

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Remoción de colorantes presentes  
en aguas reales provenientes de un  
laboratorio de microbiología  
mediante el proceso CWAO con un  
catalizador Mn, Cu, y/o Fe soportado  
en carbón activado a partir de  
caucho de llanta.**

**Paula Stefania Meneses Madroño**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2022



# **Remoción de colorantes presentes en aguas reales provenientes de un laboratorio de microbiología mediante el proceso CWAO con un catalizador Mn, Cu, y/o Fe soportado en carbón activado a partir de caucho de llanta.**

**Paula Stefania Meneses Madroño**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director:

PhD. Alejandro Pérez Flórez

Codirector:

Doctor José Herney Ramírez Franco

Línea de Investigación:

Catálisis Ambiental

Grupo de Investigación:

Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Bogotá, Colombia

2022



## *Dedicatoria*

*A Dios por ponerme en la vida de los mejores padres Ana Miriam Madroñero Insuasty y Carlos Antonio Meneses Samudio, quienes siempre me han brindado su apoyo y amor incondicional, que día a día han trabajado para que yo tenga la mejor educación, formación profesional y formación personal, por eso este título no solo es para mí sino también para ellos.*

*A Julián Contreras por su amor y paciencia en esta época de desarrollo del trabajo, porque fue un apoyo tanto emocional como académico y siempre me manifestó que podía contar con él.*

*Y por último gracias a mis amigos que estuvieron pendientes de cómo iba el proceso de mi maestría (Yulieth Toro) y a mis compañeros de maestría que fueron mi apoyo moral Cristian Gutiérrez y Luis Eduardo Romero.*



## Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

Paula Stefania Meneses Madroño

Fecha 18/03/2022

## **Agradecimientos**

Este trabajo de investigación se realizó bajo la orientación y supervisión del Dr. Alejandro Pérez Flórez y el Dr. José Herney Ramírez Franco a quienes agradezco su paciencia, dedicación, tiempo y cordialidad al momento de solucionar mis dudas o dar una sugerencia para que el trabajo se lograra realizar y llegara a feliz término.

A la Pontificia Universidad Javeriana con el grupo de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM) y a la Universidad Nacional de Colombia con el grupo de Investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente, ya que muy amablemente apoyaron el desarrollo de esta investigación con el préstamo de sus instalaciones y equipos.

A todos mis compañeros de los grupos de investigación y los profesionales que me brindaron su colaboración y apoyo para finalizar mi trabajo de maestría.



## Resumen

### **Remoción de colorantes presentes en aguas reales provenientes de un laboratorio de microbiología mediante el proceso CWAO con un catalizador Mn, Cu, y/o Fe soportado en carbón activado a partir de caucho de llanta.**

El desarrollo de nuevas tecnologías, permiten el control de sustancias químicas peligrosas presentes en los efluentes de diversas industrias o recintos educativos, cuya remoción no es factible por métodos convencionales. Asimismo, el aumento en el número de vehículos cada año es mayor y esto está generando residuos como el caucho de las llantas. En esta investigación se emplea el caucho de llanta como materia prima para producir carbón activado que se usa como soporte de óxidos metálicos de Fe, Cu, Mn y una mezcla de los dos mejores metales analizados (CuMn), estos catalizadores son preparados por medio del método de impregnación húmeda y caracterizados por XRD, SEM-EDX, TPR-H<sub>2</sub>, FTIR y propiedades texturales. Los sólidos se evaluaron mediante la oxidación húmeda catalítica con aire de un efluente contaminado con colorantes de tinción de Gram a condiciones ambientales de reacción: 25 °C, presión atmosférica. y flujo de aire de 2 mL/min. Los resultados experimentales indicaron porcentajes de remoción del 98%, eliminación de DQO del 33% en tan solo 3 horas de reacción y conversión del carbono orgánico total (COT) del 80% a las 24 horas de reacción. El catalizador de Cu con una relación másica del 5% demostró ser el catalizador con mayor actividad catalítica.

**Palabras clave:** Tinción de Gram, oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO), caucho de llanta, remoción.

## Abstract

**Removal of colorants present in real water from a microbiology laboratory through the CWAO process with a Mn, Cu, and/or Fe catalyst supported on activated carbon from tire rubber.**

The development of new technologies allows the control of dangerous chemical substances present in the water currents of various industries or educational facilities, whose removal is not feasible by conventional methods. Similarly, the increase in the number of motor vehicles is greater each year and this is generating waste such as tire rubber. In this research, tire rubber is used as a raw material to produce activated carbon that is used as a support for metal oxides of Fe, Cu, Mn and a mixture of the two best metals analyzed (CuMn), these catalysts are prepared by means of the wet impregnation method and characterized by XRD, SEM-EDX, TPR-H<sub>2</sub>, FTIR and textural properties. Water contaminated with Gram stain dyes was treated with the synthesized solids by catalytic wet oxidation with air under ambient conditions: 25°C, atmospheric pressure and air flow of 2 mL/min. The experimental results indicated percentages of colorant removal of 98%, COD elimination of 33% in only 3 hours of reaction and conversion of total organic carbon (COT) of 80% at 24 hours of reaction. The Cu catalyst with a mass ratio of 5% proved to be the catalyst with the highest catalytic activity.

**Keywords:** Gram stain, catalytic wet air oxidation (CWAO), tire rubber, removal.

# Contenido

	Pág.
<b>Declaración de obra original .....</b>	<b>VII</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>X</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Lista de gráficas .....</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XVI</b>
<b>Lista de ecuaciones .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Lista de símbolos y abreviaturas .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Marco teórico.....</b>	<b>5</b>
1.1 Contaminación .....	5
1.2 Contaminación del suelo .....	6
1.3 Contaminación del agua.....	7
1.4 Colorantes.....	9
1.4.1 Cristal Violeta (CV) .....	11
1.4.2 Fucsina básica (FB).....	13
1.4.3 Tinción de Gram (TG).....	14
1.5 Tratamiento de aguas residuales .....	15
1.6 Oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO).....	18
1.6.1 Catalizadores para CWAO.....	20
1.6.2 Síntesis de catalizadores impregnados.....	22
1.6.3 Métodos de impregnación.....	23
1.7 Remoción de colorantes.....	24
1.8 Cinética de remoción de colorantes .....	27
1.8.1 Velocidad de reacción para remoción de colorantes.....	28
1.8.2 Ley de velocidad para remoción de colorantes .....	28
<b>2. Metodología y síntesis .....</b>	<b>33</b>

2.1	Proceso de caracterización del agua de estudio .....	33
2.2	Síntesis del catalizador .....	34
2.2.1	Síntesis de Catalizadores .....	34
2.3	Caracterización de catalizadores .....	35
2.3.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	36
2.3.2	Textura Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	36
2.3.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX).....	37
2.3.4	TPR-H <sub>2</sub> .....	38
2.3.5	FTIR.....	39
2.4	Evaluación de la actividad catalítica.....	40
2.4.1	Reacción de oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO).....	40
2.4.2	Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	41
2.4.3	Carbono orgánico total (COT) .....	41
2.4.4	Demanda química de oxígeno (DQO) .....	42
<b>3.</b>	<b>Resultados de Caracterización .....</b>	<b>45</b>
3.1	Proceso de caracterización del agua de estudio .....	45
3.2	Resultados de la caracterización de los catalizadores .....	46
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	46
3.2.2	Textura Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	50
3.2.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX).....	52
3.2.4	Reducción por temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	57
3.2.5	Espectrometría infrarroja (FTIR).....	60
<b>4.</b>	<b>Actividad catalítica .....</b>	<b>65</b>
4.1	Efecto de las fases activas Cu, Mn y Fe .....	65
4.2	Estudio del catalizador bimetálico .....	67
4.3	Efecto de la carga de la fase activa .....	68
4.4	Efecto del método de impregnación .....	70
4.5	Optimización de la carga de catalizador.....	74
4.6	Carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO) .....	75
4.7	Cinética del proceso de oxidación.....	77
4.7.1	Orden de reacción.....	78
4.7.2	Cinética de adsorción.....	81
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>85</b>
5.1	Conclusiones .....	85
5.2	Recomendaciones .....	86
<b>A.</b>	<b>Anexo: Curva de absorbancia de la muestra problema. ....</b>	<b>87</b>
<b>B.</b>	<b>Anexo: Estudios estadísticos .....</b>	<b>88</b>
<b>C.</b>	<b>Anexo: Actividad catalítica de catalizadores bimetálicos.....</b>	<b>91</b>
<b>D.</b>	<b>Anexo: Comparación actividad catalítica con y sin luz .....</b>	<b>92</b>
<b>E.</b>	<b>Anexo: Ensayo de seguimiento de actividad catalítica por HPLC con el mejor catalizador (CA-Cu 5%).....</b>	<b>93</b>
<b>F.</b>	<b>Anexo: Medición de lixiviación de la fase activa para el mejor catalizador (CA-Cu 5%).....</b>	<b>95</b>

---

<b>G. Anexo: Ajuste de datos en diferentes órdenes de reacción para determinación de la ecuación de ley de velocidad .....</b>	<b>96</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>99</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1-1:</b> Aprovechamiento de neumáticos.....	7
<b>Figura 1-2:</b> Cristal violeta estructura y apariencia.....	12
<b>Figura 1-3:</b> Fucsina básica estructura y apariencia.....	13
<b>Figura 1-4:</b> Mecanismos de adsorción para fucsina y cristal violeta.....	25
<b>Figura 1-5:</b> Mecanismos de oxidación para fucsina y cristal violeta.....	27
<b>Figura 2-1:</b> Síntesis de catalizadores.....	35
<b>Figura 2-2:</b> MAXima_X XRD 7000.....	36
<b>Figura 2-3:</b> Sortómetro para área superficial.....	37
<b>Figura 2-4:</b> Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX).....	38
<b>Figura 2-5:</b> Equipo para TPR-H <sub>2</sub> .....	39
<b>Figura 2-6:</b> Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR).....	39
<b>Figura 2-7:</b> Montaje de reacción.....	40
<b>Figura 2-8:</b> Espectrofotómetro UV-Vis de placa.....	41
<b>Figura 2-9:</b> Carbono orgánico total.....	42
<b>Figura 2-10:</b> Demanda química de oxígeno.....	43
<b>Figura 3-1:</b> Modelo elección sólidos.....	45
<b>Figura 3-2:</b> Difractogramas para CA, CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	47
<b>Figura 3-3:</b> Difractogramas para CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	49
<b>Figura 3-4:</b> Isotermas de adsorción de catalizadores.....	51
<b>Figura 3-5:</b> Micrografías CA.....	52
<b>Figura 3-6:</b> Mapeo y espectro de análisis elemental EDX del CA.....	53
<b>Figura 3-7:</b> Micrografías CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	54
<b>Figura 3-8:</b> Mapeo y espectro EDX para CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	56
<b>Figura 3-9:</b> Perfil de TPR-H <sub>2</sub> para el CA.....	57
<b>Figura 3-10:</b> Espectros TPR-H <sub>2</sub> para los catalizadores CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	58
<b>Figura 3-11:</b> TPR de CA-Cu, CA-Mn y CA-CuMn.....	60
<b>Figura 3-12:</b> Espectros infrarrojo (FTIR) para CA.....	61
<b>Figura 3-13:</b> Espectros infrarrojo (FTIR) para los catalizadores.....	62
<b>Figura 3-14:</b> FTIR de CA, CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.....	63
<b>Figura 4-1:</b> XRD y micrografías de CA-Cu 2,5%; CA-Cu 5% y CA-Cu 10%.....	70
<b>Figura 4-2:</b> XRD de los métodos de impregnación.....	73

