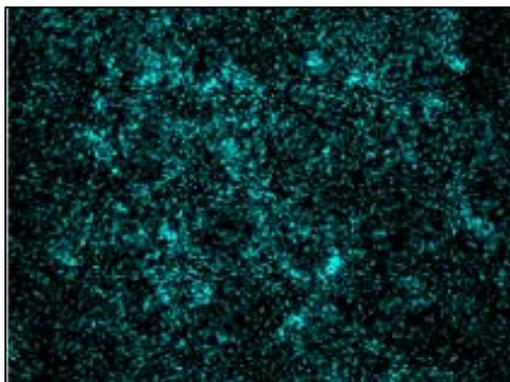
Fuente: elaboración propia

Imagen 31. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación húmeda antes de la CWAO.



Fuente: elaboración propia

Imagen 32. Distribución de Fe (2,5%) en sólido preparado con impregnación húmeda después de la CWAO.



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, la técnica de microscopía también facilitó un análisis químico por EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de los sólidos sintetizados. En la Tabla 9 se detallan los porcentajes obtenidos por esta técnica para los elementos O y Fe, con la finalidad de hacer una relación entre estos dos componentes suponiendo que la cantidad de O se mantiene constante en la totalidad de la muestra y de esta manera aproximar un valor que indique la proporción total de agente activo presente en el catalizador analizado. Adicionalmente, la información contenida en la Tabla 9 corrobora que el enriquecimiento de Fe sobre la superficie del soporte es efectivo mediante los métodos de incorporación planteados. A su vez, es importante mencionar que acorde a la aproximación realizada, el contenido de hierro en el catalizador permanece relativamente constante aun después de llevar a cabo la CWAO, lo cual puede sugerir la buena estabilidad del catalizador.

Sin embargo, 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, pues en el desarrollo de la técnica solamente se expone una fracción de la muestra total. Así mismo, mediante los datos obtenidos se logra apreciar que una vez realizado el proceso de oxidación y remoción de la fucsina básica, no se observan alteraciones en la composición química del sólido en cuanto a la aparición de nuevas especies, lo cual podría indicar que la fucsina básica no está quedando adherida sobre la superficie del catalizador pues de ser así se observarían trazas de nitrógeno en la composición del sólido.

Paralelo a lo anterior, puede establecerse que la presencia de heteroátomos principalmente oxígeno, en los diferentes grupos funcionales orgánicos, son los responsables de las propiedades adsorbentes de la borra de café, lo que fundamenta la presencia de este fenómeno físico durante el proceso de oxidación

del colorante contaminante a tratar.¹²⁶

Tabla 9. Composición (wt%) presente en las muestras.

Elemento	Wt%					
	Borra de café sin tratar	Borra de café tratada	U10 2,5%	U30 2,5%	Imp, 2,5% antes de CWAO	Imp, 2,5% después de CWAO
C	62,66	76,11	69,33	45,39	51,4	68,76
O	36,89	20,3	24,1	27,23	33,06	25,75
Mg	0,12	0,47	0,63	1,15	2,74	0,91
P	0,04	0,34	0,68	1,59	2,52	0,5
S	0,11	0,24	0,16	0,33	0,97	0,07
Cl	0,17	2,11	0,03	0,05	0,08	0,05
K	0	0,29	1,96	2,92	3,72	0,38
Ca	0	0,14	0,56	1,1	2,01	1,04
Fe	0	0	2,25	5	3,36	2,41
Cu	0	0	0,15	0,15	0,14	0,13
Fe/O	0,000	0,000	0,093	0,184	0,102	0,094

Fuente: elaboración propia

4.3 TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUCCIÓN (TPR-H₂)

El TPR- H₂ es un método térmico de análisis altamente sensible que se emplea para obtener cualitativamente el perfil reacción-temperatura que sirve para identificar un sistema dado y cuantitativamente se obtienen valores de los parámetros de reacción tales como calor de reacción o energía de activación¹²⁷. 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 33).

En esta técnica se estudia la reducción de sólido con hidrogeno en condiciones moderadas¹²⁸. Para realizar dicho perfil 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 durante una hora, con el objetivo de desgasificar la muestra, seguido de la inmersión de un flujo de H₂ de 150mL/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

¹²⁶ NAZARI, G., *et al.* Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. Applied Surface Science. [en línea] 2016, julio, 375, 144–153 [Consultado 13 mayo 2019] DOI:10.1016/j.apsusc.2016.03.096

¹²⁷ CARBALLO. Op. Cit. p. 123

¹²⁸ RIAÑO. Op. Cit. p. 59

Imagen 33. CHEMBET 300
QUANTACHROME



Fuente: elaboración propia

La técnica de reducción a temperatura programada permite determinar el efecto del pre-tratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores, el efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad y la interacción de los óxidos de los metales de transición con los soportes empleados¹²⁹, en este caso, hierro y borra de café.

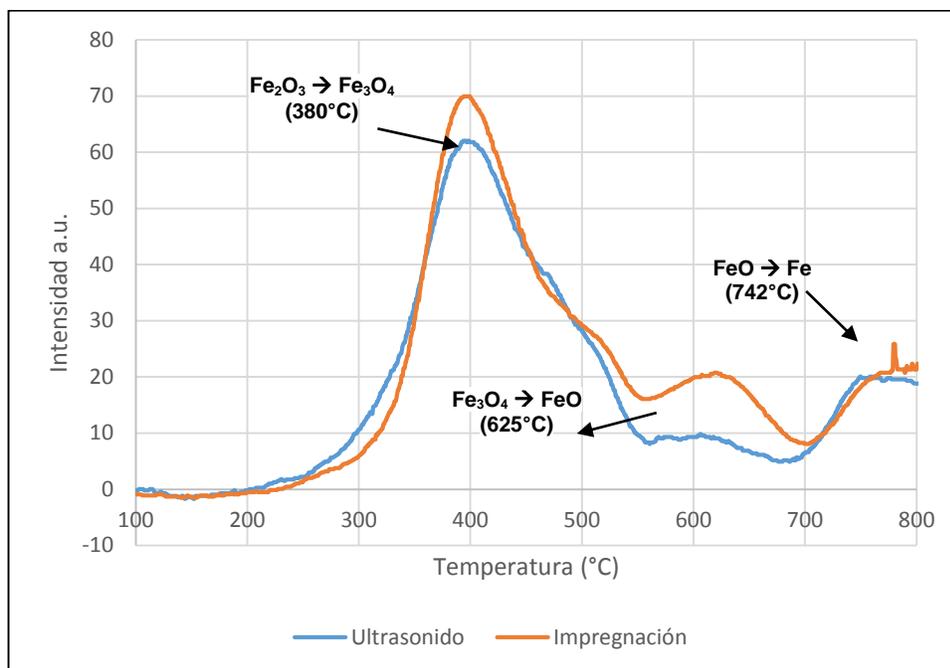
En la Gráfica 15 se puede observar que para los dos materiales siendo estos los catalizadores sintetizados mediante impregnación y ultrasonido (10 minutos) con las misma carga de hierro (2,5%) aparecen tres señales las cuales corresponden a la información encontrada en la literatura¹³⁰: una señal intensa cercana a 380°C que puede ser asignado a la transición de óxidos de hierro superficiales en la estructura (hematita a magnetita; Fe_2O_3 a Fe_3O_4), una señal a 625° C asignada a la reducción de magnetita hasta wustita (Fe_3O_4 a FeO) y otra señal a 742°C que podría ser el resultado de la reducción de wustita (FeO) hasta hierro metálico (Fe). Al comparar los perfiles obtenidos para los sólidos, se puede apreciar que el catalizador preparado mediante impregnación presenta más óxidos de hierro que el asistido por ultrasonido (10 minutos), pues la especie de FeO apenas se evidencia en el perfil de este último. Adicionalmente puede decirse que para la formación de magnetita se dio una mayor reducción de hematita para el catalizador de impregnación que el asistido mediante ultrasonido, pues la señal es medianamente menor para el segundo, no obstante, no se evidencia una diferencia significativa en las temperaturas de reducción de los catalizadores estudiados, lo que podría indicar una interacción metal-soporte similar, teniendo en cuenta que entre mayor sea la temperatura de reducción, mayor es la fuerza de interacción del metal con el soporte lo que implica un incremento en la estabilidad de este y por lo tanto una mayor

¹²⁹ RUBIANO, Nicolás. Reducción a temperatura programada. En: Método de caracterización de catalizadores [sitio web] [Consultado 13 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/273531514/Reduccion-a-Temperatura-Programada>

¹³⁰ HUANG, Y. XUE, J y SCHWARZ, JA. Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, [en línea] 1988, Agosto, 111(1), 59–66. [Consultado 13 mayo 2019] DOI:10.1016/0021-9517(88)90065-6

dificultad para la reducción de la especie.¹³¹

Gráfica 15. Perfiles de reducción de temperatura programada (TPR)



Fuente: elaboración propia

4.4 CONCLUSIONES

Mediante los análisis de Espectrofotometría de infrarrojo (IR), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR- H_2) y Difracción por Rayos X (DRX) fue posible identificar y comparar las propiedades físicas y químicas que le atribuyen a un catalizador: una mayor actividad catalítica, resistencia mecánica, selectividad y estabilidad.

Empleando las técnicas mencionadas anteriormente, gracias al uso de la IR, se obtuvo información sobre la composición de los sólidos sintetizados en el capítulo 2, evidenciando la modificación de la estructura interna del catalizador tras ser sometido a procesos de calcinación, lavado y reacción generando la pérdida de algunos de sus componentes.

Por medio del análisis por SEM las muestras de los catalizadores y el precursor de los mismos presentan una morfología irregular presentando aglomerados generados tras la unión de los microcristales de hierro incrustados; morfología que para los sólidos a los cuales se le incorporó el agente activo presentaron cavidades

¹³¹ UNSIHUAY, Daisy; PICASSO, Gino y SUN KOU, Rosario. Síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación catalítica del etano [en línea]. 2016, 82 (4). 491-504. [Consultado 19 mayo 2019]. ISSN 1810-634X

en su superficie, sugiriendo así, un alto grado de porosidad. De igual manera, los catalizadores analizados antes y después de la CWAO mostraron resultados con similitudes en la superficie indicando un mínimo grado de lixiviación de la fase activa, corroborando los resultados obtenidos por Absorción Atómica del capítulo anterior. Adicionalmente, del análisis empleado a la distribución elemental del Fe, el cual actúa como agente activo de los catalizadores, no hay diferencias significativas de su dispersión sobre la superficie del soporte.

De acuerdo con lo anterior, a partir del análisis químico por EDX, se observó que el contenido de hierro en los catalizadores permaneció relativamente constante incluso después de llevar a cabo la degradación del contaminante, por lo cual se confirma la efectiva impregnación del agente activo sobre la superficie del soporte gracias a los métodos de incorporación empleados (impregnación por fase húmeda e impregnación asistida por ultrasonido), del mismo modo para los catalizadores analizados no se apreció alteraciones en cuanto a su composición química debido a la ausencia de nuevas especies indicando que no hay adherencia del contaminante sobre la superficie del catalizador.

Finalmente para la prueba de TPR-H₂ tras analizar el mejor y el peor catalizador con carga de 2,5% de Fe sintetizados por impregnación húmeda y asistida por ultrasonido (10 minutos) respectivamente se obtuvieron resultados esperados en donde el que se seleccionó como el mejor catalizador arrojó mayor cantidad sobre los óxidos formados a tres temperaturas teniendo en cuenta que para el peor catalizador se observó una señal un poco más baja lo cual indica una interacción metal-soporte similar, apreciando un comportamiento similar entre los sólidos que a mayor sea la temperatura, mayor será la fuerza de interacción del metal con el soporte lo que implica un incremento en la estabilidad los mismos.

5. ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE EL MEJOR CATALIZADOR CON UNO SIN SOPORTE

La catálisis tanto homogénea como heterogénea constituye a un mismo propósito, siendo este incrementar la velocidad con la que una transformación se aproxima al equilibrio; la diferencia fundamental entre estos dos tipos de catálisis de fundamenta en la fase en que ocurre la reacción. Así mismo, el efecto de soportar el catalizador (heterogénea) trae consigo importantes ventajas, pues se logra incrementar la estabilidad y actividad del catalizador¹³², así mismo se evitan procesos de desactivación pues el centro activo se encuentra inmovilizado y además se facilita la separación del catalizador de los productos al encontrarse en fases distintas¹³³. Por tal razón, en el presente capítulo se evalúan los efectos que se obtienen al utilizar borra de café como soporte en comparación con el comportamiento resultante del catalizador sin soportar y de esta manera determinar si la borra de café cumple con las características esperadas para un soporte catalítico, verificando que se cumpla con las propiedades anteriormente mencionadas.

Tras elegir el mejor catalizador en términos de su actividad catalítica se procede a evaluar la fase activa del mismo y el soporte para corroborar los fenómenos de oxidación y adsorción que se dan durante la reacción CWAO, para ello fue necesario repetir la reacción de CWAO con 0,5g/L del catalizador sintetizado por impregnación húmeda con una concentración de fase activa de 2,5% de Fe en un volumen de 200mL de solución de FB a 1ppm, el sistema llevó las mismas condiciones de operación descritas en el capítulo 3.

Por otro lado, se llevó a cabo una reacción paralela a las mismas condiciones de operación, empleando la misma cantidad de sal de hierro con la que se sintetizó el mejor catalizador , luego se procede a realizar la etapa de calcinación a 250°C por 4 horas con rampa térmica de 5°C/min, con el fin de duplicar el procedimiento realizado para la activación del catalizador y así garantizar la descomposición del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en los óxidos de hierro correspondientes; estado en el que se espera se encuentre la fase activa sobre el soporte y de esta manera mantener las mismas condiciones de reacción para lograr una comparación equivalente con el primer sistema en donde se emplea el catalizador soportado, por último se lleva a cabo la degradación.

¹³² SYATAIN, Seri. Catálisis Homogénea y Heterogénea. [sitio web], [Consultado 18 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en:

www.academia.edu/23515098/Cat%C3%A1lisis_Homog%C3%A9nea_y_Heterog%C3%A9nea_Selectividad

¹³³ LÓPEZ, Rubén. Catálisis homogénea. En: Universidad del país Vasco/EHU [sitio web] [Consultado 18 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod.../1/.../transparencias_tema_05.pdf

Imagen 34. Sal de hierro calcinada



Fuente: elaboración propia

De la misma manera que se evalúa la remoción del contaminante con la fase activa, se evaluó el soporte puesto que por ser un compuesto orgánico este va a dar paso al fenómeno de adsorción, así que se toma 0,5g/L de borra de café previamente adaptada y se procede a dar paso a la reacción con las mismas condiciones de operación que ya se han preestablecido, sin embargo a diferencia de las anteriores oxidaciones, este último sistema no constará de inyección de aire ya que lo que se quiere detallar es el fenómeno de adsorción y no de oxidación, por lo cual la difusión de oxígeno en el medio no es necesaria.

En las siguientes imágenes se observan cuatro sistemas, el primero es la solución de la FB a 1ppm, luego se observa el resultado final de los tres sistemas llevados a cabo con el mejor catalizador, éste mismo, pero sin soporte y por último el sistema con solo la borra de café, respectivamente.

Imagen 35. Comparación visual de las muestras al final de la reacción



A partir de las imágenes anteriores y tras un análisis cualitativo se aprecia un resultado en donde en la reacción del hierro sin soporte se observa un cambio en el color de la solución con el contaminante y una disminución en la intensidad del mismo, por otro lado en la reacción con solo borra de café se observa que el fenómeno de adsorción por parte del soporte es primordial y tiene un gran peso en la remoción de este colorante, sin embargo se evidencia una tonalidad aún rosa en la muestra por lo que la remoción de la fucsina no fue del todo efectiva, mientras que la degradación del colorante es mucho mayor para el sistema con el mejor catalizador puesto que se visualiza una muestra de agua transparente con sólidos suspendidos de catalizador.

El paso a seguir después de la reacción es la toma de las muestras, por lo que se lleva a cabo el mismo procedimiento de centrifugado, y seguido de esto la medición de la absorbancia mediante un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20 y así obtener las siguientes curvas de remoción para las reacciones llevadas a cabo.

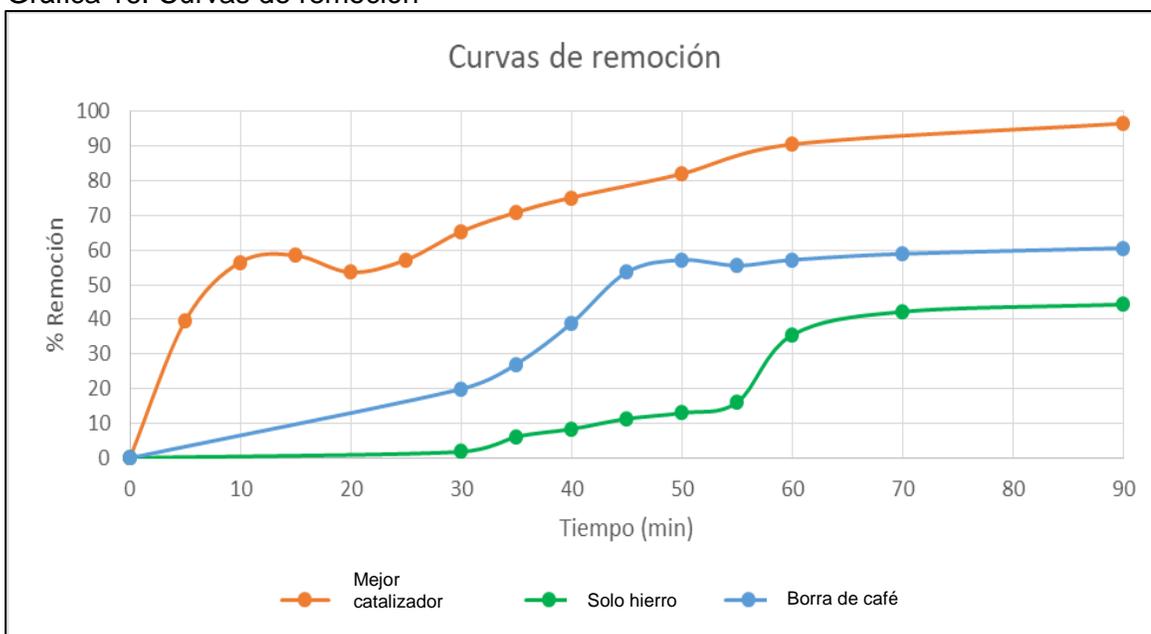
Imagen 36. Espectrofotómetro
Thermo Scientific GENESYS 20



Fuente: elaboración propia

Tras la medición de las absorbancias, haciendo uso de la Ecuación 5 se halló el porcentaje de remoción para cada reacción durante el tiempo en que se llevó a cabo esta misma y se obtuvo la Gráfica 16.

Gráfica 16. Curvas de remoción



Fuente: elaboración propia

De la anterior gráfica se observan las curvas de remoción para cada sistema, siendo el mayor de 95% para la reacción empleada con el mejor catalizador, en segundo lugar, se encuentra la reacción de adsorción con la borra de café con un 60% y por último con un porcentaje del 45% de remoción está la reacción de oxidación con el agente activo sin soportar. A partir de los anteriores resultados se corrobora la existencia de los dos fenómenos de adsorción y oxidación para el sistema heterogéneo evaluado en el presente trabajo, como se mencionó en el capítulo 2. Por otro lado, se debe hacer hincapié en la importancia de haber obtenido distintos

porcentajes de remoción para los tres sistemas, ya que de esta manera se puede resaltar los beneficios que se obtienen al emplear el hierro y la borra de café en conjunto, pues su desempeño es significativamente mejor que cuando se emplean dichos materiales por separado.

5.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES/MASAS

Teniendo en cuenta como referencia una solución problema de FB a 1ppm, en la siguiente tabla se aprecian los resultados obtenidos a partir de esta técnica para los tres sistemas de reacciones propuestos anteriormente (Anexo C) obtenidos:

Tabla 10. Resultados GC-MS

Catalizador	Hierro sin soporte
3,4,5,6-Tetrametiloctano	Ácido 1,2-bencenodicarboxílico
1-Octanol, 2-butil	1,1-dietoxietano
Tetradecano	Ácido carbónico, prop-1-en-2-il tridecil ester
Decanol	Tolueno
Tridecano	Dotriacontano
Decano	Tetratracontano
n-Tridecanol	Octadecano, 1-(Eteniloxi)
Undecano	Hexacosano

Fuente: elaboración propia

Como se muestra en la Tabla 10 en la reacción de CWAO hay aparición de subproductos, para la reacción con el mejor catalizador se observan subproductos alcanos de cadenas cortas y lineales con pesos moleculares bajos (menores a 200g/mol) haciendo de esta una reacción con una velocidad de reacción alta. Por otro lado, la segunda columna de la tabla muestra los subproductos obtenidos de la reacción con el hierro en donde se aprecian nuevos compuestos como los alcoholes y ácidos carboxílicos, los cuales se encuentran en este tipo de oxidación¹³⁴. Por último, para la borra de café no se realizó la técnica debido a que es un proceso de adsorción, por lo cual no se esperan subproductos ya que el contaminante se transfiere de una fase a otra más no se degrada en subproductos con estructuras

¹³⁴ DEOMARTINS, Aline de O, *et al.* Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. *Dyes and Pigments* [en línea] 2006, 68(2-3). 227–234. [Consultado 11 marzo 2019]. DOI:10.1016/j.dyepig.2005.02.002

más simples como lo apreciamos en las reacciones de oxidación.

5.2 CARBONO ORGÁNICO TOTAL

En la siguiente tabla se observan los resultados del valor de TOC al inicio y al final de las reacciones realizadas junto con el porcentaje de disminución de éste parámetro

Tabla 11. Resultados Carbono Orgánico Total

Reacción	TOC inicial (mg/L)	TOC final (mg/L)	% TOC
1*		53.48	-1.23
2**	57.97	40.56	30.04
3***		76.56	-31.8573

* Reacción con el mejor catalizador, ** Reacción con hierro sin soporte, *** Reacción con la borra de café

Fuente: elaboración propia

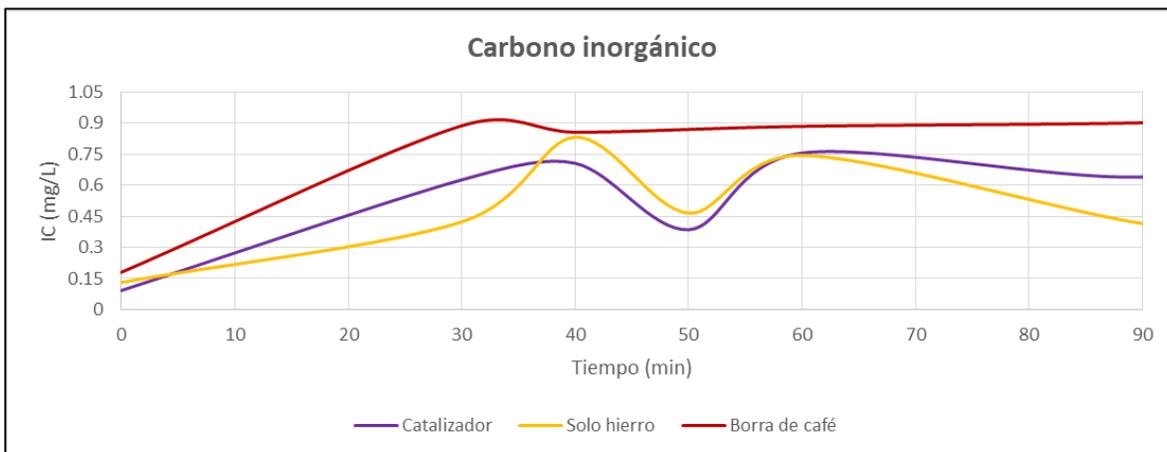
Debido a la constante formación de subproductos en la reacción de oxidación los porcentajes de TOC no superan el 60% en la mayoría de procesos¹³⁵, teniendo la necesidad de que estos residuos en plantas de tratamiento pasen a un siguiente paso para su eliminación completa.

Como se observa en la Tabla 11 el valor del TOC resultó ser negativo para la reacción con el mejor catalizador lo cual no es satisfactorio ya que en un tratamiento terciario es de esperar que la mineralización de los compuestos orgánicos alcance como máximo un 60%, debido a las propiedades de la borra de café como material orgánico es de esperarse que el porcentaje de TOC no disminuya en gran proporción. Lo mismo ocurre para el tratamiento con solo la borra de café puesto que es una matriz carbonosa sometida a un único proceso de pretratamiento, lo cual ocasiona un aumento de materia orgánica en el medio, razón por la cual se obtiene un valor negativo de gran magnitud comparado con los otros dos sistemas propuestos.

En última instancia se aprecia en la Gráfica 17 el comportamiento del carbono inorgánico de las tres reacciones en donde se observa claramente que hay una variación para las reacciones de oxidación del catalizador soportado y del hierro sin soportar, comportamiento que se rige a la aparición y desaparición de subproductos a medida que pasa el tiempo de reacción, a diferencia de la curva de la reacción de solo la borra de café la cual muestra un comportamiento constante, esto se debe a que se da un fenómeno de adsorción y no de oxidación como en los otros dos sistemas.

¹³⁵ MELÉNDEZ. Op., Cit. 67

Gráfica 17. IC de 3 sistemas



Fuente: elaboración propia

5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

La DQO permite determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua tratada. El procedimiento llevado a cabo es una adaptación del método aprobado por la EPA 410.4¹³⁶ el cual consiste en tener la muestra líquida sin presencia de ningún sólido en suspensión. En primera instancia se toman 2mL de muestra, estas alícuotas son adicionadas lentamente sobre el vial correspondiente test de DQO escogido. Paso seguido se mezcla por inversión el vial de manera cuidadosa ya que es una reacción exotérmica, luego las muestras recogidas en los viales se introducen en el reactor HANNA HI839800, y se procedió a realizar una digestión durante 2 horas a 150°C. Pasado este tiempo, se dejan enfriar las muestras y se determina la medida de DQO por colorimetría usando un fotómetro HI83099, para la reproducibilidad de los resultados se realizan réplicas.

¹³⁶ ROJAS. Op., Cit. p. 58

Imagen 37. Procedimiento medición DQO



Muestras listas en viales

HANNA HI83980

Fotómetro HI83099

Fuente: elaboración propia

Los siguientes resultados de DQO para las tres reacciones se encuentran a continuación:

Tabla 12. Resultados de DQO

Nombre	DQO Inicial (mg O ₂ /l)	DQO Final (mg O ₂ /l)
Mejor Catalizador		251,33
Hierro sin soportar	173,58	133,58
Borra de café		472,01

Fuente: elaboración propia

Debería esperarse que luego de llevar a cabo la degradación se evidencie una disminución significativa en los datos arrojados por la demanda química de oxígeno, sin embargo, a partir de la Tabla 12 se logra observar porcentajes de remoción negativos para los sistemas de reacciones propuestos en los cuales se emplea borra de café, lo que se fundamenta en la naturaleza de dicha matriz como se ha mencionado anteriormente. No obstante, para la reacción con hierro sin soportar se contempla un valor positivo debido a que no se encuentra soportado en la borra de café por lo cual ésta no contamina el medio; valor el cual es equivalente al 40% de remoción del contaminante corroborando la degradación de la FB mediante la oxidación por parte de la fase activa que se utiliza en el catalizador.