## Lista de gráficas

	Pág.
<b>Gráfica 4-1:</b> Actividad catalítica efecto fases activas. ....	66
<b>Gráfica 4-2:</b> Actividad catalítica efecto fases activas. ....	67
<b>Gráfica 4-3:</b> Actividad catalítica efecto carga del metal. ....	69
<b>Gráfica 4-4:</b> Actividad catalítica efecto método de impregnación.....	72
<b>Gráfica 4-5:</b> Actividad catalítica efecto carga de catalizador.....	74
<b>Gráfica 4-6:</b> Orden de reacción para remoción de colorantes de tinción de Gram.....	79
<b>Gráfica 4-7:</b> Gráfica segundo orden de reacción para CA-Mn5%, CA-Fe5% y CA-CuMn5%. ....	81
<b>Gráfica 4-8:</b> Gráfica cinética de adsorción modelo Langmuir. ....	82
<b>Gráfica 4-9:</b> Gráfica cinética de adsorción modelo Freundlich.....	83

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Normativa vigente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, n.d.)....	8
<b>Tabla 1-2:</b> Clasificación por grupo cromóforo (Chatwal, 2009; Gürses et al., 2016)....	10
<b>Tabla 1-2:</b> (Continuación) .....	11
<b>Tabla 1-3:</b> Características principales del CV .....	12
<b>Tabla 1-4:</b> Características principales de la FB.....	13
<b>Tabla 1-5:</b> Tecnologías para tratamientos terciarios. (Bes Monge et al., 2016; Noyola et al., 2013; Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006; Vidal et al., 2005).....	16
<b>Tabla 1-5:</b> Continuación.....	17
<b>Tabla 1-6:</b> Estudios de degradación de contaminantes por CWAO.....	18
<b>Tabla 1-6:</b> Continuación.....	19
<b>Tabla 1-7:</b> Catalizadores para procesos CWAO. ....	20
<b>Tabla 1-7:</b> Continuación.....	21
<b>Tabla 1-8:</b> Estudios catalíticos usando carbón activado a partir de caucho de llanta. .	21
<b>Tabla 1-8:</b> Continuación.....	22
<b>Tabla 1-9:</b> Procesos de adsorción de CV y FB con diferentes materiales. ....	24
<b>Tabla 1-9:</b> Continuación.....	25
<b>Tabla 1-10:</b> Procesos de oxidación para CV y FB con diferentes materiales.....	26
<b>Tabla 1-11:</b> Métodos de análisis de para la ley de velocidad.....	30
<b>Tabla 1-11:</b> Continuación. ....	31
<b>Tabla 2-1:</b> Catalizadores y relaciones .....	35
<b>Tabla 3-1:</b> Caracterización agua estudio después del proceso de adsorción. ....	46
<b>Tabla 3-2:</b> Tamaño del cristalito.....	48
<b>Tabla 3-3:</b> Propiedades de textura de los catalizadores.....	50
<b>Tabla 3-4:</b> Composición elemental del CA. ....	53
<b>Tabla 3-5:</b> Composición elemental de catalizadores. ....	55
<b>Tabla 4-1:</b> Porcentajes de remoción a las 3 horas. ....	66
<b>Tabla 4-2:</b> Variaciones del método de impregnación de la fase activa. ....	71
<b>Tabla 4-3:</b> Porcentajes de remoción de los métodos de impregnación .....	72
<b>Tabla 4-4:</b> Porcentajes de disminución de COT .....	75
<b>Tabla 4-5:</b> Porcentajes de disminución de COT a 8 y 24 horas.....	76
<b>Tabla 4-6:</b> Porcentajes de reducción DQO .....	77



## Lista de ecuaciones

	<b>Pág.</b>
<b>Ecuación 1-1:</b> Oxidación catalítica general(Sushma et al., 2018a).....	26
<b>Ecuación 1-2:</b> Expresión global de la velocidad de reacción (Fogler, 2008).....	28
<b>Ecuación 1-3:</b> Ley de velocidad(Fogler, 2008).....	29
<b>Ecuación 1-4:</b> Modelo cinético pseudo-primer orden .....	32
<b>Ecuación 1-5:</b> Modelo cinético pseudo-segundo orden.....	32
<b>Ecuación 3-1:</b> Ecuación de Debye Scherrer.....	48
<b>Ecuación 4-1:</b> Posible reacción real.....	78
<b>Ecuación 4-2:</b> Ecuación de velocidad .....	78
<b>Ecuación 4-3:</b> Ecuación de velocidad diferencial .....	79
<b>Ecuación 4-4:</b> Ecuación de velocidad para segundo orden.....	79
<b>Ecuación 4-5:</b> Expresión ecuación de velocidad final.....	80
<b>Ecuación 4-6:</b> Ecuación modelo Langmuir .....	81
<b>Ecuación 4-7:</b> Expresión cantidad de contaminante adsorbido .....	82
<b>Ecuación 4-8:</b> Ecuación modelo Freundlich .....	83

# Lista de símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
$\kappa$	Constante de velocidad de reacción	$\frac{dm^3}{ppm \text{ min}}$
$\tau$	Tamaño de cristalito	nm
$\beta$	Ancho de altura media	rad
K	Factor de forma	
$\lambda$	Longitud de onda	nm
$\theta$	Ángulo de difracción	rad

## Superíndices

Superíndice	Término
$\alpha$ y $m$	Exponente que indica el orden de reacción

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
CA	Carbón Activado
Cu	Cobre
Mn	Manganeso
Fe	Hierro
CWAO	Oxidación húmeda catalítica con aire
$r_A$	Velocidad de reacción
$C_A$	Concentración de la especie A
$C_{A0}$	Concentración inicial de la especie A
FB	Fucsina
CV	Cristal violeta
TG	Tinción de Gram
COT	Carbono orgánico total
DQO	Demanda química de oxígeno

# Introducción

En la actualidad, a nivel mundial la protección del medio ambiente representa uno de los mayores retos, ya que es un problema latente teniendo en cuenta que afecta a todo el mundo sin discriminar raza o condición social. Recientemente, se han venido buscando soluciones para mitigar los problemas ambientales, en especial el reuso de materiales con el fin de convertirlos en productos benéficos y de esta forma disminuir los posibles conflictos con el medio ambiente.

Por otra parte, el aumento del parque automotor cada año es mayor y esto conlleva a que anualmente a nivel mundial 1 billón de neumáticos cumplan su ciclo de vida (WBCSD, 2010) generando un gran problema ambiental. Igualmente, en la ciudad de Bogotá según el decreto 442 de 2015 se genera el mismo problema en aproximadamente 3 millones de neumáticos, convirtiéndose así en residuos sólidos peligrosos.

Adicionalmente, la contaminación hídrica es otro de los problemas más comunes en el ambiente, por lo tanto, grandes esfuerzos e investigaciones se han centralizado en tratar este problema. Se debe tener presente que en Colombia se encuentra un gran número de fuentes de contaminación (industrias, hospitales, planteles educativos, entre otros) los cuales día a día están generando corrientes que contaminan el agua con sustancias químicas peligrosas.

Entre los diferentes contaminantes, se encuentran los colorantes; que son generados principalmente por industrias textiles, laboratorios clínicos y universidades (laboratorios de bacteriología, medicina, microbiología, entre otros). De manera precisa, los laboratorios de docencia e investigación en las universidades y especialmente en el área de microbiología, hacen uso frecuente de técnicas de tinción para la clasificación de microorganismos, entre estos procesos se encuentra la tinción de GRAM (cristal violeta, fucsina), que dentro de su composición se encuentran pigmentos en grandes

concentraciones los cuales actualmente se están vertiendo o en los mejores casos se está pagando a entidades externas para disponer como residuos peligrosos.

Con los dos problemas señalados anteriormente (generación de residuos por llantas y contaminaciones hídricas por colorantes), esta investigación propone el uso del caucho de llanta como materia prima para producir carbón activado (CA), material que ha evidenciado un buen comportamiento en procesos de adsorción de contaminantes en fuentes hídricas debido a sus propiedades texturales. Diferentes autores (Molino et al., 2018), (Murillo et al., 2006); (V. K. Gupta et al., 2011a) realizaron una comparación entre un carbón activado comercial y el de caucho de llanta (CA) para la adsorción de diversos colorantes, observando que el carbón preparado con caucho de llantas es efectivo y en especial se señala la buena relación costo beneficio.

En este trabajo, el CA preparado se usa como soporte de óxidos metálicos (Fe, Cu y/o Mn) para ser empleados como catalizadores, lo anterior está respaldado con la información reportada por los autores (Saleh et al., 2018), (V. K. Gupta et al., 2018), (Stüber et al., 2005) y (Silva et al., 2017), los cuales indican que los carbones activados son buenos soportes de diferentes fases activas y que además de cumplir esa función, en ocasiones aportan propiedades que favorecen los procesos de remoción y/u oxidación de los contaminantes presentes en efluentes.

En este trabajo se obtuvieron diferentes sólidos los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), propiedades texturales, infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y reducción a temperatura programada con  $H_2$  (TPR- $H_2$ ), donde se observó que el CA presentaba buenas propiedades texturales ( $217 m^2/g$ ) y en el caso de los catalizadores, se verificó que los metales están bien soportados sobre el CA, mediante XRD se rectificó que las fases predominantes son: CuO,  $Cu_2O$ , FeO,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_4$  y  $MnO_2$ , fases en las que se encuentra cada metal en el catalizador (CA-Cu, CA-Fe y CA-Mn respectivamente) y el análisis químico mediante EDX confirmó la presencia de los metales y la correcta síntesis de los catalizadores.