5.4 ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos para las muestras tomadas una vez terminada la reacción (90 minutos) con el catalizador y la sal de hierro:

Tabla 13. Resultados de AA

Nombre	Concentración Fe (ppm)
FB	0
Mejor Catalizador	0,004
Hierro sin soportar	0,345
Borra de café	-

Fuente: elaboración propia

En la anterior tabla se muestra el contenido de metales disueltos durante la degradación, indicando la estabilidad de los catalizadores y la cantidad de hierro lixiviado, lo cual está directamente relacionado con la actividad catalítica y la vida útil del sólido, así como con la eficiencia del proceso. De esta manera, se logra observar una buena estabilidad en el que fue seleccionado como el mejor catalizador en el capítulo 3 ya que presentó concentraciones muy bajas de hierro al finalizar las reacción, así mismo, se puede evidenciar que la carga de la fase activa influye en la lixiviación del metal¹³⁷ puesto que se observa un mayor contenido de hierro en la muestra final para la reacción del hierro no soportado en la borra de café dada por la dilución de este en la muestra de agua, la cual no es posible remover con un proceso de centrifugación, lo que corrobora lo mencionado al inicio del capítulo acerca de la dificultad en la separación del catalizador del medio, siendo que al soportar el agente activo sobre la borra de café no se presenta dicha problemática.

5.5 CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que se aproxima al equilibrio, y que, en catálisis heterogénea, éste corresponda a un material sólido es de vital importancia analizar detalladamente los componentes del catalizador planteado, el cual contiene como fase o agente activo el hierro y el soporte corresponde a la borra de café.

Generalmente los agentes activos que son depositados sobre la superficie del soporte hacen parte de la familia de los metales, y específicamente para reacciones de oxidación, se eligió el hierro como el metal principal el cual es factible de reducir formando óxidos como se apreciaron en el capítulo anterior. A partir del procedimiento realizado en este capítulo se evaluó la remoción del contaminante con este agente activo el cual obtuvo un valor del 45%, verificando la degradación del contaminante a partir de un análisis de GC-MS el cual arrojó subproductos de la reacción como ácidos carboxílicos y alcanos de alto peso molecular, así mismo haciendo uso de la medición del carbono inorgánico en las muestras se observó un comportamiento similar de la curva al del mejor catalizador, correspondiendo a fenómenos de oxidación por parte del hierro hacia el contaminante.

¹³⁷ REY. Op., Cit. p. 256

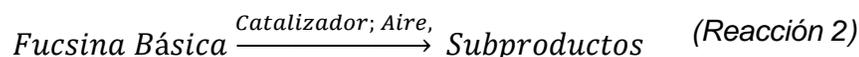
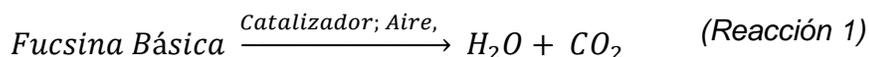
Por otro lado, se tiene la borra de café como soporte el cual es un material que cumple con la mayoría de virtudes cómo extender el área del agente activo, alta porosidad mejorando así la estabilidad como se ha venido observando en los resultados de los capítulos anteriores y evitando la sinterización de los sitios activos debido a altas temperaturas, mejorando así las características mecánicas del catalizador. No obstante, aunque debe ser poco activo en la reacción, este material orgánico presenta porcentajes de remoción del contaminante del 60% aproximadamente debido a la adsorción del mismo, sin embargo, se observa la muestra de agua todavía teñida por el contaminante generando la necesidad de utilizar este material como soporte catalítico.

A partir de los resultados obtenidos tanto de la fase activa como del soporte se observa que juntos crean un sistema altamente reactivo y que cumple con el objetivo de degradar la fucsina básica a 1ppm, sin generar una gran cantidad de lixiviados de la fase activa, y aunque el soporte sature el medio debido a su alta carga orgánica afectando los análisis para TOC y DQO es un buen prospecto de soporte catalítico teniendo en cuenta que solo se le realizó un proceso de pre-tratamiento y arrojó buenos resultados para considerarlo suficientemente estable y con una gran actividad catalítica. Por tal razón, resulta indispensable enfatizar en la importancia de los resultados obtenidos ya que de esta manera se demuestra el uso potencial que se le está dando a un residuo vegetal (borra de café) que se genera en grandes volúmenes, por lo que es de muy bajo costo lo cual es una gran ventaja al momento de gestionar los costos operacionales de un proceso industrial. Así mismo se debe hacer hincapié en el hecho de que dicho residuo orgánico no resulta en un contaminante secundario, ya que al incorporar el proceso de oxidación se maximiza la degradación del colorante sobre su adsorción, lo que permite reutilizar el sólido y por lo tanto la borra de café (soporte catalítico) y a su vez generar compuestos de menor impacto ambiental que requieran de tratamientos menos agresivos.

6. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Como ya se mencionó anteriormente, la cinética química es la encargada de proporcionar información acerca de la velocidad con la que se da la desaparición o formación de un reactivo o producto respectivamente y así mismo los mecanismos por los cuales se da dicha reacción, teniendo en cuenta la influencia de la naturaleza y la concentración de los reactivos, la temperatura del medio y los catalizadores empleados¹³⁸. Para determinar la ley de velocidad de una reacción a partir de datos experimentales es necesario expresar la velocidad en función de las concentraciones del reactivo o producto con el que se hará el seguimiento de la reacción (Ecuación 1).

A partir de lo anterior y con el objeto de identificar la cinética que rige la degradación del colorante Fucsina Básica mediante CWAO con la intervención del mejor catalizador obtenido y seleccionado en el capítulo 3, se lleva a cabo el seguimiento de la reacción (bajo las condiciones establecidas en los capítulos anteriores) mediante la medición de la intensidad de color en intervalos de tiempo de 5 minutos empleando la espectrofotometría UV-Vis, teniendo en cuenta que antes de iniciar la inyección de aire, se mantiene en contacto el colorante y el catalizador durante un intervalo de 10 minutos a fin de estabilizar el sistema. Dichos intervalos de tiempo se seleccionaron debido a la rapidez de la reacción durante la degradación y así mismo con el fin de lograr la visualización de un cambio medible en la actividad catalítica. En el planteamiento de dicha reacción se considera un comportamiento de tipo ideal como se observa en la (Reacción 1, siendo la Fucsina Básica el reactivo en presencia de un catalizador de hierro soportado en borra de café, aire y obteniendo como productos H₂O y CO₂, cuya formación se espera conseguir con la completa mineralización del colorante. No obstante, la máxima degradación que se logró fue aproximadamente del 95%, por lo que se espera la aparición de subproductos de diferente especie como se plasma en la (Reacción 2)



6.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN

En este capítulo se identifican y presentan los parámetros cinéticos que rigen la reacción de degradación de la Fucsina Básica mediante el método CWAO y con la intervención del catalizador con mayor actividad catalítica, los cuales son el orden de reacción y la constante de velocidad. Si bien, dado que la expresión para calcular

¹³⁸ UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. En: Facultad de farmacia [sitio web] [Consulta 20 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema_11.pdf

la cinética de la reacción está dada a partir de la concentración de la especie analizar; es necesario elaborar la curva de calibración respectiva para determinar las concentraciones de las muestras según las absorbancias arrojadas.

6.1.1 Curva de calibración de Fucsina Básica. Para la elaboración de dicha curva, se prepara el colorante contaminante a tratar a distintas concentraciones como se observa en la . Paso a seguir, se realiza la medición de la absorbancia de las soluciones preparadas en el espectrofotómetro Uv-Vis a la longitud de onda máxima encontrada para la Fucsina Básica (543 nm)¹³⁹. Los datos resultantes para la construcción de la curva de calibración se muestran a continuación:

Tabla 14. Datos de absorbancia para la curva de calibración

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0,000
0,5	0,434
0,75	0,684
1	0,934
1,25	1,184
1,5	1,434

Fuente: elaboración propia

Imagen 38. Procedimiento para la obtención de la curva de calibración



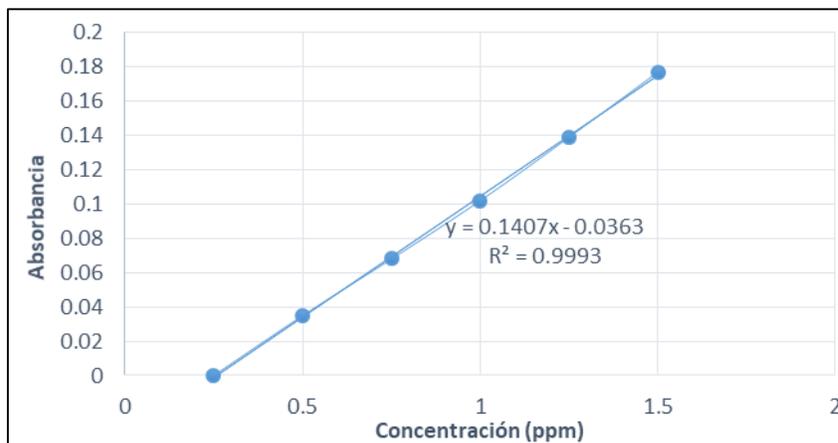
Fuente: elaboración propia

A partir de la Tabla 14 se grafica la absorbancia medida vs la concentración a la que corresponde y se realiza un ajuste lineal obteniendo un coeficiente de correlación

¹³⁹ MERCKMILLIPORE [Sitio web] Darmstadt: Fucsina (C.I 42510). [Consulta 10 febrero 2019] Disponible en: http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Fuchsin-C.I.-42510,MDA_CHEM-115937

de $R^2 0,9993$, lo cual indica que la expresión matemática encontrada corresponde y representa los datos obtenidos experimentalmente.

Gráfica 18. Absorbancia VS Concentración



Fuente: elaboración propia

La expresión matemática que relaciona la concentración de Fucsina Básica y la absorbancia es la siguiente:

Ecuación 7. Ecuación lineal obtenida de la curva de calibración

$$\text{Absorbancia} = 0,1407 * \text{concentración (ppm)} - 0,0363$$

Fuente: elaboración propia

Por lo tanto, para llevar a cabo los cálculos posteriores se despejan la ecuación y se obtiene:

Ecuación 8. Expresión matemática para hallar concentración de FB

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{\text{Absorbancia} + 0,0363}{0,1407}$$

Fuente: elaboración propia

6.1.2 Orden de reacción. Para identificar el orden de reacción de la degradación de Fucsina básica mediante el método ya mencionado, se determina la concentración de cada una de las muestras tomadas en el seguimiento de la reacción a partir de la medición de las absorbancias realizadas en el espectrofotómetro como se indicó en el literal anterior y haciendo uso de la Ecuación 8. Dicho esto, las concentraciones resultantes en los intervalos de tiempo de 5 minutos durante el transcurso de la reacción fueron las siguientes:

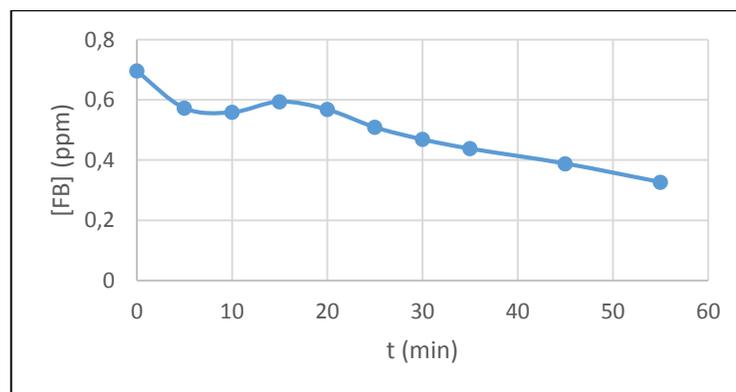
Tabla 15. Concentración de FB a lo largo de la reacción.

t (min)	Absorbancia	[FB] (ppm)
0	0,06166667	0,696280502
5	0,04433333	0,573086946
10	0,04233333	0,558872305
15	0,04733333	0,594408908
20	0,04366667	0,568348733
25	0,03533333	0,509121061
30	0,02966667	0,468846245
35	0,02533333	0,438047856
45	0,01833333	0,388296612
55	0,00966667	0,326699834

Fuente: elaboración propia

A partir de los resultados anteriores y el comportamiento de degradación de la fucsina básica evidenciado en el desarrollo del presente trabajo, se debe tener en cuenta que antes de realizar la inyección de aire al sistema el mecanismo de remoción que se da en mayor proporción es la adsorción por lo que para analizar la cinética de la reacción se deben considerar los datos obtenidos desde el minuto 15, en donde se logra visualizar el inicio de la estabilidad de la degradación, ya que en el período previo como se observa en la Gráfica 19 se puede interpretar un fenómeno de adsorción seguido por uno de desorción.

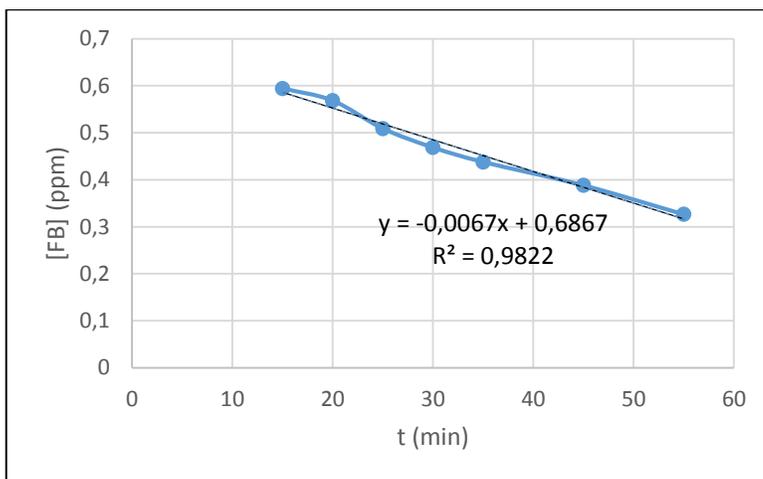
Gráfica 19. Concentración VS tiempo



Fuente: elaboración propia

En primera instancia, se supone un orden de reacción cero por lo que según la Ecuación 4 se grafica la concentración de la Fucsina Básica en función del tiempo como se muestra en la Gráfica 20, en caso de que la reacción corresponda a un orden cero (FB), el intercepto concierne a la concentración de colorante inicial y la pendiente cambiada de signo será k.

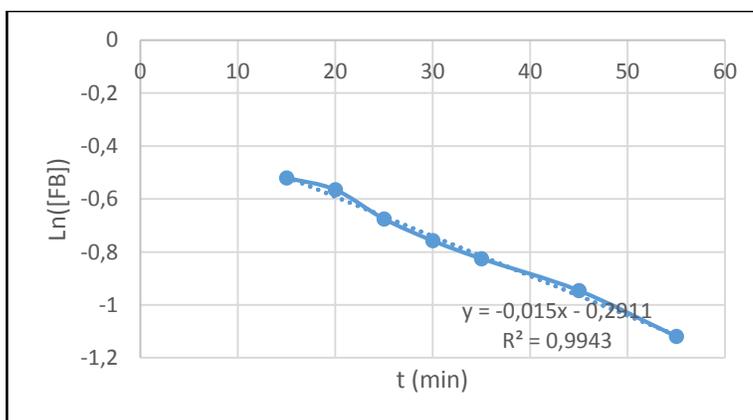
Gráfica 20. Reacción orden cero



Fuente: elaboración propia

A pesar de que visualmente se podría indicar un comportamiento lineal, el coeficiente de correlación es de 0,9822 lo cual es insuficiente para determinar que la degradación corresponda a un orden cero. Por tal razón, se procede a plantear una reacción de orden mayor (1 y 2), por lo que según la Ecuación 4 se grafica el logaritmo natural de la concentración de fucsina básica en función del tiempo como se muestra en la Gráfica 21. En caso de que la reacción corresponda a un orden uno, el intercepto concierne al logaritmo natural de la concentración de colorante inicial (FB) y la pendiente cambiada de signo será k.

Gráfica 21. Reacción de orden 1

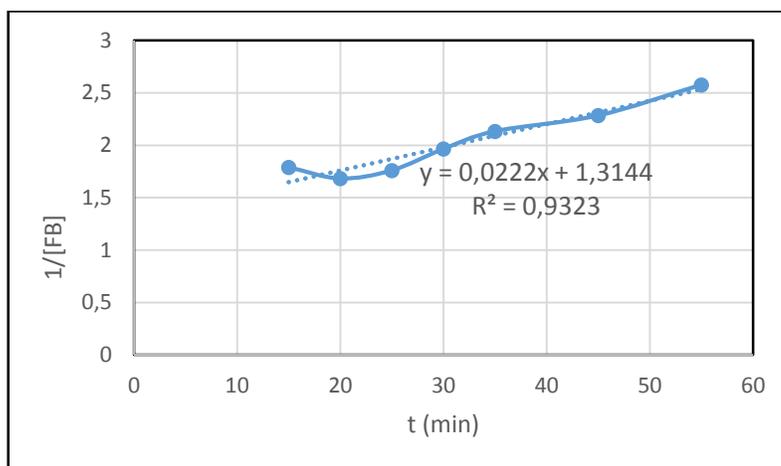


Fuente: elaboración propia

Para este caso, se evidencia que el comportamiento de la reacción evaluada es de primer orden puesto que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9943 indicando así que los puntos experimentales se ajustan a la linealización realizada

y así mismo se puede corroborar la información encontrada en la literatura y que indica que la oxidación de fucsina básica corresponde a un orden 1.¹⁴⁰ No obstante, es necesario evaluar un posible segundo orden de reacción por lo que según la Ecuación 4 se grafica el inverso de la concentración de fucsina en función del tiempo como se muestra en la Gráfica 22. En caso de que la reacción correspondiera a un orden dos, el intercepto concierne al inverso de la concentración de colorante inicial (FB) y la pendiente será k.

Gráfica 22. Reacción de orden 2



Fuente: elaboración propia

En este caso, al igual que en el de orden cero se visualiza una tendencia que podría ajustarse a un orden de reacción 2; sin embargo, el coeficiente de correlación no valida dicha proposición pues es de 0,9323 o que indica un valor insuficiente para realizar la selección del orden 2.

Es importante analizar y mencionar que la razón por la que el comportamiento de la degradación (según los datos experimentales obtenidos) presenta coeficientes de correlación más bien cercanos al 1 en los órdenes de reacción 0 y 2, se basa en el hecho de que las concentraciones de Fucsina básica para este experimento se encuentran en valores entre 0 y 1, lo que indica que al ser cantidades relativamente pequeñas, no generan grandes cambios cuando se realizan las distintas operaciones matemáticas. (Logaritmo natural, inverso) y se obtiene así resultados igualmente pequeños que impiden observar una diferencia amplia y clara entre los distintos órdenes de reacción.

6.1.3 Constante de velocidad de reacción. La constante de velocidad de reacción permite relacionar la velocidad de reacción y las variables que tienen un efecto en esta. De manera experimental, puede ser determinada a partir de la ecuación de la recta generada con la gráfica resultante en el cálculo del orden de

¹⁴⁰ NING. Op., Cit. p. 6

reacción. Para este caso en el que se obtuvo un comportamiento de orden 1 la pendiente y por lo tanto constante de velocidad fue de $0,015 \text{ m}^{-1}$ por lo que es posible establecer la expresión correspondiente a la oxidación de la fucsina básica como se muestra en la Ecuación 11. Así mismo es importante mencionar que dicha constante se ve influenciada principalmente por la temperatura como se determina en la ecuación de Arrhenius (Ecuación 3), por lo que en caso de que la reacción se lleve a cabo a una temperatura distinta a la tratada en el presente proyecto, habrá una variación en dicha constante cinética y así mismo en la velocidad de reacción, con base a la afirmación previa se debe tener en cuenta que la constante calculada se realizó a una temperatura de 15°C .

Ecuación 9. Cinética de la FB

$$-r_{FB} = 0,015 \text{ m}^{-1} [FB]^1 \quad (15^\circ\text{C})$$

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta el resultado de la degradación de fucsina básica con el mejor catalizador encontrado, se determinó la ecuación de velocidad conforme los parámetros de la constante de velocidad y un orden de reacción uno, lo que concuerda con el orden de reacción determinado para el trabajo realizado por Ning y colaboradores en donde se realizó la oxidación de fucsina básica con peróxido de hidrógeno en presencia de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ¹⁴¹. De acuerdo con la ecuación de velocidad de degradación de fucsina básica, representada en la Ecuación 11, se debe tener en cuenta que la reacción que se llevó a cabo no logró la mineralización completa del contaminante analizado, obteniendo subproductos y posibles reacciones secundarias. Por lo tanto, dicha expresión puede ser empleada como base de estudio para futuras investigaciones en las cuales se logre la completa mineralización de la molécula de fucsina básica hasta obtener CO_2 y H_2O .

Así mismo, es pertinente aclarar que tanto el orden de reacción como la constante de velocidad dependen de la concentración, la temperatura y el catalizador empleado por lo que no es posible suponer que la expresión cinética encontrada se pueda aplicar a cualquier reacción de oxidación de fucsina básica, pues cualquier cambio en las condiciones de operación trabajadas en el presente trabajo, así como la inclusión de un catalizador distinto, tendrá repercusión en dichos parámetros cinéticos.

6.2 CONCLUSIONES

Mediante los datos obtenidos, se logra determinar que durante el tiempo en el cual la muestra se encuentra solo en presencia del catalizador, aun sin la adición del agente oxidante, se presenta un porcentaje de adsorción simultáneo a la oxidación,

¹⁴¹ NING. Op., Cit. p. 6

el cual disminuye a medida que transcurre la reacción. Así mismo, una vez se da la inyección de aire en el sistema se puede establecer que la adsorción es mínima prevaleciendo en gran medida el proceso oxidativo.

A partir de lo anterior es posible determinar que el tratamiento llevado a cabo en este proyecto, efectivamente corresponde a un proceso de degradación como se pudo corroborar a lo largo del trabajo, correspondiendo a un orden de reacción 1 con una constante cinética de $0,015\text{m}^{-1}$ para la degradación de fucsina básica mediante CWAO bajo las condiciones ya descritas y empleando un catalizador de hierro soportado en borra de café con las configuraciones establecidas como las mejores. Así mismo, es importante recalcar que mediante el tratamiento de oxidación trabajado en este proyecto se logró obtener un porcentaje de remoción muy alto, puesto que a pesar de que la adsorción comprende un método flexible y simple, con altos porcentajes de remoción de contaminantes en cuerpos de agua, posee grandes desventajas y desafíos secundarios como lo son la eliminación de la materia residual (adsorbente contaminado) después de finalizar el proceso de remoción, lo que constituye la causa principal de haber realizado esta propuesta de investigación en el estudio de la técnica empleada.

7. CONCLUSIONES

- A partir del diseño de experimentos factorial 3^2 formulado se logró sintetizar los 9 sólidos con sus respectivas réplicas obteniendo entre ellos una apariencia cualitativa muy similar por lo que a nivel macroscópico no hay diferencias significativas.
- Por medio de las técnicas analíticas propuestas se identificaron diferencias en la actividad catalítica de los sólidos sintetizados, lo cual permitió que el método de incorporación de impregnación húmeda con una carga 2,5% de Fe constituyan la mejor configuración para maximizar el porcentaje de degradación de FB siendo este un valor del 95%.
- Mediante las pruebas realizadas se corroboró que tanto la fase activa como el soporte presentado conforman un sistema eficaz, por lo que la borra de café resulta ser un buen soporte catalítico el cual posee propiedades promisoras para la degradación de la fucsina básica, siendo este un catalizador heterogéneo que cumple con sus funciones básicas como aumentar la actividad catalítica y facilitar la separación.
- Los parámetros cinéticos encontrados para la degradación de la FB mediante el mejor sólido corresponden a orden 1 con una constante de 0.015min^{-1} lo cual hace referencia a que la velocidad de reacción corresponde directamente a la concentración del contaminante en el medio.
- A nivel estructural, la borra de café tiene las características de un soporte, alta porosidad, es inerte y buena actividad catalítica, que tras haber incorporado la fase activa (Hierro) en este soporte incrementó considerablemente el porcentaje de remoción de la FB siendo este un valor final del 95%. De esta manera se recalca el valor agregado que se le está dando a la borra de café, siendo este un residuo orgánico cuya disposición final son los rellenos sanitarios, al potenciar sus propiedades como material altamente carbonoso cuya participación en la degradación de un colorante de alto riesgo resulta muy ventajosa.

8. RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos y el buen desempeño del catalizador de hierro al 2,5% soportado en borra de café obtenido por medio de impregnación húmeda se considera recalcar y desarrollar los siguientes aspectos que no se tuvieron en cuenta y así lograr mejoras en caso de haberlas

- En primera instancia se recomienda indagar a profundidad el procedimiento de la adaptación del soporte catalítico (borra de café) debido a que al ser un material carbonoso generó saturación en el medio de las muestras obtenidas, afectando así la medición de algunas técnicas analíticas que se realizan generalmente a las aguas residuales.
- Determinar la estabilidad de catalizador después de varios usos y utilizarlo en una muestra de agua real para llevar un seguimiento del comportamiento frente a otros contaminantes que no se contemplaron en el trabajo.
- A partir del diseño del catalizador y los parámetros cinéticos evaluados se recomienda seguir con estudios en relación a la construcción del sistema en una planta piloto y porterilmente escalar el proceso a nivel industrial para la remoción de colorantes en un mayor volumen de agua teniendo en cuenta la estimación de costos capital y de más aspectos correspondientes al diseño.
- De acuerdo a las dificultades presentadas a lo largo de la realización de este proyecto se recomienda trabajar este contaminante (fucsina básica) a mayores concentraciones puesto que la estabilidad de este colorante se ve afectada gracias a varios factores como el tiempo de reposo, la luz visible y un minucioso manejo de las muestras tomadas.
- Teniendo en cuenta que los principales componentes de un catalizador heterogéneo son el soporte, el agente activo y el promotor, se recomienda llevar a cabo la degradación de la Fucsina Básica incorporando en el sistema un promotor de bajo costo con el que se logre maximizar los resultados obtenidos y a su vez se mejore las propiedades mecánicas del catalizador.
- Se aconseja llevar a cabo un seguimiento del peso de los catalizadores en cada una de las etapas del procedimiento, y de esta manera plantear un balance de masa que permita establecer la cantidad de materia que se pierde en cada una de las operaciones y procesos de la degradación, y a su vez estimar la cantidad de colorante que queda remanente sobre la superficie del sólido, con el fin de disponer adecuadamente del nuevo residuo generado según su nivel y tipo de contaminación.