Finalmente, se evaluaron todos los sólidos en la remoción de colorantes de un agua real proveniente de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana

mediante el proceso de oxidación CWAO utilizando como técnicas de seguimiento espectrometría UV-Vis, COT y DQO, teniendo como resultado que el mejor catalizador es el conformado por CA-Cu5%, debido a que se obtuvo un porcentaje de remoción del 98% en tan solo 3 horas de reacción (usando espectrofotometría UV-Vis), una disminución del COT del 55% y del 33% en DQO a las 3 horas de reacción.

Este documento consta de 4 capítulos principales; en un primer capítulo se detalla el marco teórico o revisión bibliográfica del tema que se desarrolló en este trabajo de maestría, un capítulo 2 donde se muestra la metodología que se utilizó para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los diferentes sólidos; los resultados y el análisis de las caracterizaciones de los catalizadores se describe en el capítulo 3 y por último en el capítulo 4 se hace un análisis a fondo de la evaluación catalítica y una correlación entre las técnicas de caracterización y los resultados obtenidos en las reacciones del proceso CWAO para la remoción de colorantes.

# Objetivos

## Objetivo General

Sintetizar y evaluar catalizadores de Mn, Cu y/o Fe, utilizando como soporte un carbón activado obtenido a partir de neumáticos, para la degradación de contaminantes remanentes presentes en aguas reales provenientes de un laboratorio de microbiología.

## Objetivos específicos

- Determinar las mejores relaciones molares de las diferentes fases activas (Mn, Cu y/o Fe) soportadas en carbón activado para la degradación de colorantes.
- Determinar la probable existencia de efectos cooperativos de las fases activas frente a la reacción de oxidación CWAO.
- Evaluar diferentes modificaciones del método de impregnación húmeda de las fases activas en el soporte.
- Estudiar las características fisicoquímicas de los diferentes catalizadores sintetizados mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización.
- Evaluar la actividad de degradación de colorantes con catalizadores soportados, mediante el proceso CWAO.
- Evaluar las mejores condiciones de operación en un reactor tipo batch y establecer un modelo de ecuación de velocidad del proceso de degradación de colorantes.

# 1. Marco teórico

## 1.1 Contaminación

La contaminación se entiende como todo agente o factor que entra en un ambiente natural y que causa modificaciones o afectaciones negativas en el mismo. Aunque es una definición muy general, algunos autores resaltan diferentes características, por ejemplo (Sánchez, 2010) señala que la contaminación es una “introducción en el medio ambiente de cualquier forma de materia o energía que pueda afectar negativamente al hombre o a otros organismos”, por otro lado para (Fraume Restrepo, 2006) la contaminación también es la intrusión al medio ambiente de sustancias nocivas o no nocivas, que pueden ser de naturaleza física, química o biológica y que por lo tanto van a perturbar de manera considerable el estado natural ya sea del suelo, aire, agua o el paisaje en general.

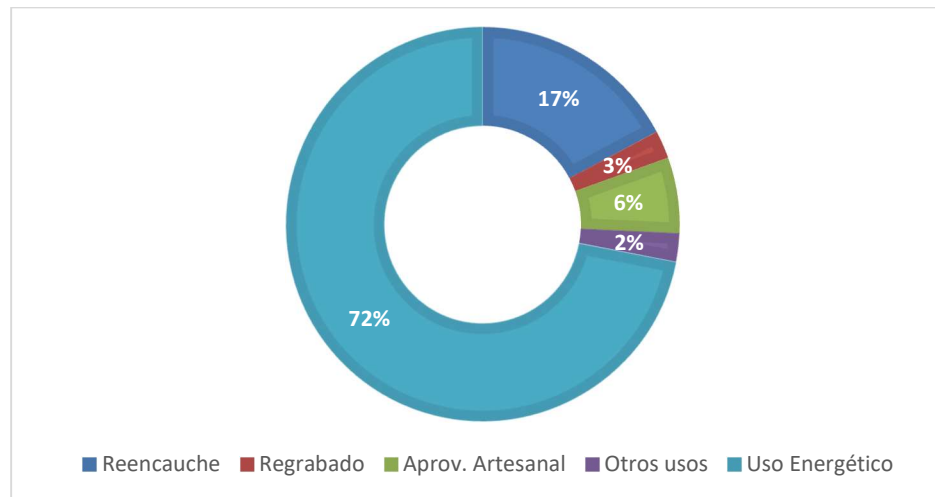
Teniendo en cuenta el significado de contaminación se puede asociar este problema en gran parte al continuo crecimiento de la industria y la población mundial, por esta razón en el año 1972 se estipulo en la Declaración de Estocolmo que los países debían iniciar con la formación de instituciones gubernamentales para el establecimiento de normas para el control ambiental (ONU, 1972); debido a esta directriz mundial, Colombia en el año 1974 publicó un Decreto Ley 2811 en donde se crea el “Código Nacional de RNR y no renovables y de protección al medio ambiente” y posteriormente en el año 1993 mediante la ley 99 se crea el “Ministerio de Medio Ambiente y el Sistema Nacional Ambiental” (UPME, 2016); sin embargo, estas medidas gubernamentales no han evitado que el problema continúe creciendo y por eso es necesario que se empiece a ver la contaminación de una manera más sectorizada, es decir, teniendo en cuenta el origen del contaminante o del ambiente que está siendo perjudicado. Por esta razón se clasifica la contaminación por las fuentes de origen que puede ser de tipo: químico, físico y biológico y por el medio afectado en donde se encuentra la contaminación atmosférica, contaminación acuática, la contaminación del suelo o la contaminación del organismo. (Fraume Restrepo, 2006).

## 1.2 Contaminación del suelo

La contaminación de este recurso natural puede darse por varios medios, uno de ellos por absorción de aguas contaminadas que pueden provenir de la agricultura, aguas domésticas, entre otras. Por otro lado, otra forma de contaminación del suelo es por residuos sólidos, los cuales generan lixiviados que afectan el suelo y posteriormente llegan a aguas subterráneas; estos residuos sólidos también tienen un efecto de contaminación visual o como dice (Fraume Restrepo, 2006) “afectación al paisaje”, convirtiéndose en focos de vectores y generándose también un problema de salubridad y afectación a la sociedad.

Un ejemplo claro de este tipo de contaminación es la cantidad de neumáticos que se generan anualmente en el mundo; se estima que 1 billón de neumáticos al año cumple su ciclo de vida (Meza, 2018; WBCSD, 2010) los cuales en su mayoría no son dispuestos correctamente. Así mismo en Colombia, solo en un año se estima que se venden alrededor de 6,7 millones de llantas (Revista Semana, 2020) y por lo tanto se puede asumir que casi esa misma cantidad fue generada como residuo, independientemente del uso posterior. Adicionalmente, según el decreto 442 de 2015 expedido por la Alcaldía de Bogotá, en la ciudad se están generando más de 3 millones de neumáticos y por lo tanto se convierten en potenciales fuentes de contaminación, debido a la mala disposición que se hacen de estos, (generalmente lugares públicos, quemas, entre otros), aumentando así los focos de infección debido a que por su forma favorece la acumulación de aguas estancadas ayudando a la proliferación de vectores infecciosos. En vista de los problemas que se generaban por este tipo de residuo, en el año 2011 se realizó un estudio sobre el aprovechamiento que se le daba a las llantas (Figura 1-1); teniendo en cuenta el uso energético que se le da a los neumáticos en el año 2016 la Alcaldía de Bogotá quiso darle un vuelco al problema al aliarse con la empresa cementera ARGOS con el fin de que se procesaran 2,5 millones de llantas al año como combustible para los hornos cementeros de la empresa. A pesar de que en la ciudad de Bogotá se le da una solución, esta no es la mejor, teniendo en cuenta que, al usar este tipo de materiales como una fuente de energía, se están generando grandes cantidades de contaminantes altamente peligrosos en el aire entre estos el óxido de azufre (compuesto contenido en las llantas de caucho).



**Figura 1-1:** Aprovechamiento de neumáticos.

Fuente: Propia, datos tomados de (Ocade Ltda-Colombia et al., 2011)

Por estas razones se busca una nueva alternativa para solucionar este tipo de problemática ambiental, una de las opciones que más se ha investigado y desarrollado es el aprovechamiento de este residuo sólido como materia prima para la obtención de carbón activado

### 1.3 Contaminación del agua

Por definición la contaminación del agua es toda alteración o modificación que ha sufrido el agua, afectando su calidad y/o composición natural por diferentes factores físicos, químicos, biológicos o microbiológicos (Fraume Restrepo, 2006). La contaminación de cuerpos de agua es una problemática que día a día ha ido creciendo a pesar de los desarrollos tecnológicos para su recuperación. Según un informe de la Naciones Unidas del Agua aproximadamente el 80% de las aguas residuales a nivel mundial no se están tratando (UN WATER, 2016) y esto conlleva una dificultad al momento de usar o reusar este recurso, ya que día a día se utilizan cada vez más aguas superficiales y no tratadas en sus diversas actividades (domestica, industrial, agrícola y recreativa) agotando aún más este recurso. Actualmente se tiene acceso a menos del 1% de agua dulce, por lo tanto, si no se genera un cambio respecto a esta situación, se estima que en el 2050 la necesidad de agua dulce aumente en un tercio a la demanda actual (Melissa Denchak, 2018). Entre los tipos de contaminantes que se encuentran en mayor proporción en las corrientes hídricas están los residuos biológicos, químicos y radiactivos, dentro de los químicos se

encuentran los colorantes que son utilizados en altas cantidades tanto a nivel industrial como académico (Hussain & Wahab, 2018).

Colombia es considerada a nivel mundial como uno de los países más ricos en cuanto a recursos hídricos, sin embargo, una gran cantidad de actividades industriales y académicas contribuyen a la contaminación de los efluentes con colorantes; que no solo aportan color al agua obstruyendo así el paso de luz y por lo tanto impidiendo el proceso fotosintético de plantas acuáticas, sino que también aumentan considerablemente la carga química contaminante y todo esto sucede a pesar de que exista una regulación a nivel local contenida en la **resolución 631 de 2015** la cual indica los parámetros que deben ser medidos a los vertimientos que van hacia los alcantarillados o cualquier cuerpo de agua y también establece los valores permisibles de cada uno de los parámetros, otras regulaciones locales y aún vigentes se encuentran en el Tabla 1-1.