BIBLIOGRAFÍA

[Anónimo] Método de Determinación Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica [sitio web], [Consulta 24 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/morales_g_lt/apendiceB.pdf

AGUILA, Gonzalo. Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de CH_4 y Co. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de Chile, 2010 [Consultado 12 abril 2019] Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-aguila_ga/pdfAmont/cf-aguila_ga.pdf

AMBATI, R., y GOGATE, P.R. Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO_2 catalyst. Ultrasonics Sonochemistry [en línea] 2018, julio, 40, 91–100. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.07.002

ANGARITA, Fernando. Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III) [en línea] Tesis de pregrado. Universidad Libre sede Bogotá, 2013. [Consultado 20 febrero 2019] Disponible en: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11292/BORRA%20DE%20CAF%20C3%89%20COMO%20MATERIAL%20ADSORBENTE%20PARA%20LA%20REMOCION%20DE%20CROMO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

ANNENBERG LEARNER [Sitio web], Los Angeles: AL, The Habitable Planet: Water Resources. [Consulta 10 febrero 2019]. Disponible en: <https://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=8&secNum=0>

ARCHILA, Katherin. Catalizadores de Ni y Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la degradación del cristal violeta en solución. Trabajo de grado. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química, 2018.

ATARÉS, Lorena. Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar n y k [en línea]. Valencia [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6752/Articulo%20docente%20Problema%20Cinetica%20nyk.pdf>

AVERY, H.E. Cinética química básica y mecanismos de reacción. [en línea] Barcelona: Reverté, 1982. [Citado el 15 marzo 2019] Disponible en: <https://kidboobidda036.firebaseio.com/22/Cinetica-Quimica-Basica-Y-Mecanismos-De-Reaccion.pdf>

BANG, Jin Ho y SUSLICK, Kenneth S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. Advanced materials [en línea] 2010, 22, 1039-1059 [Consultado 23 marzo 2019] DOI: 10.1002/adma.200904093

BARCELO, Icela y SOLIS, Hugo. Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea. [en línea] México D.F: Universidad Autónoma Metropolitana. 2010 [Citado 24 marzo 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11191/424>

BRICEÑO, Nelson. Aerogeles de carbono como soportes catalíticos para la síntesis Fischer-Tropsch [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014. [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/36555/1/198008.2014.pdf>

CARBALLO, Luis. Introducción a la catálisis heterogénea. En: Universidad Nacional de Colombia. [Sitio web] Bogotá: Facultad de ingeniería. [Consulta 20 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://bdigital.unal.edu.co/43138/6/9587012070_Parte%201.pdf

CASTELLAR, Oscar, *et al.* Aprovechamiento de la borra de café para la producción de carbón activado y su evaluación en la adsorción del colorante azul marino directo. En: Universidad Autónoma del Caribe. [Sitio web]. Barranquilla. Memorias Seminario internacional de Ciencias Ambientales SUE- Caribe. [Consulta 14 enero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11619/2325>

CASTRO, Cinthia Soares de. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso [en línea]. Tesis de maestría. Universidad Federal de Lavras, 2009 [Consultado 25 enero 2019]. Disponible en: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2654>

CHATEL, Gregory. Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. [en línea] 2018, julio, [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.cogsc.2018.07.004

CUEVAS, Rogelio. Métodos de preparación de catalizadores sólidos. En: Universidad Autónoma de México [Sitio web] México. [Consulta 24 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf

DADYBURJOR, D.B. Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts. *AIChE Journal* [en línea] 1988, enero, 34(1), 174–175. [Consultado el 23 marzo 2019] DOI:10.1002/aic.690340129

DEOMARTINS, Aline de O, *et al.* Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. *Dyes and Pigments* [en línea] 2006, 68(2-3). 227–234. [Consultado 11 marzo 2019]. DOI:10.1016/j.dyepig.2005.02.002

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA [sitio web] Turquía: Development of a new analytical methodology based on the catalytic effect of Ag(i) in a new fuchsin–peroxodisulfate–1,10-phenantroline system: application to the determination of trace amounts of silver. [Consultado 26 abril 2019] Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/f617/57e2229ba9992ce2a79af9cbe7682403000b.pdf>

DIETRICH, M.J., RANDALL, T.L y CANNEY, P.J. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater. *Environmental Progress* [en línea] 1985, agosto, 4(3), 171-177 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: doi:10.1002/ep.670040312

DUCON SOSA, Vladimir y RINCÓN RAVELO, Jaime. Modelado e implementación de la tinción de gram. [En línea]. Trabajo de grado. Pontificia Universidad Javeriana, 2010. [Consultado 13 febrero 2019]. Disponible en:

<https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/7011/tesis459.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

EL-SHEEKH, M. Biodegradation of basic fuchsin and methyl red by the blue green algae *Hydrocoleum oligotrichum* and *Oscillatoria limnetica*, *Environmental engineering and management journal*, 2016.

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES. [sitio web]. Madrid; Domicilio de la academia. [Consulta 12 abril 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://www.rac.es/ficheros/discursos/dr_20080825_148.pdf

FOGLER, H.S. *Elementos De Ingeniería de las Reacciones Químicas* [en línea] 3ª .ed. Mexico: Prentice Hall. 2001. [Citado el 15 marzo 2019] Disponible en: https://www.academia.edu/31081071/Fogler_elementos_de_ingenieria_de_las_reacciones_quimicas_150827030617_lva1_app

GARCIA, J.C. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe_2O_3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas [en línea]. 2012, diciembre, 17(3), 303. [Consultado 17 marzo 2019]. DOI: 10.11144/javeriana.SC17-3.rdc

GARCIA, Martha, *et al.* El medio ambiente en Colombia: el agua. En: Instituto de estudios ambientales [Sitio web], Bogotá, [Consulta 1 marzo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/000001/preliminares.pdf>.

GONZÁLEZ, Evanibaldo. Método General por Microondas de Digestión Ácida en Matrices Ambientales. En: CIEMAD-IPN. [sitio web]. México. [Consulta 18 mayo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://www.ciemad.ipn.mx/SGC/Documents/Procedimientos/IPN_AC-06-00.pdf

GÜRKAN, Ramazan y ULUSOY, Halil. Development of a new analytical methodology based on the catalytic effect of Ag^+ in a new fuchsin-peroxodisulfate-1,10-phenantroline system: application to the determination of trace amounts of silver. *Journal of the Chilean Chemical Society* [en línea]. 2014, septiembre, 59 (3). 2531-2536. [Consultado 1 marzo 2019] ISSN: 0717-9707 DOI: 10.4067/S0717-97072014000300001.

GÜRSES, Ahmet, *et al.* Their Structure and Properties. *Dyes and Pigments* [en línea]. 2016, mayo. 13-29. [Consultado 28 febrero 2019] DOI: 10.1007/978-3-319-33892-7_2

HARRIS, Gordon. *Cinética Química*. [en línea] Boston: Reverté s.a, 1973. [Citado el 15 marzo de 2019] Disponible en: <https://es.scribd.com/document/366263571/Gordon-Harris-CINETICA-QUIMICA-pdf>

HUANG, LiHui, *et al.* Study on Fe (III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin. *Desalination* [en línea]. 2012, febrero, 286. 268-276. [Consultado 13 febrero 2019]. DOI: 10.1016/j.desal.2011.11.034.

HUANG, Y. XUE, J y SCHWARZ, JA. Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, [en línea] 1988, Agosto, 111(1), 59–66. [Consultado 13 mayo 2019] DOI:10.1016/0021-9517(88)90065-6

HUIDOBRO, Ana. Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO₂. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de Alicante, 2003 [Consultado 1 abril 2019] Disponible en: <http://www.cervantesvirtual.com/downloadPdf/telas-de-carbon-como-soporte-de-catalizadores-bimetalicos-ptsn-efecto-promotor-de-tiosub2sub--0/>

INCHAURRONDO, N.S, *et al.* Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. *Chemical Engineering Journal* [en línea] 2012, Agosto, 198-199, 426-434. [Consulta 20 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.103

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

INTRODUCCIÓN CATALISIS. [Anónimo] Capítulo 1. [Sitio web]. [Consulta 14 enero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9907/6/Huidobro-Pahissa-Ana_2.pdf

JING, G., LUAN, M. y CHEN, T. Progress of catalytic wet air oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry* [en línea] 2016, Noviembre, 9 (2), S1208–S1213. [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.arabjc.2012.01.001

JORDENS, Jeroen, *et al.* Braeken Sonofragmentation: Effect of ultrasound frequency and power on particle breakage. *Crystal Growth & Design* [en línea] 2016, septiembre, 16 (11), 6167-6177 [Consultado 23 marzo 2019] DOI: doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00088

KATHERESAN, V; KANSEDO, Jibrail y LAU, John. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [en línea]. 2018, 6 (4). 4676-4697 [Consultado 12 febrero 2019]. ISSN: 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

KHARISOV, Boris., ORTÍZ, Ubaldo. Uso del ultrasonido en procesos químicos. Repositorio académico digital UANL. [en línea] 1999, 2 (5), 13-21. [Consultado 23 abril 2019] ISSN 1405-0676

KIZILKAYA, Bayram. Usage of Biogenic Apatite (Fish Bones) on Removal of Basic Fuchsin Dye from Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology* [en línea]. 2012, enero, 44 (1). 37-41. [Consultado 1 marzo 2019] DOI: 10.1080/01932691.2011.629497

KUSTERS, K.A, *et al.* Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders. *Chemical Engineering Science* [en línea] 1993, diciembre, 48(24), 4119–4127. [Consultado 23 marzo 2019] DOI:10.1016/0009-2509(93)80258-r

LAN, R.J., LI, J.T., y CHEN, B.H. Ultrasonic Degradation of Fuchsin Basic in Aqueous Solution: Effects of Operating Parameters and Additives. *International Journal of*

Photoenergy [en línea] 2013, septiembre, 1–7. [Consultado 20 abril 2019] DOI:10.1155/2013/893131

LEDERHOS, Cecilia., FÍGOLI, Nora y L'ARGENTIÈRE, Pablo C. Carbon como soporte de un catalizador selectivo en la hidrogenación de 1-heptino. En: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS Y PETROQUIMICA. [Sitio web] Argentina. [Consulta 30 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/228713704_CARBON_COMO_SOPORTE_DE_UN_CATALIZADOR_SELECTIVO_EN_LA_HIDROGENACION_DE_1-HEPTINO

LI, H, *et al.* Novel Fe doped mesoporous TiO₂ microspheres: Ultrasonic–hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* [en línea] 2010, abril, 42(6), 1844–1849. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.physe.2010.02.008

LIU, Xan, *et al.* Comparative studies of removal of Methyl Green and Basic Fuchsin from wastewater by a novel magnetic nanoparticles Mg-ferrites. *Journal of Dispersion Science & Technology.* [en línea]. 2014, diciembre, 35 (12). 1727-1736. [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1080/01932691.2013.871553

LÓPEZ MARTÍNEZ, Laura. *et al.* Análisis de parámetros físicos, químicos y biológicos en las aguas costeras de la región de Murcia. En III Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT [en línea] 2010, mayo 3, 92-95 [consultado 3 mayo 2019] ISSN: 1888-8356

LÓPEZ, Rubén. Catálisis homogénea. En: Universidad del país Vasco/EHU [sitio web] [Consultado 18 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod.../1/.../transparencias_tema_05.pdf

LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today* [en línea] 1999, octubre, 53(1), p. 81-91. [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00112-1

MELÉNDEZ, Nicolás y NAVARRO Alejandra. Evaluación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología de la pontificia universidad javeriana. [en línea] Tesis de pregrado. Universidad de América, 2018 [Citado 13 abril 2019] Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7394/1/6132170-2019-1-IQ.pdf>

MERCKMILLIPORE [Sitio web] Darmstadt: Fucsina (C.I 42510). [Consulta 10 febrero 2019] Disponible en: http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Fuchsin-C.I.-42510,MDA_CHEM-115937

MERCOSUR. Espectrofotometría infrarroja. En: FARMACOPEA MERCOSUR [sitio web] Caracas [Consulta 12 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www.sice.oas.org/Trade/MRCSRS/Resolutions/RES_011_2015_s.pdf

MINISTERIO DE AMBIENTE, vivienda y desarrollo territorial. Plan de manejo de aguas residuales municipales, lineamientos para tasa retributiva y plan de saneamiento y manejo

de vertimientos. En: Dirección de Agua Potable, Saneamiento Básico y Ambiental. [Sitio web] Bogotá. [Consulta 13 febrero 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www.engr.colostate.edu/~neilg/ce_old/projects/Colombia/Colombia/cd1_files/spanish/40%20Lineamientos%20Tasa%20Retributiva%20y%20PSMV.doc

MINISTERIO DE AMBIENTE y desarrollo sostenible. Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales. En: Resolución 631 de 2015 [Sitio web] Bogotá. [Consulta 13 febrero 2019] Archivo pdf. Disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/18res%20883%20de%202018.pdf>

MINITAB. [Sitio web] Soporte de Minitab 18: ¿Qué es ANOVA? [Consultado 24 abril 2019]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>

MONTIEL PALACIOS, Esteban; VERGARA, Josefina y TORRES, César. Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. En: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS (UEAM). [Sitio web] México: Escuela de estudios superiores de Xalostoc. [Consulta 11 febrero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://inventio.uaem.mx/index.php/inventio/article/download/490/973>.

MORENO, Astrid. Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. [En línea] Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2013. [Consultado 20 febrero 2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/42905/1/52978683.2013.pdf>.

MUÑOZ, Mónica del Pilar. Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor oxidativo de etanol. [en línea] Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014 [Consultado 12 abril 2019] Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/49050/1/monicadelpilarmu%C3%B1ozcardenas.2014>

NARESH, Ram. Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches: Dyes Contamination in Environments, their Eco toxicological Effects, Health Hazards, and Biodegradation and Bioremediation Mechanisms for Environmental Cleanup. [En línea]. 1ra Ed. (CRC Press). Estados Unidos. 2017. [Citado el de 15 febrero del 2019] Disponible en: <https://www.worldcat.org/title/environmental-pollutants-and-their-bioremediation-approaches/oclc/993596652>. ISBN: 9781351700580 1351700588 9781315173351 1315173352 9781351700597 1351700596 9781351700573 135170057X

NAZARI, G., *et al.* Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. *Applied Surface Science*. [en línea] 2016, julio, 375, 144–153 [Consultado 13 mayo 2019] DOI:10.1016/j.apsusc.2016.03.096

NEPPOLIAN, B, *et al.* Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nanoparticles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application. *Ultrasonics Sonochemistry* [en línea] 2008, octubre, 15(4), 649–658. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2007.09.014

NING, J., *et al.* SiO₂ Stabilized Magnetic Nanoparticles as a Highly Effective Catalyst for the Degradation of Basic Fuchsin in Industrial Dye Wastewaters. *Molecules* [en línea] 2018, octubre, 23(10), 2573. [Consultado 20 abril 2019] DOI:10.3390/molecules23102573

ODRIOZOLA, J.A. *et al.* The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catalysis Today* [en línea] 2008, abril a junio, 133-135, 526–529. [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.cattod.2007.12.129

OJEDA, Eduardo y ARIAS, Raúl. Informe Nacional sobre la gestión del agua en Colombia. En: Comisión Económica para América latina y el Caribe [Sitio web]. Bogotá. [Consulta 25 febrero 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <https://www.cepal.org/dnri/proyectos/samtac/inco00200.pdf>

OLLER, I., MALATO, S y SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* [en línea]. 2011, septiembre, 409 (20), 4141-4166 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA EDUCACIÓN, LA CIENCIA Y LA CULTURA. [Sitio web]. París. UNESCO: Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: No dejar a nadie atrás. [Consulta 23 febrero 2019]. Disponible en: <https://es.unesco.org/water-security/wwap/wwdr/2019>

PEREGO, Carlo y VILLA, Pierluigi. Catalyst preparation methods. En: Politecnico di Milano [Sitio web] Milano: Elsevier Science [Consulta 23 marzo 2019] Archivo pdf. Disponible en: <https://faculty.psau.edu.sa/filedownload/doc-13-pdf-e59c7995755aa739facd4144d45247b-original.pdf>.

PÉREZ, A., *et al.* Catalytic activity of Co–Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis. *Catalysis Today* [en línea] 2011, noviembre, 176(1), 286–291. [consultado 25 marzo 2019] DOI:10.1016/j.cattod.2010.11.088

PINTAR, A y LEVEC, P. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: I. Kinetics of phenol oxidation. *Journal of Catalysis* [en línea] 1992, junio, 135(2), 345-357 [Consultado 3 marzo 2019] DOI: 10.1016/0021-9517(92)90038-J

REY, Ana. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno [en línea]. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2010. [Consultado 22 mayo 2019]. Disponible en: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/4302/28845_rey_barroso_ana.pdf?sequence=1&isAllowed=y

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. [en línea] Tesis de pregrado. Universidad de América, 2018. Disponible en: repositorio.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6963/.../6132098-2018-2-IQ.pdf

RODRÍGUEZ, Diana y PÉREZ, Daniela. Degradación de cristal violeta por cwpo usando catalizadores de CuMn: Efecto de la carga de la fase activa y promotor [En línea] Trabajo de grado. Universidad de América. 2019. [Consultado 20 febrero 2019] Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7401/1/6132180-2019-1-IQ.pdf>

ROMERO, Arturo. CATALIZADORES Y PROCESOS CATALÍTICOS. En: REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES. [sitio web]. Madrid; Domicilio de la academia. [Consulta 12 abril 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://www.rac.es/ficheros/discursos/dr_20080825_148.pdf

RUBIANO, Nicolás. Reducción a temperatura programada. En: Método de caracterización de catalizadores [sitio web] [Consultado 13 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/273531514/Reduccion-a-Temperatura-Programada>

SÁNCHEZ, Ana. Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. [En línea]. Tesis doctoral. Universidad Complutense Madrid, 2013. [Consultado 10 febrero 2019] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>

SEGURA, Eduardo. Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. [En línea] Trabajo de grado. Escuela Superior de Administración Pública (ESAP), 2007. [Consultado 12 febrero 2019] Disponible en: <http://cdim.esap.edu.co/bancomedios/Documentos%20PDF/estudio%20de%20antecedent es%20sobre%20la%20contaminaci%C3%B3n%20h%C3%ADdrica.pdf>

SINGH, Kunwar, *et al.* Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials* [en línea] 2011, febrero, 186(2–3), 1462-1473. [Consultado 20 marzo 2019] DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.032

SONG, S. *et al.* Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere* [en línea] 2006, enero, 66(9), 1782–1788. [Consultado 2 mayo 2019] DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.07.090

STASSI, Julieta. Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014. [Consultado 29 julio 2019]. Disponible en: <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8080/tesis/handle/11185/714>

SUMARI, Sumari., ACHMAD, Roesyadi y SUMARNO, Sumarno. Effects of ultrasound on the morphology, particle size, crystallinity, and crystallite size of cellulose. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering* [en línea] 2013, enero, 14(4), 229-239 [Consultado 23 marzo 2019] ISSN 1582-540X.

SYATAIN, Seri. Catálisis Homogénea y Heterogénea. [sitio web], [Consultado 18 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: www.academia.edu/23515098/Cat%C3%A1lisis_Homog%C3%A9nea_y_Heterog%C3%A9nea_Selectividad

TANGARIFE, V, *et al.* Preparación y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre. En: Universidad Nacional de Colombia [sitio web] Bogotá: Revista Colombiana de materiales [Consultado el 24 abril 2019] Disponible en: <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/download/19452/16589>

TAO, Shengyang, *et al.* Hierarchically porous tungstophosphoric acid/silica hybrid for high performance vis-light photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [en línea] 2013, Diciembre, 1(4), 719-727 [Consultado 30 abril 2019] DOI: 10.1016/j.jece.2013.07.012

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. En: Facultad de farmacia [sitio web] [Consulta 20 mayo 2019] Archivo pdf. Disponible en: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema_11.pdf

UNSIHUAY, Daisy; PICASSO, Gino y SUN KOU, Rosario. Síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación catalítica del etano [en línea]. 2016, 82 (4). 491-504. [Consultado 19 mayo 2019]. ISSN 1810-634X

VALENCIA, Nelson. Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. En: BIBLIOTECA VIRTUAL DE DESARROLLO SOSTENIBLE Y SALUD AMBIENTAL [Sitio web] Manizales: Seminario Internacional Gestión Integral de Residuos Sólidos y Peligrosos [Consulta en 27 marzo 2019] Archiva pdf. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/acodal/xxx.pdf>

VEGA, José.*et al.* Avances en el metabolismo del nitrógeno. De la fisiología a la biología molecular. [En línea]. Sevilla: Editorial Universidad de Sevilla, 1998. [citado el 20 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://editorial.us.es/es/detalle-libro/40050/avances-en-el-metabolismo-del-nitrogeno>. ISBN: 978-84-472-0402-1

WANG, Y. *et al.* Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Surface Science* [en línea] 2018, mayo 439, 475–487. [Consultado 2 mayo 2019] DOI:10.1016/j.apsusc.2017.12.196.

YAN, Liu y DEZHI, Sun. Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition. *Applied Catalysis B: Environmental* [en línea]. 2007, marzo, 72 (3). 205-211. [Consultado 13 febrero 2019]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.10.015.

ZHANG, Z. *et al.* Novel Na₂Mo₄O₁₃/α-MoO₃ hybrid material as highly efficient CWAO catalyst for dye degradation at ambient conditions. *Scientific Reports* [en línea] 2014, octubre, 4(1), 6797 [Consultado 24 abril 2019] DOI:10.1038/srep067

ZHAO, Shunzheng, *et al.* Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal. *Ultrasonics Sonochemistry* [en línea] 2016, abril, 32, 336–342 [Consultado 23 abril 2019] DOI:10.1016/j.ultsonch.2016.04.001

ANEXOS

**ANEXO A.
DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y TABLA DE DISTRIBUCIÓN DE FISHER**

Para los sólidos sintetizados en el capítulo 2 se planteó un diseño factorial 3², en donde se evaluó como variable de respuesta el porcentaje de remoción de la FB a 1ppm en las reacciones de CWAO. Se contemplaron dos factores (porcentaje de fase activa y método de impregnación de la fase activa en el soporte) de 3 niveles cada uno (2,5%, 5% y 10%) (Impregnación húmeda, impregnación asistida por ultrasonido durante 10 y 30 minutos) respectivamente, adicionalmente se realizó una réplica para asegurar la reproducibilidad de los experimentos. Los valores de F crítico se buscaron en la distribución de Fisher con un alfa 0,05.

Tabla A 1. Análisis de varianza (ANOVA)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	F experimental	Valor crítico F
Factor A (método)	1460.9901	2	730.4950	228.3246	4.2564
Factor B (fase activa)	232.1273	2	116.0636	36.2770	4.2564
Interacción	616.1631	4	154.0407	48.1472	3.6330
Dentro del grupo	28.7943	9	3.1993		
Total	2338.0749	17			

Fuente: elaboración propia

Imagen A 1. Tabla Fisher con alfa = 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

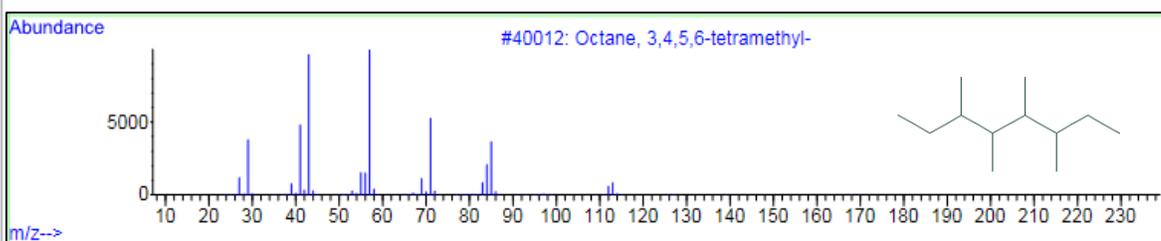
Fuente: elaboración propia

ANEXO B. SUBPRODUCTOS OBTENIDOS DE LOS RESULTADOS DE CROMATOGRFIA DE GASES-MASAS

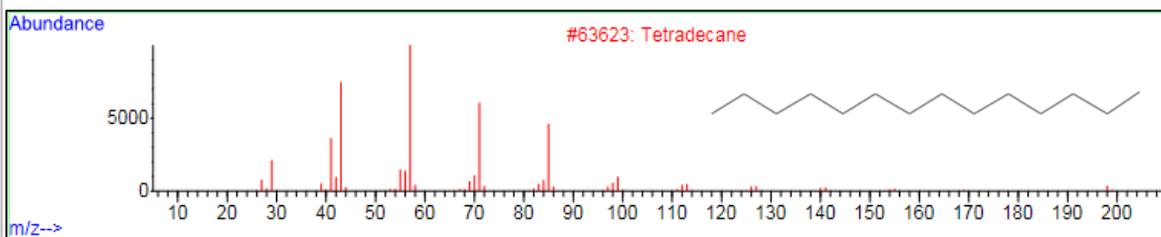
A continuaci3n se obtienen los resultados obtenidos directamente del cromat3grafo de gases-masas para las reacciones realizadas con los s3lidos sintetizados a partir de:

Tabla A 2. Subproductos obtenidos de la CWAO de los s3lidos sintetizados por impregnaci3n h3meda

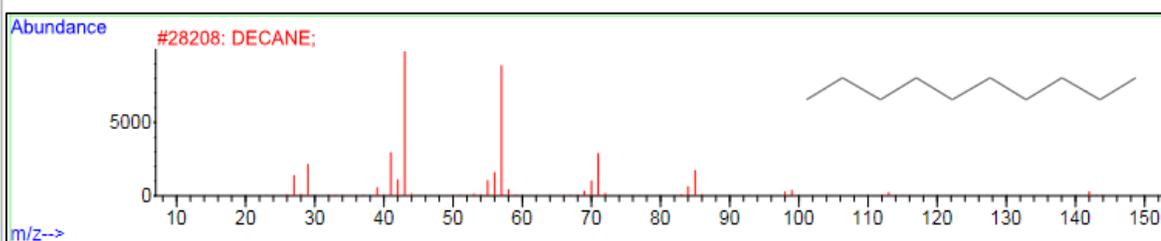
3,4,5,6-Tetrametiloctano



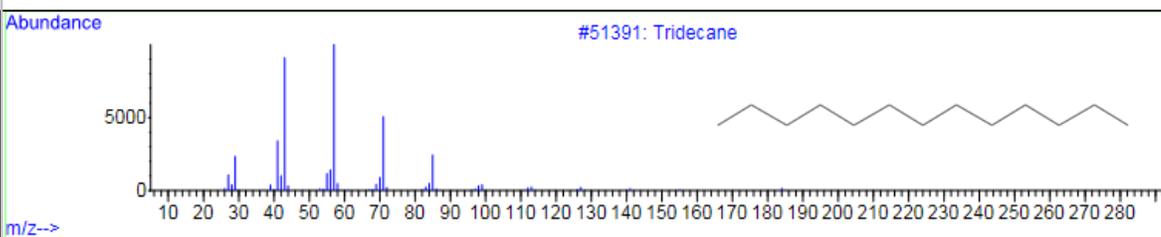
Tetradecano



Decano

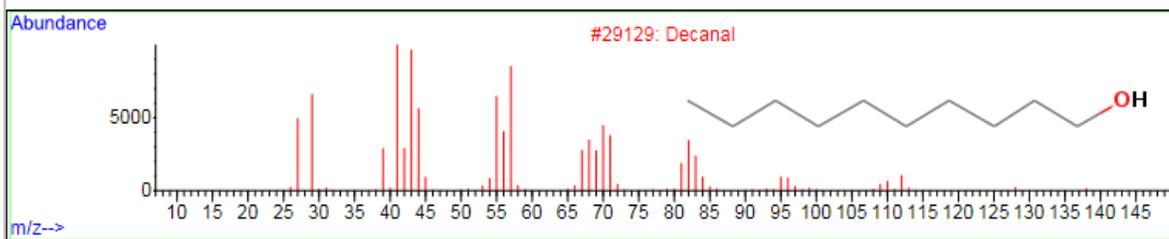


Tridecano

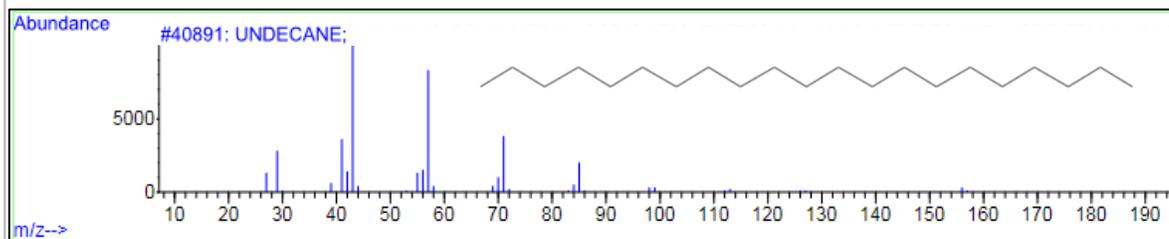


Tala A 2: (Continuación)