**Tabla 1-1:** Normativa vigente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, n.d.).

Normativa	Descripción
Decreto 2811 de 1974	Decreto donde se crea el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente, con el fin de preservar y darle un buen manejo a los recursos naturales. Aquí se disponen las condiciones y sanciones por explotación, uso y concesiones para el agua.
Decreto 1900 de 2006	Esta reglamentación se realizó con el fin de que las empresas o instituciones que realizan proyectos donde se haga uso del agua se comprometan a invertir el 1% de la inversión total del proyecto, para la preservación, recuperación o mejoramiento de las cuencas que han sido afectadas.
Decreto 3930 de 2010	El ministerio en este decreto relaciona cuales son los usos que se le dan a los recursos hídricos, además del ordenamiento del recurso. Va dirigido a todas las entidades que generan vertimientos ya sea a los cuerpos de agua, alcantarillado o suelo.
Ley 373 de 1997	Ley en la cual se establece y se dan directrices para el programa para el uso eficiente y ahorro del agua, con el fin de que las autoridades competentes (CAR) autoricen e informen sobre los usos que se le están dando a los recursos naturales.

El sector académico es uno de los que más contribuye a esta situación al existir un gran número de instituciones educativas como colegios y universidades, en las cuales dentro

de sus actividades prácticas de laboratorios de docencia e investigación, se están generando continuamente en cantidades moderadas residuos líquidos con colorantes a los cuales en su mayoría no se les suele dar un buen manejo o disposición y van a parar al alcantarillado doméstico público o a contenedores de residuos peligrosos. Para el caso puntual de los laboratorios de microbiología se ha identificado que la mayoría de soluciones de colorantes de desecho provienen del lavado de las tinciones de Gram (que está compuesto por cristal violeta y fucsina), para la identificación de bacterias y al ser estos colorantes moléculas tan complejas no pueden ser eliminadas del agua mediante los tratamientos convencionales, por eso es necesario aplicar procesos alternativos tales como la adsorción como tratamiento primario y de oxidación como tratamiento terciario, con el fin de convertir estas moléculas a compuestos que no tengan capacidad contaminante o que aun teniéndola puedan ser eliminados mediante otras técnicas de purificación de agua posteriores.

## 1.4 Colorantes

Son compuestos orgánicos que hasta mediados del siglo pasado eran obtenidos de las plantas, animales o minerales y pueden ser de origen natural o sintético, estos son usados para darle color a diferentes insumos tales como textiles, papel, plástico o cuero, siendo una de sus principales características la fijación del color en las fibras de los diferentes materiales (Chatwal, 2009). Debido a la gran importancia que tienen en la industria, principalmente en la textil, se estimó que a nivel mundial el mercado de los tintes y colorantes crecería a 9,9 millones de toneladas en el año 2017 (Gürses et al., 2016).

Los colorantes son sustancias con estructuras complejas, por lo tanto, la clasificación está establecida por su grupo cromóforo que debe estar conformado por un grupo funcional covalentemente insaturado, por ejemplo  $-C = C -$ ,  $-N = N -$  (Gürses et al., 2016), el cual es el encargado de la absorción en las regiones UV y visible; en la Tabla 1-2 se evidencia las familias más representativas. Estos compuestos también son utilizados para la preparación de diferentes soluciones que se necesitan en los laboratorios de microbiología, con el fin de hacer coloraciones e identificación de microorganismos, una de las coloraciones más usadas es la Tinción de Gram la cual está compuesta por dos colorantes, cristal violeta (CV) y fucsina (FB) que pertenecen a la familia del trifenilmetano y a los colorantes catiónicos los cuales se consideran más peligrosos debido a su afinidad con las

cargas negativas que se encuentran en las superficies celulares y permite que estos se concentren en el citoplasma (Oseroff et al., 1986; Sun et al., 2017); al ser sustancias tóxicas, carcinogénicas, mutagénicas y genotóxicas (Sabnis, 2010), se han considerado en investigaciones para transformar estos compuestos en sustancias más amigables con el medio ambiente.

**Tabla 1-2:** Clasificación por grupo cromóforo (Chatwal, 2009; Gürses et al., 2016)

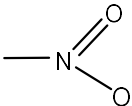
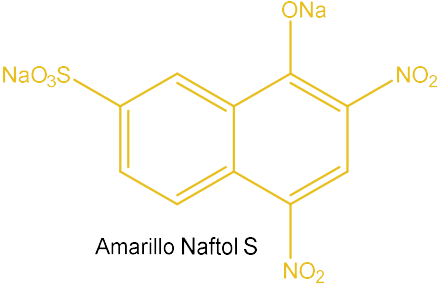
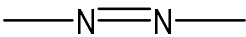
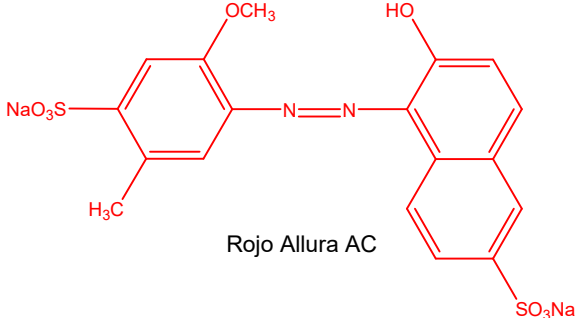
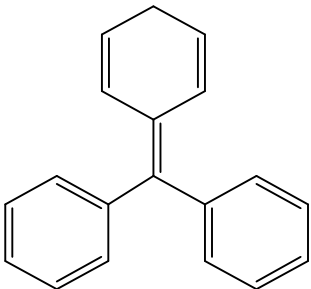
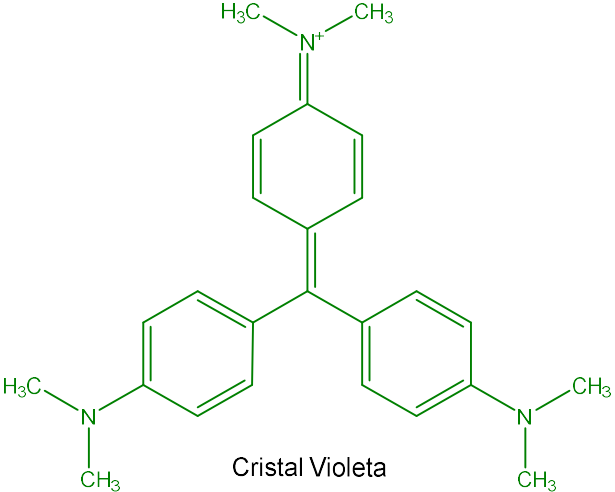
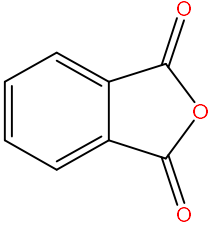
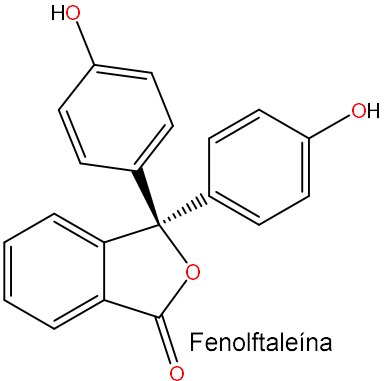
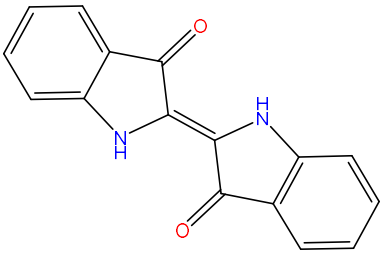
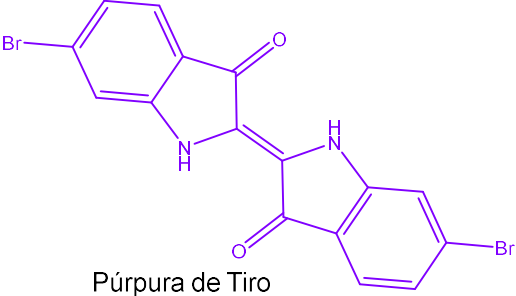
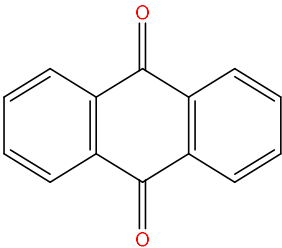
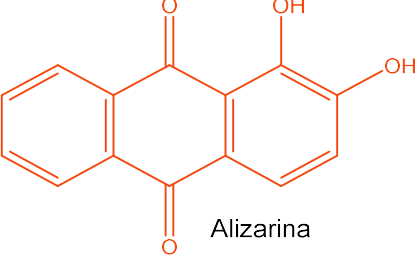
Grupo	Estructura	Ejemplo
<b>Nitro</b>		 <p>Amarillo Naftol S</p>
<b>Azo</b>		 <p>Rojo Allura AC</p>
<b>Trifenil- metano</b>		 <p>Cristal Violeta</p>

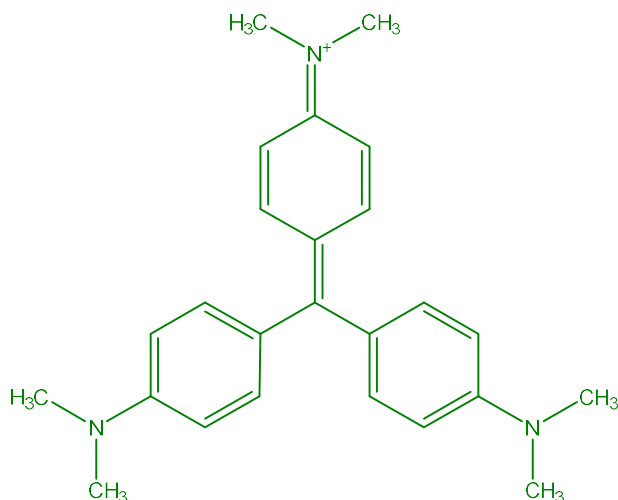
Tabla 1-2: (Continuación)

Grupo	Estructura	Ejemplo
Ftálico		 <p>Fenolftaleína</p>
Índigo		 <p>Púrpura de Tiro</p>
Antraquinona		 <p>Alizarina</p>

### 1.4.1 Cristal Violeta (CV)

Es un colorante catiónico básico también nombrado como hexametil pararosanilina o su nombre común violeta de genciana, pertenece a la familia del trifenilmetano, su apariencia física es un polvo verde oscuro pero que en solución acuosa es de color violeta (Figura 1-2), algunas de sus características principales están relacionados en la Tabla 1-3.

El CV es uno de los colorantes más usados a nivel mundial, una de las principales aplicaciones es la coloración de diferentes tipos de telas, tratamientos veterinarios, aplicaciones dermatológicas, histología para identificación de microorganismos tal como la técnica de tinción de Gram, entre otros y esto se debe a su estabilidad y adherencia. (Cao et al., 2019; Chatwal, 2009; Ghosh et al., 2021; Yakout et al., 2019).

**Figura 1-2:** Cristal violeta estructura y apariencia

Fuente: Propia

**Tabla 1-3:** Características principales del CV

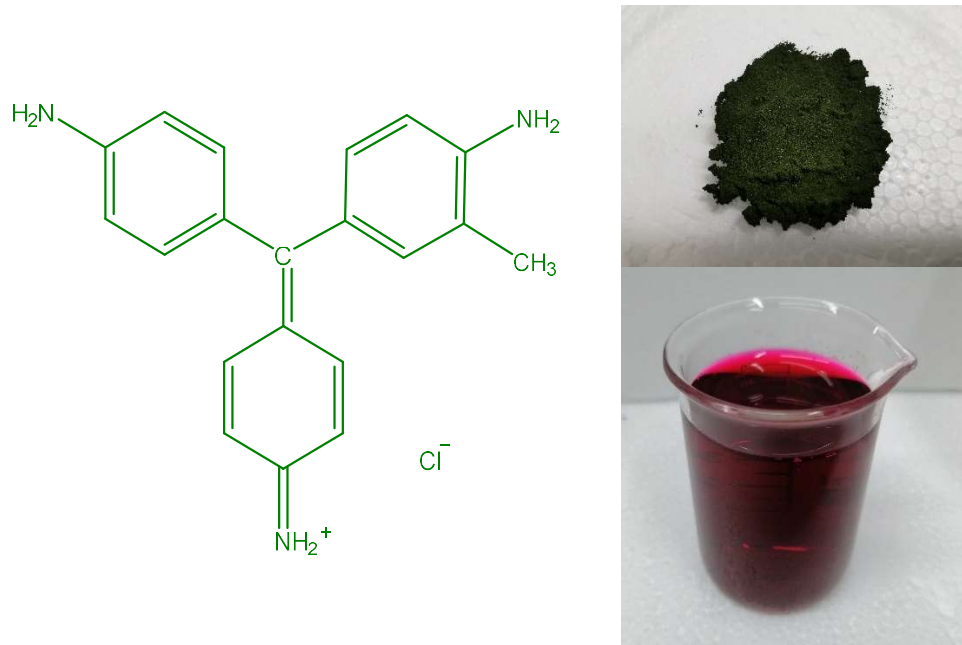
Formula molecular	Peso molecular	Solubilidad	Punto de fusión	Absorción $\lambda$	Color en solución por pH
C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>	407,98 g/mol	Agua, etanol, acetona	205-215°C	590 nm	Amarillo (pH 0) a azul violáceo (pH 2)

Este colorante al tener en su estructura 3 aromáticos que le dan una alta estabilidad, hace que se convierta en un compuesto altamente tóxico, carcinogénico, genotóxico, mutagénico y de una biodegradabilidad demasiado baja (Cao et al., 2019; Sabnis, 2010), por lo tanto, es considerado altamente contaminante. Debido a las formas de uso de este colorante, generalmente es liberado al medio ambiente a través de los efluentes provenientes de las diferentes industrias, generando así una grave afectación al ecosistema por ser una sustancia altamente tóxica con un DL50 para rata de 420 mg/kg y por lo tanto aún más para los organismos presentes en el agua, además de esto sus efectos son muy duraderos teniendo en cuenta que solo tiene un 3,6% de biodegradabilidad (Merck KGaA, 2017).

### 1.4.2 Fucsina básica (FB)

Es un colorante catiónico sintético también nombrado como clorhidrato de rosanilina o su nombre común violeta básica 14, pertenece a la familia del trifenilmetano, su apariencia física es un polvo verde oscuro pero que en solución acuosa es de color fucsia (Figura 1-3), algunas de sus características principales están relacionados en la Tabla 1-4.

**Figura 1-3:** Fucsina básica estructura y apariencia



Fuente: Propia

**Tabla 1-4:** Características principales de la FB

Formula molecular	Peso molecular	Solubilidad	Punto de fusión	Absorción $\lambda$	Color en solución
C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub>	337,9 g/mol	Agua, etanol	200°C	543 nm	Fucsia

La FB es uno de los colorantes más usados en histología y bacteriología para identificación de microorganismos, así como lo es la tinción de Gram, detección de cáncer, tinción de tejidos biológicos, entre otros, sin embargo, otras de sus principales aplicaciones es la coloración de diferentes textiles y cueros, además de la producción de tintas (Sabnis, 2010; Sreekumar et al., 2011; L. Wang et al., 2021a).

Este colorante es una mezcla de rosanilina, magenta II y pararosanilina, por lo tanto, al ser un colorante tan complejo y con gran cantidad de moléculas orgánicas y cíclicas lo convierte en una sustancia química tóxica, carcinogénica, genotóxica, mutagénica y de baja biodegradabilidad, características que hacen clasificarlo como un contaminante. Este colorante al ser usado en su mayoría de veces en soluciones, si no se lo dispone de la manera correcta se libera al medio ambiente por medio de efluentes, contaminando el agua y claramente afectando el ecosistema, a pesar de no tener un dato exacto sobre la dosis letal, ensayos han arrojado que genera tumores en ratas, lo cual quiere decir que los demás organismos también se afectarían (Merck KGaA, 2019; L. Wang et al., 2021a)

Por todos los problemas que los colorantes generan al medio ambiente, constantemente se está en la búsqueda de técnicas que puedan eliminar este tipo de compuestos, principalmente en las corrientes de agua mediante métodos convencionales como tratamientos avanzados de oxidación.

### **1.4.3 Tinción de Gram (TG)**

La tinción de Gram es una tinción del tipo diferencial, esto quiere decir que tiñe de diferente color dependiendo del tipo de célula que se esté identificando; esta tinción se caracteriza por identificar la morfología de las bacterias y la clasificación en grampositivas y gramnegativas, las primeras se tiñen de color morado y las segundas de color rosado. Este proceso de tinción es el más utilizado en microbiología y se considera que es la primera de las tinciones que se debe realizar al momento hacer una separación de bacterias. La tinción de Gram está conformada por cristal violeta, alcohol-acetona, lugol y en algunos casos safranina o fucsina, para efectos de este trabajo y teniendo en cuenta la procedencia del agua con colorantes de tinción de Gram se conoce que el cuarto componente es fucsina (Madigan et al., 2015).

Este procedimiento al ser uno de los más utilizados para la identificación de microorganismos, es también el principal en los análisis de laboratorio y por lo tanto es primordial su aprendizaje en las diferentes áreas de la salud, por esta razón los laboratorios académicos de microbiología tienen una práctica dedicada a este protocolo de tinción y se aproxima que semanalmente se están generando 10 L de agua contaminada con tinción de Gram.



## 1.5 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento del agua es uno de los procesos más importante en la actualidad, porque se está en una búsqueda constante de mejorar la calidad de agua potable, en reutilizar el agua que ya fue usada en algún proceso y en disminuir o eliminar por completo los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos presentes en los efluentes de agua antes de que lleguen a corrientes naturales. El proceso de limpieza de agua, para la eliminación de las diferentes sustancias que la contaminan, se debe realizar en 3 diferentes etapas las cuales reúne diferentes operaciones unitarias ya sean de naturaleza física, química o biológica (Fraume Restrepo, 2006; Noyola et al., 2013). Cada etapa o tratamiento se caracteriza por el tipo de procedimientos que se realizan y se relacionan a continuación:

- **Tratamiento primario:** En esta etapa se realizan tratamientos fisicoquímicos, donde lo que se busca es separar del agua residual todos aquellos contaminantes que se encuentran en mayor proporción, como sólidos suspendidos, metales, material orgánico e inorgánico no biodegradable o insoluble, entre otros; algunas de las técnicas en esta etapa son: filtración, sedimentación, flotación, floculación, coagulación, adsorción.
- **Tratamiento secundario:** Se llevan a cabo técnicas biológicas en donde se busca la degradación de materia orgánica que es usada como nutriente para los microorganismos en los procesos aerobios o anaerobios, los cuales pueden darse mediante lodos activos, reactores de lecho de lodos (USAB), entre otros. Una de las diferencias más significativas entre los aerobios y los anaerobios, es que los primeros requieren un flujo constante de aire para que ocurra una agitación constante y haya oxígeno suficiente para que suceda el proceso de degradación, lo cual genera un costo mayor, y los segundos no necesitan suministro de energía y si generan gas que puede usarse como fuente de energía y/o calor, sin embargo, el sistema anaerobio al ser más económico no es el más usado, ya que la materia orgánica disuelta es reducida en solo el 65% (Noyola et al., 2013; Vidal et al., 2005).
- **Tratamiento terciario o avanzado:** Es la última etapa para el tratamiento completo de las aguas residuales, donde se realiza una desinfección del agua para enviarla a cuerpos de agua naturales. Este tratamiento es el más costoso de los tres porque se usan procesos de mayor tecnología, bien sea en equipos o en los insumos que

se requieren para realizarlo, además que aquí es donde se eliminan las sustancias recalcitrantes y compuestos orgánicos, que son producidos por diferentes industrias y de naturaleza altamente tóxica y que no son posibles retirar mediante los procesos convencionales. En la Tabla 1-5 se nombran algunas de las diferentes tecnologías usadas para esta etapa.

**Tabla 1-5:** Tecnologías para tratamientos terciarios. (Bes Monge et al., 2016; Noyola et al., 2013; Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006; Vidal et al., 2005)

Tecnologías	Características
Membranas	Barreras físicas con altas presiones, como el caso de osmosis inversa, ultrafiltración, etc. o por diferencias de potencial como la electrodiálisis. Altos costos iniciales, afinidad de las membranas con el contaminante. Trabaja en diferentes concentraciones, alto ensuciamiento de membranas.
Ozonización	Es usado en varias etapas y para desinfección, oxidación de recalcitrantes, eliminación color, potabilización y depuración de agua. Es de alto costo, por la producción de altas dosis de ozono, constante inyección y para evitar su descomposición por las altas temperaturas.
Oxidación electroquímica	Descomposición de compuestos orgánicos mediante un ánodo de una celda electrolítica. Fácil puesta en marcha y paradas del sistema. Bajo costo, pero si en la degradación se generan ácidos carboxílicos se forman complejos y no permite oxidar más.
Irradiaciones gamma	Tratamiento de aguas industriales y lodos de depuradoras. Al ser de onda corta permite una mejor penetración en las moléculas, una mayor precisión y una radiación uniforme. Altos costos de implementación, además de fuentes radiactivas.
Radiólisis	Ideal para tratar COV's y BPC's y se atacan por $\cdot\text{OH}$ . Consumo de energía alto para mantener alta radiación. La radiación se da solo cuando sea necesario. No es muy eficiente en altas concentraciones de contaminantes.
Oxidación térmica	Tecnología conocida basada en incineración. Está limitada por la cantidad de agua a tratar por costos de operación. Es poco común el uso de esta técnica.
Adsorción	El adsorbente más común es el carbón activado. Eliminación de compuestos orgánicos por retención de moléculas. Ideal para refinación del tratamiento de agua, pero una desventaja es que los contaminantes son trasladados de fase.