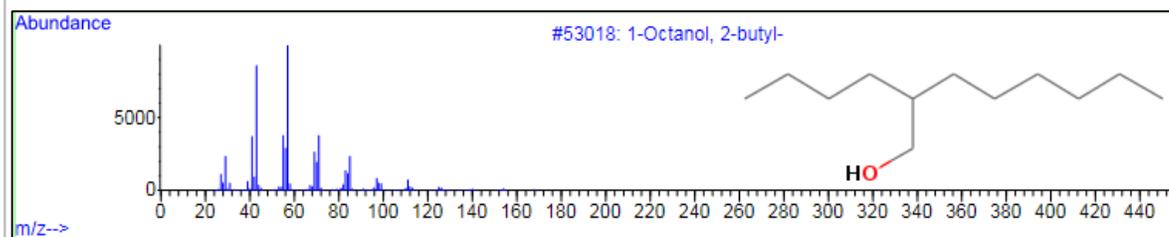
Decanol



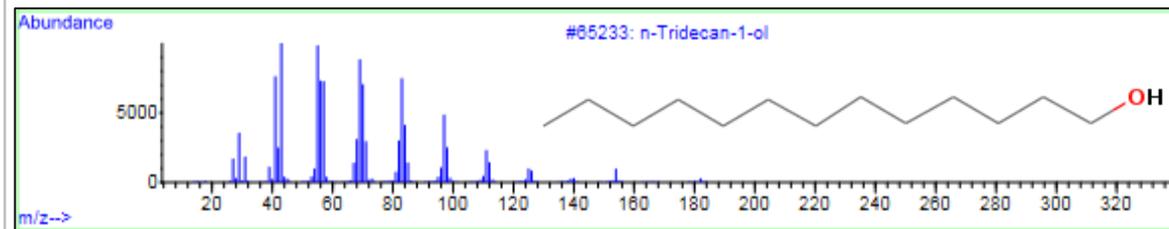
Undecano



1-Octanol, 2-butyl-



n-Tridecanol



Fuente: elaboración propia

Tabla A 3. Subproductos obtenidos de la CWAO de los sólidos sintetizados por impregnación asistido por 10min

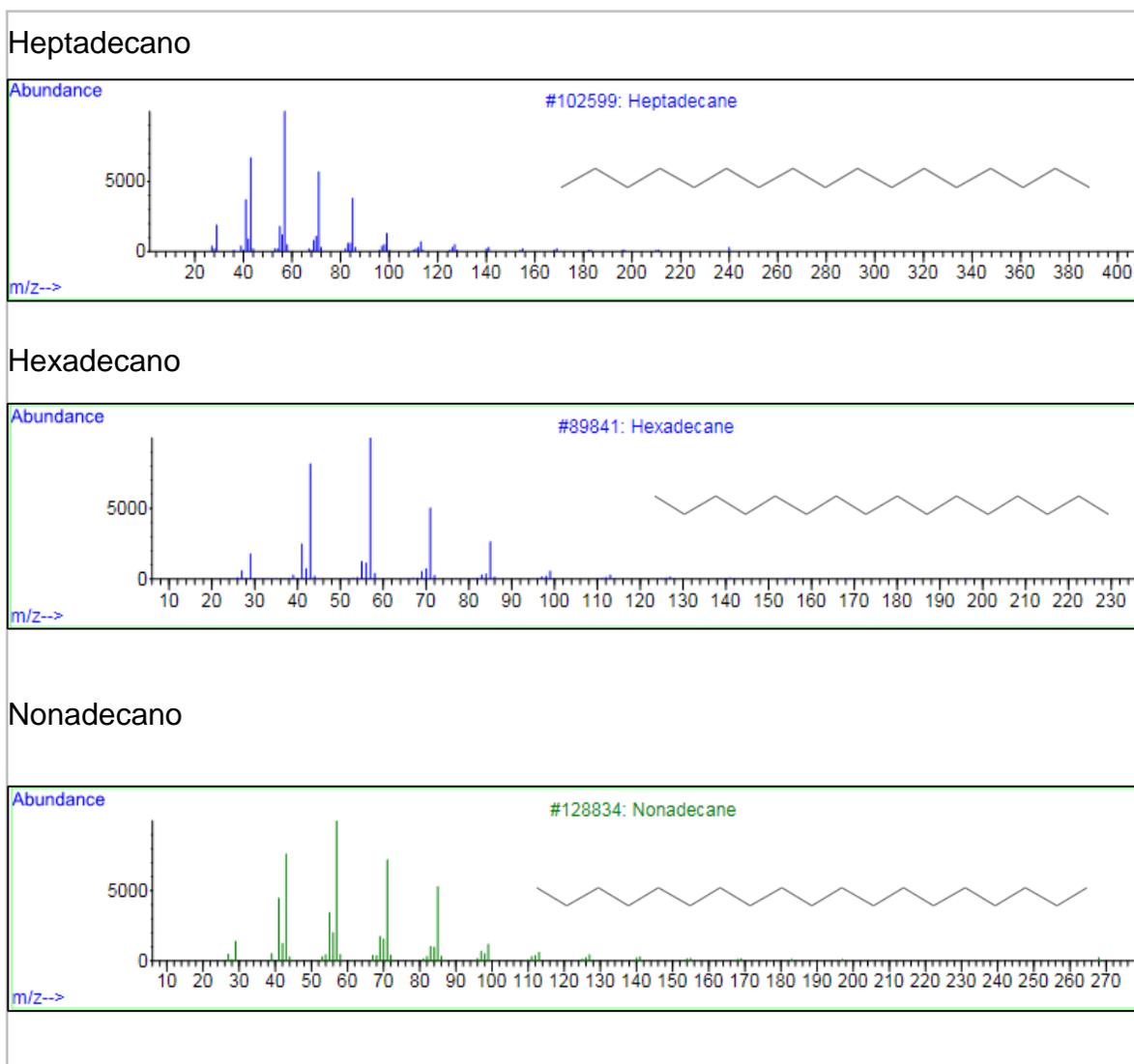
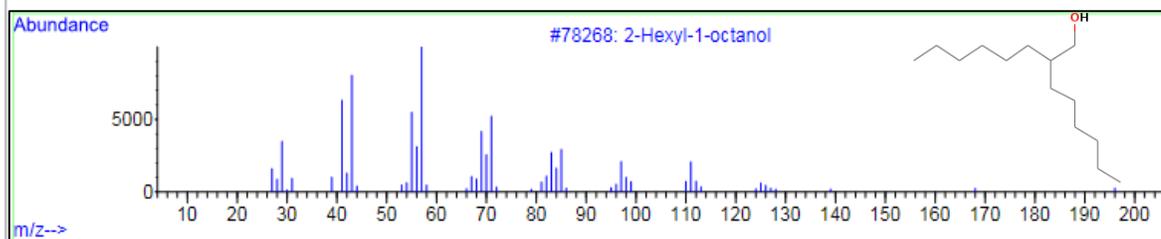
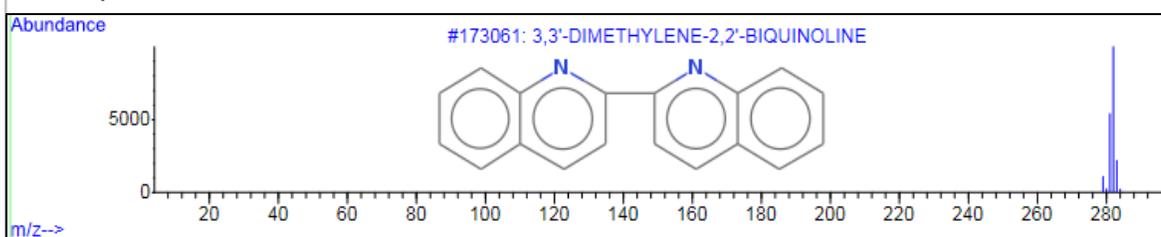


Tabla A 3: (Continuación)

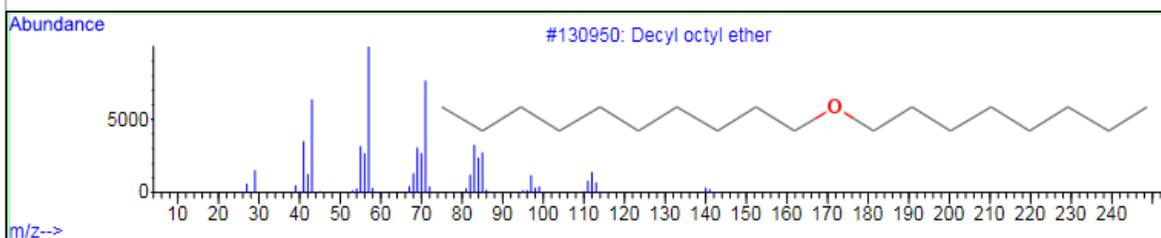
2-Hexil-1-octanol



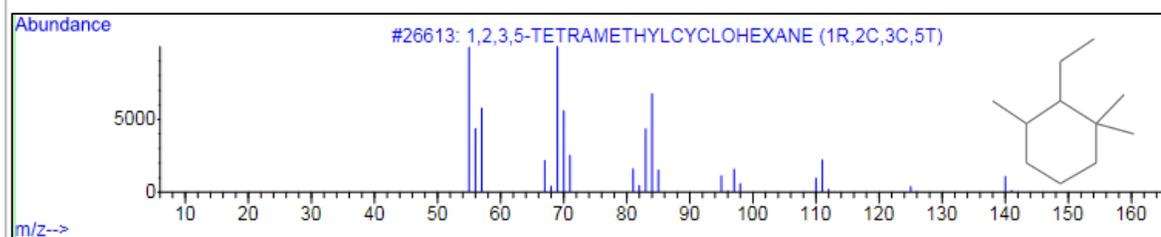
2'2 Biquinolína



Decil octil éter



1,2,3,5-tetrametilciclohexano



Fuente: elaboración propia

Tabla A 4. Subproductos obtenidos de la CWAO de los sólidos sintetizados por impregnación asistido por 30min