**Tabla 1-5:** Continuación.

Tecnologías	Características
Oxidación húmeda (WAO)	Proceso de oxidación por oxígeno disuelto del aire o corrientes que lo contengan. Generación de radical hidroxilo para oxidación de compuestos. Producción de ácidos carboxílicos como productos finales. Se da entre 150-300°C a presión entre 20 y 200 bar.
Oxidación húmeda catalítica (CWAO)	Se usan catalizadores para porcentajes altos de mineralización. Es efectivo para compuestos orgánicos e inorgánicos. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos soportados. Económicamente no es viable con cargas pequeñas de contaminantes.
Oxidación húmeda supercrítica (SWAO)	Temperaturas y presiones de operación muy elevadas y tiempos de residencia muy cortos. Efluentes con un mayor número de contaminantes. El equipo presenta erosión por las sales insolubles.
Fenton y foto-fenton	Como catalizador se usan sales de Fe y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , siendo de carácter homogéneo con una alta influencia del pH y generación de lodos. Ampliamente aplicado en las diferentes industrias.
Fotocatálisis	Uso radiación visible o UV y puede ser homogéneo o heterogéneo. Búsqueda de soportes para catalizadores heterogéneos. Influenciados por pH, cantidad de oxígeno e intensidad de la luz.

A pesar de que existen todas estas tecnologías, no todas son muy utilizadas en las plantas de tratamiento de agua; dentro de las tecnologías más representativas esta la ozonización que esta implementada en la industria alimentaria, farmacéutica y electrónica donde el objetivo es oxidar contaminantes recalcitrantes (Bes Monge et al., 2016), el uso de membranas en osmosis inversa para la producción de agua ultrapura en un 50% y desalinización de agua en un 40% (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006) y la adsorción combinada con los procesos avanzados de oxidación.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) se basan en la producción de radicales hidroxilo con el fin de oxidar todo material orgánico presente en un efluente; algunos de estos procesos van acompañados por aire, peróxido de hidrógeno, luz visible o radiación UV. Dentro de los PAO's más conocidos y usados es la fotocatalisis, que se basa en el uso de fotocatalizadores en presencia de oxígeno, estos fotocatalizadores deben ser resistentes a la luz o radiación UV y sintetizados con semiconductores inorgánicos, el más popular es el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Coha et al., 2021), dentro de los compuestos orgánicos que más se remueven u oxidan con este proceso son hidrocarburos aromáticos, colorantes (Celis-Salazar et al., 2015; Rache et al., 2014), productos farmacéuticos, entre otros (B.

Liu et al., 2016; Mahlambi et al., 2015; Nawaz et al., 2020; Ramírez et al., 2018; Ramírez-Franco et al., 2019). Sin embargo, el proceso en el que se enfocara este trabajo de grado es en el proceso CWAO.

## 1.6 Oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO)

La CWAO es uno de los procesos más eficientes para la mineralización completa u oxidación de contaminantes orgánicos y algunos inorgánicos tales como amoníaco en fase líquida, obteniendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O o intermediarios que lo ideal es que sean biodegradables, usando como oxidantes aire u oxígeno; a pesar de ser muy similar al proceso de oxidación húmeda con aire (WAO), el CWAO al trabajar con catalizadores, hace que las presiones y temperaturas de operación sean menores, sus tiempos de residencia sean entre 30 y 90 minutos y es el ideal para tratar efluentes con una carga de contaminación alta que contenga un DQO de 10000 mg/L (Levec & Pintar, 2007; Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006). Dentro de los catalizadores representativos de esta tecnología, están los óxidos metálicos o metales soportados como Cu, Mn, Zn, Co, Bi y Fe, este último se debe al gran desarrollo que ha tenido por el método Fenton; en la Tabla 1-6 se evidencian los avances que algunos autores han plasmado en cuanto a la eliminación de distintos contaminantes como los colorantes con el uso de diferentes soportes y fases activas.

**Tabla 1-6:** Estudios de degradación de contaminantes por CWAO.

<b>Autores</b>	<b>Soporte</b>	<b>Metal</b>	<b>Función</b>
(Ovejero et al., 2013)	Hidrotalcita	Níquel y hierro	Degradación de un colorante no azoico (basic yellow 11) por CWAO con una conversión hasta del 63% medido por COT.
(Vallet et al., 2012)	Hidrotalcita	Níquel	Tratamiento a colorantes no azoicos con un catalizador de Ni soportado en una hidrotalcita por CWAO, con conversiones de hasta el 85% por COT.
(Santos et al., 2005)	--	Cobre	Estudio de la lixiviación del cobre en una reacción CWAO para oxidación de fenol con un catalizador comercial de Cu.

**Tabla 1-6:** Continuación.

(Stüber et al., 2005)	Carbón activado	Metales nobles, CuO y óxidos mixtos	Revisión del uso del carbón activado como soporte de fases activas para la conformación de catalizadores necesarios en el proceso de CWAO para la industria petrolera, oxidación en síntesis química, entre otros.
(Milone et al., 2006)	CeO <sub>2</sub>	Platino y Oro	Evaluación de la oxidación del ácido p-cumárico con un catalizador Pt/CeO <sub>2</sub> , el cual obtuvo una reducción del COT del 80%.
(Ovejero et al., 2012)	Oxido mixto Mg-Al	Níquel	Determinación del efecto catalítico para degradación de azul de metileno por CWAO con un catalizador de níquel soportado en un oxido mixto de Mg-Al. Conversión de hasta el 88,6% por COT.
(P. Wang et al., 2020a)	MoO <sub>3</sub>	Paladio y oro	Oxidación catalítica por aire húmedo en condiciones ambientales de los colorantes, safranina y azul de metileno con catalizadores bimetalicos de Au-Pd.
(W.-M. Liu et al., 2010)	Esfera carbón activo-cerámica	Rutenio	Tratamiento de un efluente de resina donde se midió la eliminación del fenol como indicador y fue del 82%.

Siendo el proceso CWAO tan versátil en cuanto a la diversidad de contaminantes que se pueden tratar, continuamente se han desarrollado mejoras en 2 características de esta metodología, la primera es en cuanto a los tipos de catalizadores porque en un principio los sólidos que se usaban eran metales nobles (Pt, Pd, Ru) pero estos son de muy alto costo y sufren de envenenamiento fácilmente por tal razón ahora se recomienda trabajar con metales de transición y sus óxidos como Ni, Mn, Cu, Fe, donde el Cu ha mostrado las actividades más altas (Yadav & Verma, 2018); la segunda mejora hace referencia a implementar el CWAO en condiciones atmosféricas, ya que a pesar de no tener presiones y temperaturas tan altas como el WAO, la temperatura está comprendida entre 120°C y 250°C y una presión de 15 a 50 bar, lo cual generaba que las fases activas de los catalizadores se empezaran a lixiviar (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006; P. Wang et al., 2020b).

Según (Penagos Vega & Barrera Castro, 2019) e investigaciones que se llevan a cabo actualmente dentro del grupo de investigación ITAM, al usar como fase activa el hierro en este tipo de reacciones, la degradación de fucsina y cristal violeta presentes en el agua es buena al obtener una remoción máxima del 95% y 76% respectivamente, sin embargo, el cobre y el manganeso también son dos metales que cumplen la función de generar radicales hidroxilo y almacenar oxígeno en su red cristalina, características de gran importancia en la degradación de colorantes debido a que la movilidad de oxígeno se ve favorecida incrementando el efecto oxidativo. (Riaño Hincapie, 2018).

### 1.6.1 Catalizadores para CWAO

Para los procesos catalíticos es necesario el uso de catalizadores que pueden ser en bloque o pueden estar compuestos por fase activa y un soporte. Diferentes investigadores han reportado el uso de óxidos metálicos y metales soportados como los catalizadores más típicos en el proceso CWAO, los metales que mejor efecto tienen son los nobles, sin embargo, son muy costosos y por esa razón también se han hecho estudios con cromo, manganeso, cobalto, cobre, entre otros que son metales más asequibles (Levec & Pintar, 2007; Rocha et al., 2020). En la Tabla 1-7 se muestra las investigaciones y los tipos de catalizadores que han usado diferentes autores.

**Tabla 1-7:** Catalizadores para procesos CWAO.

<b>Autores</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Función</b>
(Erjavec et al., 2013)	Nanotubos de titanio	Oxidación de una solución sintetizada de bisfenol A (BPA).
(Santiago et al., 2005)	Carbón activado modificado químicamente	Oxidación de fenol, mediante el uso de diferentes carbones activados.
(Quesada-Peñate et al., 2012)	Carbón activado de residuos	Degradación de paracetamol usando carbón activado a partir de desechos de madera, cascara de coco y casuarina.
(Hua et al., 2013)	CuO + alúmina	Oxidación de colorantes azoicos, naranja de metilo, marrón y verde.
(Kumar & Verma, 2018)	Nanofibras de carbono + perlas de CA + cobre	Degradación de pesticidas diclorvos en fase acuosa.
(Kumari & Saroha, 2019)	Xerogel de carbono + hierro	Oxidación de soluciones acuosas con 2,4,6 – triclorofenol.

**Tabla 1-7:** Continuación.

<b>Autores</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Función</b>
(P. Gupta & Verma, 2021)	Nanofibras de carbón + perlas de CA + nanopartículas de Fe	Evaluación de la oxidación de glifosato en aguas residuales
(Zhao et al., 2022)	Carbón activado comercial	Oxidación de agua residual petroquímica con N-metilietanolamina
(Berkün Olgun et al., 2021)	Carbón activado, dopado con Fe y LaFeO <sub>3</sub>	Comparar entre oxidación fotocatalítica y CWAO de aguas farmacéuticas reales.
(Serra-Pérez et al., 2021)	Nanoesferas de carbono + Rutenio y Platino	Degradación de naproxeno en soluciones acuosas.
(P. Wang et al., 2020c)	Soporte preparado hidrotérmicamente + Au y Pd	Oxidación de colorantes orgánicos, verde brillante, safranina y azul de metileno.

Como se pudo identificar con la revisión bibliográfica hay una gran variedad en cuanto a los soportes, ya que pueden ser alúminas, nanotubos de carbono o titanio, óxidos mixtos, carbón activado entre otros. El carbón activado en los últimos años se ha convertido en un soporte de gran importancia, debido a las áreas superficiales amplias que tienen y su conformación estructural, además se ha visto la versatilidad de este sólido, ya que en algunos casos el carbón activado se ha usado como catalizador sin incorporación alguna, solo con modificaciones químicas (Santiago et al., 2005; Zhao et al., 2022); en cuanto al uso como soporte no se usa únicamente el de tipo comercial, sino los que se obtienen a partir de material de desecho como cáscara de frutos, madera, entre otros. (Quesada-Peñate et al., 2012), por esta razón y teniendo en cuenta que el carbón activado presenta buenas características como adsorbente o soporte, según los estudios que se relacionan en la Tabla 1-8, se considera que el uso del carbón activado obtenido a partir de caucho de llanta es un potencial soporte para los procesos CWAO.