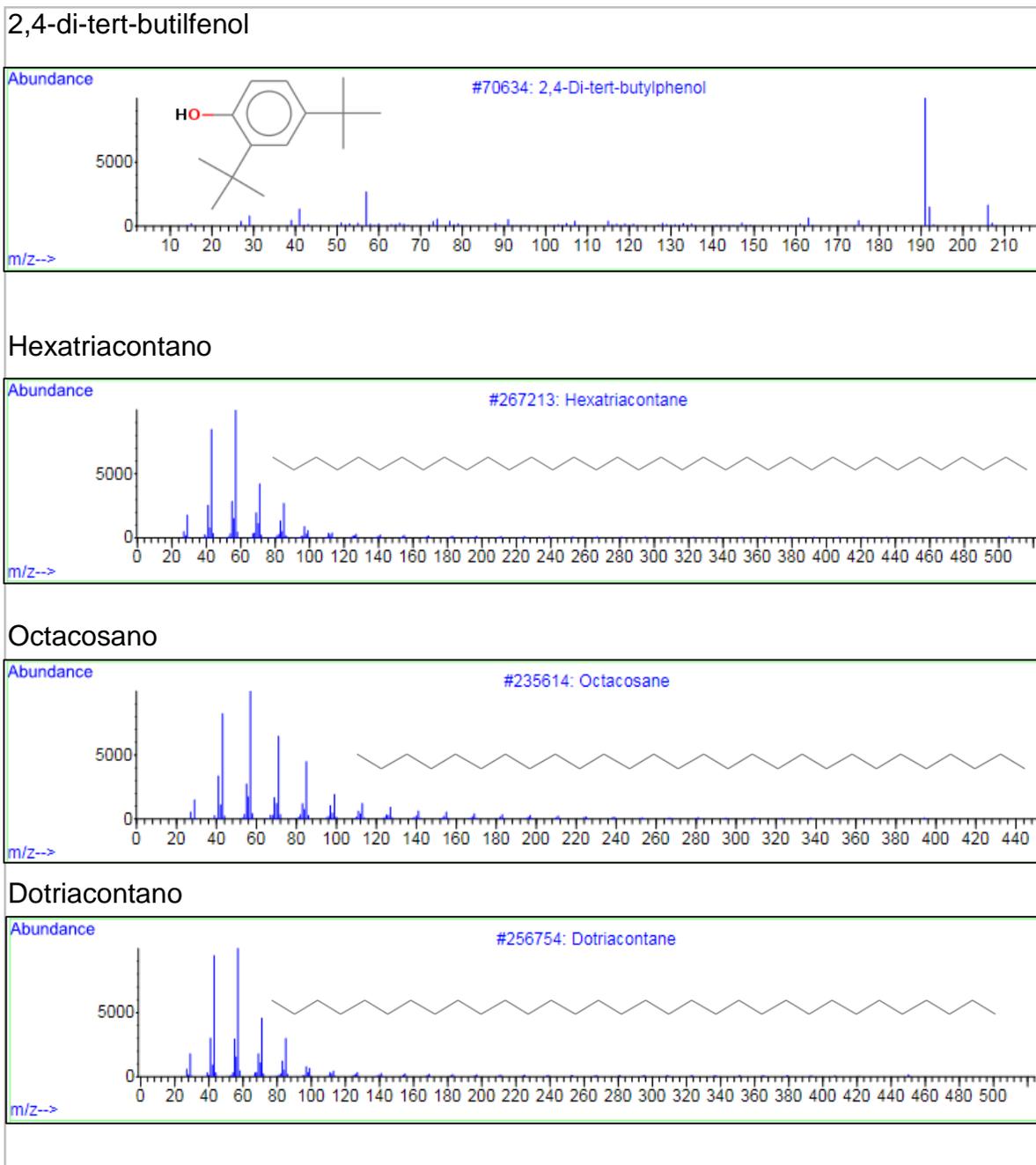
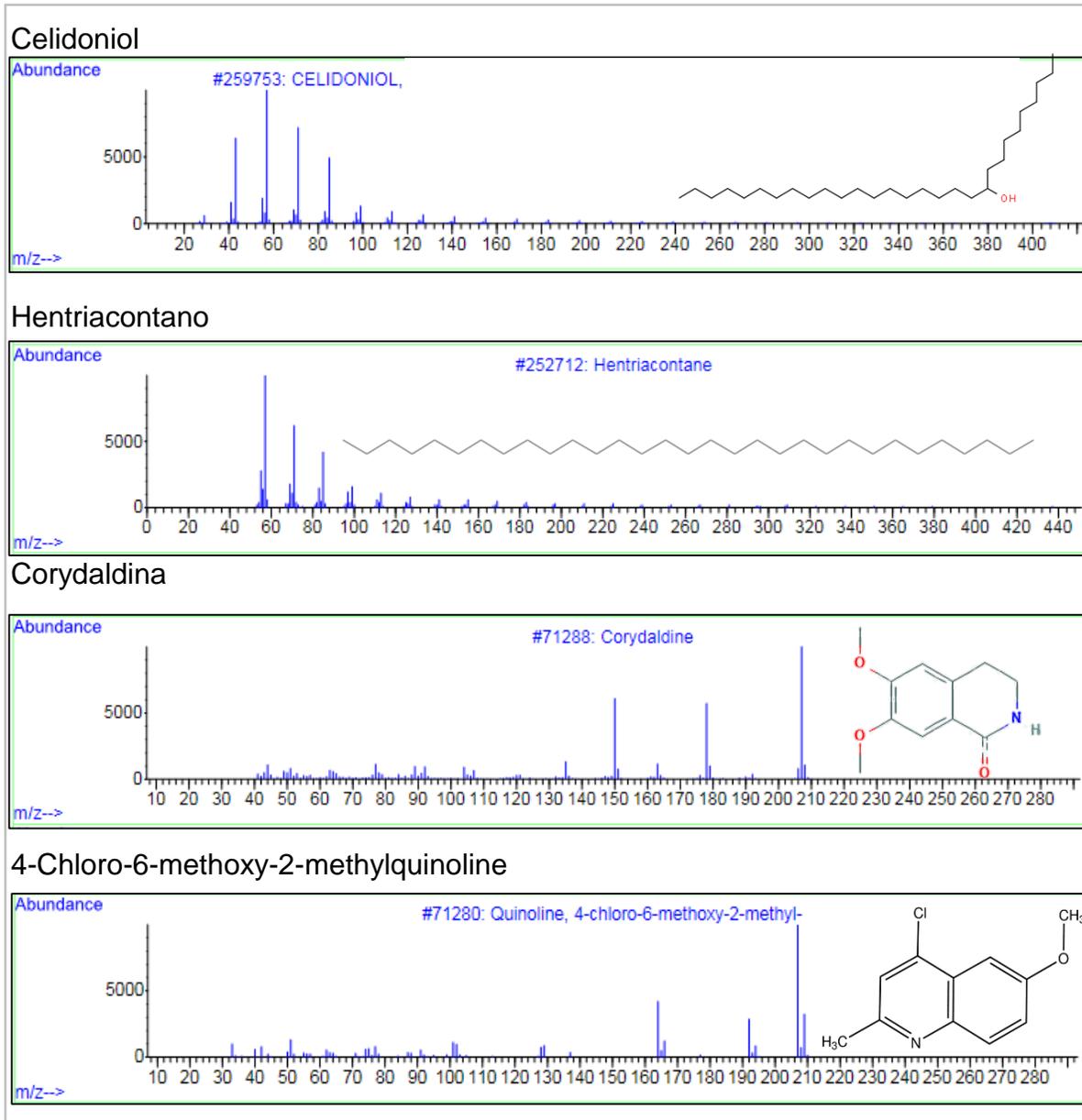


Tabla A 4: (Continuación)



Fuente: elaboración propia

ANEXO C. COMPARACIÓN MEJOR CATALIZADOR CON UNO SIN SOPORTE

Como se pudo apreciar en el Anexo B, se muestran los resultados de los intermediarios que aparecen en la reacción del mejor catalizador el cual fue sintetizado por medio de una impregnación húmeda, por lo tanto a continuación se aprecian los resultados obtenidos de la oxidación del catalizador de hierro sin soportar en borra de café

Tabla A 5. Subproductos obtenidos de la CWAO con solo hierro

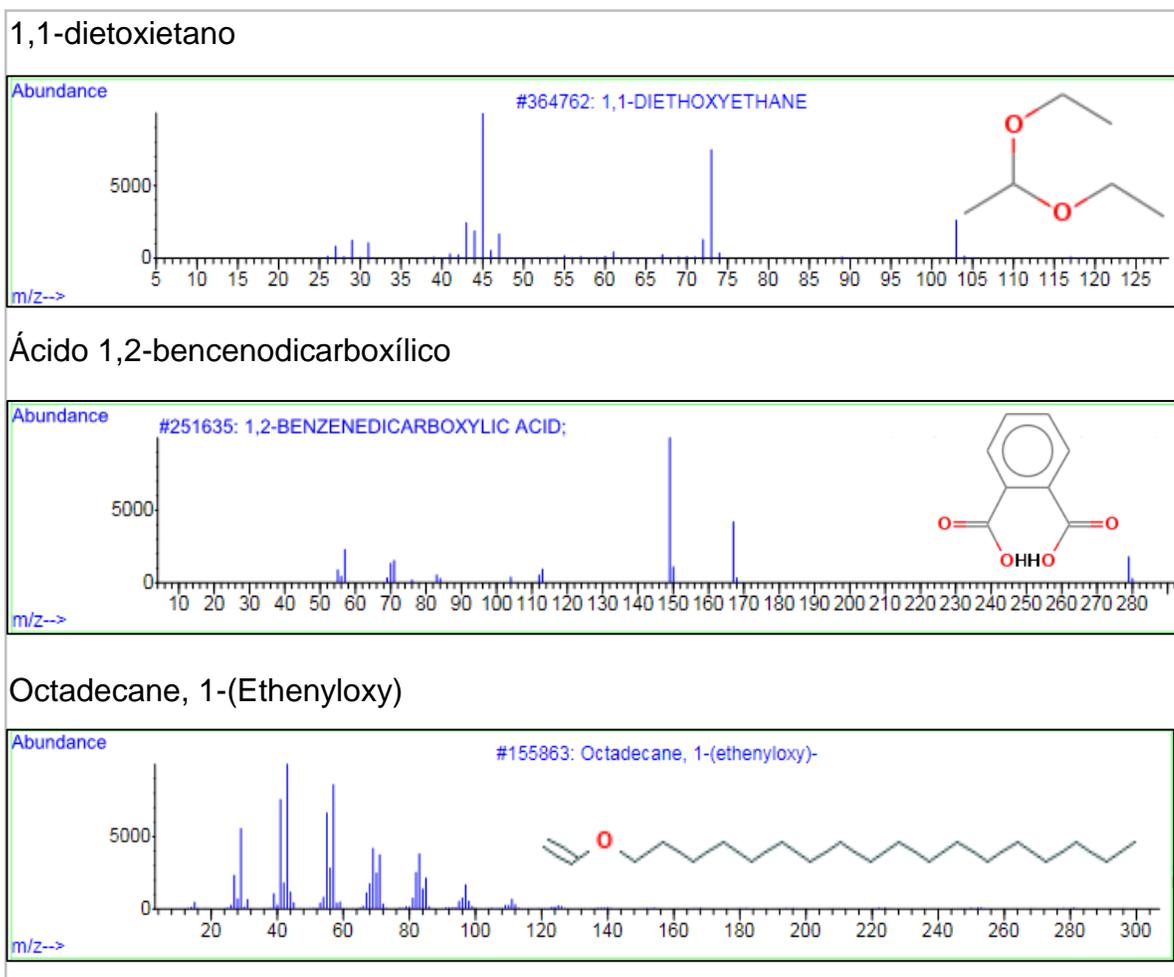
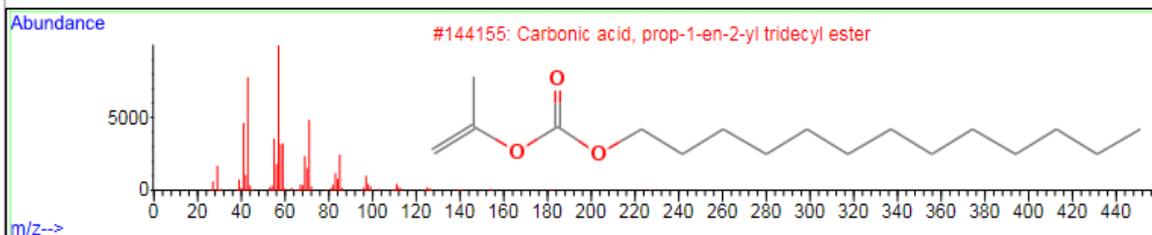
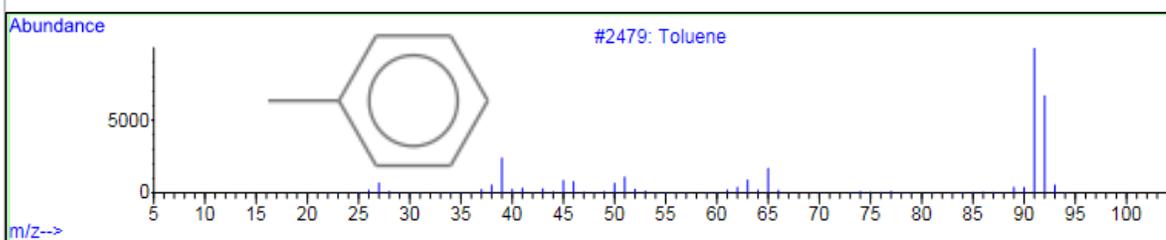


Tabla A 5: (Continuación)

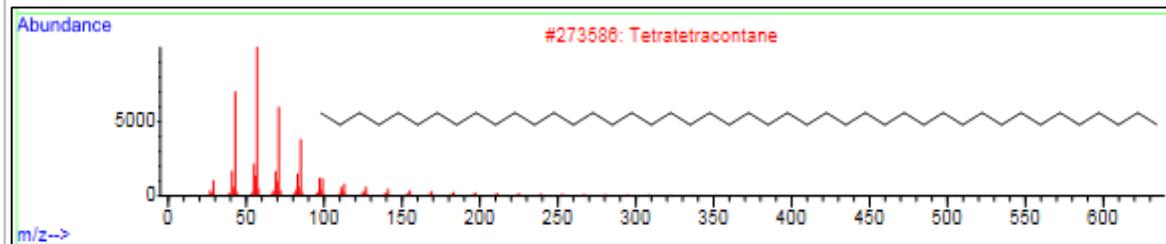
Ácido carbónico, prop-1-en-2-ilo tridecil éster



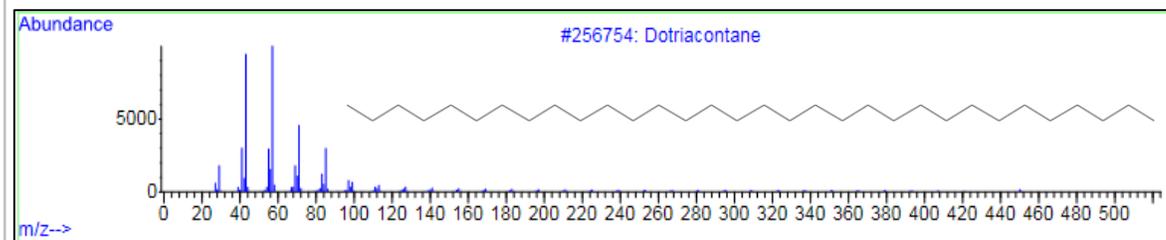
Tolueno



Tetratetracontane



Dotriacontano



Fuente: elaboración propia