**Tabla 1-8:** Estudios catalíticos usando carbón activado a partir de caucho de llanta.

<b>Autores</b>	<b>Investigación</b>
(Pijović et al., 2022)	Producción de carbón activado por carbonización del caucho de llanta para la eliminación de Rodamina B y estudio de la teoría funcional de la densidad (DFT)

**Tabla 1-8:** Continuación

Autores	Investigación
(V. K. Gupta et al., 2011b)	Caracterización de carbón activado obtenido a partir de caucho de llanta y comparación de rendimiento en la eliminación de azul ácido 113 con un carbón activado comercial.
(Conde-Rivera et al., 2021a)	Síntesis de carbón activado de caucho de llanta soportando TiO <sub>2</sub> , para la eliminación de ibuprofeno usando radiación ultravioleta.
(Mui et al., 2010)	Remoción de los colorantes ácido amarillo y ácido azul, con carbones activados a partir de neumáticos tratados con ácido sulfúrico.
(Karmacharya et al., 2016a)	Eliminación de arsénico (III y V) mediante el uso de carbón activado de caucho de llanta modificado con alúmina.
(Shahrokhi-Shahraki et al., 2021a)	Comparación entre carbón activado comercial y uno obtenido a partir de neumáticos en la eliminación de alta eficiencia de metales pesados en solución acuosa (plomo, cobre y zinc).
(Mashile et al., 2018)	Remoción de microcistina LR (es una toxina compuesta por heptapéptidos cíclicos) presente en aguas residuales y superficiales, con el uso de carbón activado obtenido por carbonización de neumáticos.

### 1.6.2 Síntesis de catalizadores impregnados

La conformación de los catalizadores es uno de los pasos más importantes ya que las propiedades texturales, morfológicas y catalíticas se van a ver afectadas, si la síntesis del catalizador no es elaborada correctamente. La síntesis de catalizadores impregnados es una de las técnicas más simples teniendo en cuenta que se lleva a cabo mediante el uso de operaciones unitarias sencillas, tales como mezclado, filtración, secado, calcinación y molienda o maceración.

Los catalizadores que se sintetizan mediante este proceso son sólidos que están conformados por las fases activas y el soporte, donde la primera es la que aporta la actividad al catalizador y el soporte le confiere propiedades de textura, resistencia mecánica y en algunos casos también actividad; para la impregnación de la fase activa es necesario el uso de precursores que suelen ser sales metálicas, comúnmente sales de nitrato. En la síntesis por impregnación es obligatorio tener el soporte en suspensión dentro del medio en el que se encuentra el precursor de la fase activa, con el fin de que el segundo



quede retenido en el primero y ocurra una difusión dentro de los espacios porosos del soporte.

Aquí se pueden presentar dos situaciones, en la primera puede ocurrir una impregnación capilar en la cual la presión de la solución del precursor fuerza al aire a salir de los poros para que el metal se pueda depositar y en la segunda la impregnación se da de manera difusional, en donde el solvente se pone en contacto con el soporte para que ocupe primero el espacio del poro y luego en la segunda etapa se sumerge el soporte en la solución precursora para que suceda el intercambio del solvente por el precursor en los poros (Ertl et al., 2008). A pesar de ser un método efectivo tiene algunas desventajas tales como, el tiempo de reposo para el contacto entre el soporte con la solución precursora y para el caso específico cuando el soporte es carbón activado, la separación del sobrenadante es algo compleja ya que este sólido al ser un polvo fino se encuentra disperso fácilmente en toda la solución y por esta razón se han buscado modificaciones al método con el fin de facilitar el proceso de impregnación.

### 1.6.3 Métodos de impregnación

- **Impregnación húmeda asistida con ultrasonido:** En esta modificación lo que se pretende es que el tiempo empleado en la etapa de contacto entre el precursor y el soporte disminuya y se mejore la dispersión de la fase activa. El ultrasonido en un líquido permite la generación del fenómeno de cavitación acústica la cual ayuda a la formación, crecimiento y colapso de burbujas de aire en el fluido, el uso del ultrasonido implica que dentro del sólido se genere una especie de microreactores en donde la temperatura y la presión aumentan en gran proporción logrando que las burbujas de aire colapsen, dejando así lugares en el sólido para que el metal que necesita soportarse se pose en estos sitios y de esa manera se vaya distribuyendo en la superficie del soporte (Chong et al., 2016; N. Zhang et al., 2018; Zhu et al., 2015).
- **Impregnación húmeda con evaporación:** Se llevan a cabo las mismas etapas de la impregnación húmeda incipiente, sin embargo, en este procedimiento no se retira el sobrenadante, sino que de una vez se pasa la mezcla del sólido con el precursor metálico a la fase de secado (Benhamed et al., 2016).

## 1.7 Remoción de colorantes

La remoción de colorantes es una de las investigaciones de mayor importancia en la actualidad debido a que este tipo de moléculas son de un gran carácter contaminante y altamente tóxico, afectando principalmente a las fuentes de agua, por esta razón varios investigadores han encontrado metodologías para lograr la eliminación o reducción de la toxicidad de los colorantes en los efluentes y aunque hay una gran variedad de estas sustancias químicas, el presente trabajo se enfoca en el cristal violeta y fucsina.

Una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de estos contaminantes es por medio de un material adsorbente tales como carbón activado, residuos vegetales pulverizados, minerales modificados, polímeros, entre otros; como se muestra en la Tabla 1-9, estos autores llegan a la conclusión que las diferentes matrices o adsorbentes son muy buenos para la remoción de estos colorantes al retenerlos en su superficie, teniendo en cuenta que llegan a altos porcentajes de remoción.

**Tabla 1-9:** Procesos de adsorción de CV y FB con diferentes materiales.

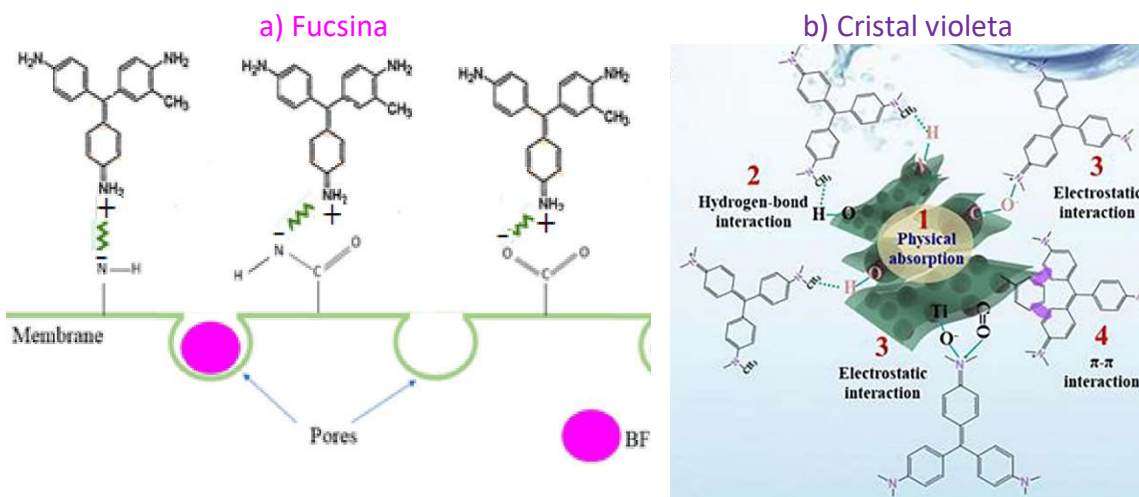
Autores	Investigación
(Takabi et al., 2021)	Adsorción de cristal violeta con un biosorbente de tallo de manzana, con las condiciones de temperatura de 35°C y pH 10, lograron un porcentaje de remoción del 96%.
(Sultana et al., 2022)	Adsorción de cristal violeta mediante el uso del polvo de cascara de coco, con una remoción del 82%.
(Vásquez Vargas, 2019)	Remoción de cristal violeta, fucsina y azul de metileno, con carbón activado encapsulado con alginato de sodio, obtuvo 81,8% de remoción.
(Abu Sharib et al., 2021)	Adsorción de cristal violeta con basalto modificado para obtención de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> como adsorbente.
(Samrot et al., 2021)	Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas, para la adsorción de cristal violeta.
(Bessashia et al., 2020)	Uso de la membrana de la cascara de huevo en polvo como biosorbente para eliminación de fucsina.

**Tabla 1-9:** Continuación.

Autores	Investigación
(X. Yang et al., 2015)	Eliminación de fucsina mediante aerogeles de poli(acrilamida / óxido de grafeno, con evaluación de modificaciones de pH, temperatura, dosis adsorbente, entre otros.
(Shao et al., 2021)	Eliminación eficiente de tintes orgánicos como fucsina por medio de un biocarbón preparado a base de cascara de nuez dopado con cobre.
(Hao et al., 2014)	Preparación de bentonita pilarizada para la adsorción de colorantes ácidos y básicos.

Los autores relacionados en la Tabla 1-9, señalan que el mecanismo de adsorción se da por la porosidad de los materiales y que el anclaje se da por los grupos nitrogenados o por los radicales metilo de las moléculas cristal violeta y fucsina, tal como se ve en la Figura 1-4.

**Figura 1-4:** Mecanismos de adsorción para fucsina y cristal violeta



Fuente: a) (el Haddad, 2016); b) (Z. Wu et al., 2021)

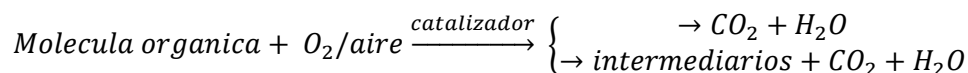
Sin embargo, se considera que para una eliminación efectiva de los contaminantes es necesario los procesos de oxidación con el fin de transformar estas sustancias en moléculas más simples y con menor grado de toxicidad, por esta razón en la Tabla 1-10 se relacionan los autores que han trabajado con estas moléculas problema y las cuales han sido eliminadas por medio de oxidación.

**Tabla 1-10:** Procesos de oxidación para CV y FB con diferentes materiales.

Autores	Investigación
(L. Wang et al., 2021b)	Oxidación electroquímica de fucsina, evaluación de parámetros cinéticos y propuesta de mecanismo de reacción.
(Molla et al., 2022)	Degradación sonocatalítica de los colorantes azul de metileno, naranja de metilo y cristal violeta, usando como catalizador Fe zero-valente en óxido de grafeno.
(Hasan et al., 2020)	Degradación fotocatalítica de cristal violeta con un catalizador híbrido un biopolímero con nanotubos de carbono.
(L. Huang et al., 2012)	Preparación de catalizadores conformados por carbón activado de <i>Zizania latifolia</i> y modificados con Fe y Mn para la remoción de fucsina.
(Rana et al., 2022)	Síntesis de nano cables de óxido de cerio aglomerados con un biopolímero (alginato de sodio) para la oxidación de cristal violeta.
(Y. Wang et al., 2018)	Oxidación de fucsina mediante un catalizador compuesto de perovskita soportado en un aerogel de carbón.
(Penagos Vega & Barrera Castro, 2019)	Remoción de fucsina por medio de catálisis húmeda oxidativa usando como catalizador hierro soportado en borra de café.
(Castro Carreño & Rojas Chitiva, 2018)	Oxidación del colorante cristal violeta usando como catalizador óxidos mixtos de Mn-Fe sintetizados por el método de autocombustión.

El proceso de oxidación general está dado por la Ecuación 1-1, en donde un compuesto orgánico de un alto peso molecular en solución se pone en contacto con un catalizador en presencia de aire para obtener una mineralización completa que es  $CO_2$  y  $H_2O$  o compuestos intermedios,  $CO_2$  y  $H_2O$ .

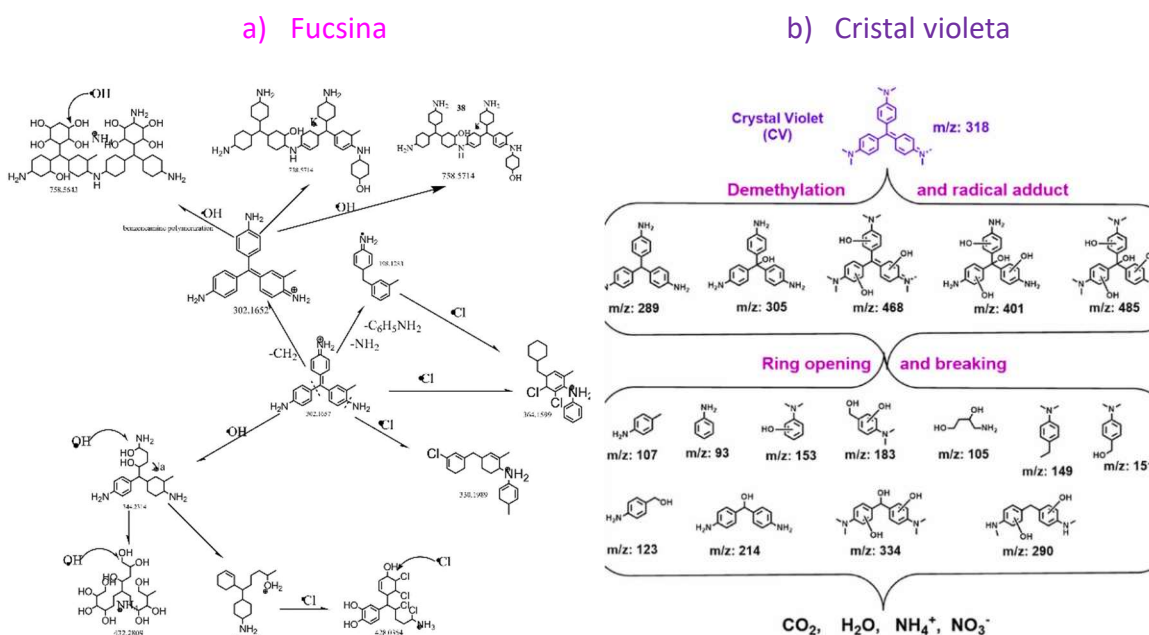
**Ecuación 1-1:** Oxidación catalítica general(Sushma et al., 2018a)



Al tener en los procesos de oxidación productos intermedios, los autores relacionados en la Tabla 1-10 han propuesto diferentes mecanismos de reacción para los colorantes de

interés cristal violeta y fucsina, sin embargo, coincide en que el principal precursor para que la degradación de las moléculas se lleve a cabo es la presencia de radicales hidroxilo reactivos ( $\cdot OH$ ) para que en el caso del cristal violeta inicie una posible desmetilación (Molla et al., 2022) y para la fucsina estos radicales hidroxilo llegan a la molécula para generar radicales orgánicos libres que a su vez ayudaran a la oxidación de las otras moléculas orgánicas que van quedando (L. Wang et al., 2021b), en la Figura 1-5 se evidencia el algunos mecanismos de reacción para las moléculas problema, elucidados por los autores ya mencionados.

**Figura 1-5:** Mecanismos de oxidación para fucsina y cristal violeta



Fuente: a) (L. Wang et al., 2021b); b) (Molla et al., 2022)

## 1.8 Cinética de remoción de colorantes

Se define como la ciencia que estudia las condiciones o factores que afectan la velocidad de reacción en un sistema químico que se está acercando a una condición de equilibrio y el mecanismo de reacción donde se detalla de manera rigurosa los pasos o etapas por las cuales debe pasar en una reacción para que de determinados reactivos y se llegue a unos productos en específico, todo este estudio se ve afectado por las condiciones de operación en la que ocurra la reacción química, tales como, concentraciones iniciales de los reactivos,

presión, temperatura, presencia de catalizadores y procesos micromoleculares como por ejemplo la difusión, entre otros (Gordon M., 1973; Smith, 1991)

### 1.8.1 Velocidad de reacción para remoción de colorantes

Es el cambio que ocurre de un reactivo o producto en el transcurso del tiempo; esta se puede determinar respecto al tiempo en el cual el reactivo tarda en consumirse o el tiempo en el cual el producto tarda en generarse. La velocidad no es una variable que se pueda medir directamente en una reacción, para esto es necesario interpretar los datos que se recolecten mediante la mediciones de variables físicas, tales como el color por lecturas de absorbancia en espectrofotometría o por la producción de un gas que se puede medir con la variación de presiones (Chang & Goldsby, 2017).

Esta magnitud es positiva, en el caso que la velocidad se vea desde la reducción o conversión del reactivo, es necesario un signo menos en la expresión de la velocidad, todas estas evaluaciones hacen referencia a la velocidad promedio en un tiempo determinado. La expresión matemática de la Ecuación 1-2 que define la velocidad de una reacción química, se puede contemplar para este trabajo teniendo en cuenta que la reacción se realiza a un volumen constante y lo que se está midiendo es el cambio de concentración de los colorantes de tinción de Gram a través del tiempo, sin embargo, es necesario abordar la ley de velocidad.

**Ecuación 1-2:** Expresión global de la velocidad de reacción (Fogler, 2008)

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Donde  $r_A$  representa a la velocidad de reacción del compuesto A,  $C_A$  es la concentración del compuesto A y  $dt$  es la variación del tiempo.

### 1.8.2 Ley de velocidad para remoción de colorantes

La ley de velocidad es básicamente una ecuación algebraica, la cual no depende del tipo de reactor que se esté usando para llevar a cabo la reacción química, pero sí de la concentración de los reactivos o de las especies que estén interactuando y de la temperatura por la constante que se puede evidenciar en la Ecuación 1-3; por lo tanto, es

válido decir que depende de las observaciones experimentales conllevando esto a una expresión netamente empírica.

**Ecuación 1-3:** Ley de velocidad(Fogler, 2008)

$$-r_A = kC_A^m$$

Donde  $r_A$  es la velocidad de reacción,  $k$  es la constante de velocidad de reacción que depende de la temperatura,  $C_A$  es la concentración de la especie A y  $m$  es el orden de reacción.

Para la obtención de la ecuación de ley de velocidad, es necesario hacer un análisis de los datos que se generaron experimentalmente y para esto (Fogler, 2008) propone 6 pasos para el análisis de los mismos:

1. Se debe proponer una ley de velocidad, teniendo en cuenta la naturaleza de la reacción que se esté analizando.
2. Identificar el tipo de reactor que se está usando para llevar a cabo la reacción junto con el tipo de balance molar.
  - Para un reactor tipo batch, el balance para un reactivo es  $-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$
  - Para un reactor PBR, el balance para el producto es  $-r_A' = \frac{F_P}{\Delta W} = \frac{C_P \vartheta_o}{\Delta W}$
3. Observar que la variable de medición coincida con la del balance molar con el fin de procesar los datos.
4. Encontrar que suposiciones se pueden hacer en la reacción, para simplificar el proceso de análisis, como por ejemplo suponer un reactivo en exceso, entre otros.
5. Determinar el orden de reacción, hallando la velocidad de reacción ( $-r_A$ ) por medio de la concentración  $C_A$ .
6. Verificar que el modelo de ley de velocidad es el indicado para la reacción en cuestión.

Teniendo en cuenta los pasos anteriores, la ecuación de ley de velocidad se puede obtener por diferentes métodos; algunos de ellos son: método diferencial, método integral, método de velocidades iniciales, método de vidas medias, entre otros. En la Tabla 1-11 se define cada uno de los métodos anteriormente nombrados y las ecuaciones a usar para el análisis.

**Tabla 1-11:** Métodos de análisis de para la ley de velocidad.

Método	Descripción	Ecuaciones
Diferencial	<p>Aquí se halla el orden de reacción graficando <math>\ln -\frac{dC_A}{dt}</math> vs <math>\ln C_A</math>, donde la pendiente será el orden de reacción <math>\alpha</math>. Para encontrar los valores de <math>\frac{dC_A}{dt}</math>, se puede usar los métodos gráfico o numérico que son manuales o polinomial por medio de un software . El análisis por este método aumenta la incertidumbre de los datos a comparación con otros. No es efectivo para reacciones inversas.</p>	$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha$ <p>Aplicando logaritmo natural a ambos lados.</p> $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A$ <p>Dónde:  <math>\alpha</math> es igual a la pendiente de la gráfica.</p> <p>Para hallar <math>k_A = \frac{-\frac{dC_A}{dt}}{C_A^\alpha}</math> se puede hacer en cualquier punto.</p>
Integral	<p>En este método ya se tiene las ecuaciones de ley de velocidad, por lo tanto, lo primero es suponer el orden de reacción, linealizar las ecuaciones para así evaluar cada una con los datos de concentración y tiempo obtenidos experimentalmente; para identificar si la elección del orden de reacción fue correcta, la gráfica de concentración vs tiempo debe ser una recta. Este método tiende a suavizar las incertidumbres de los datos.</p>	<p><b>Orden 0:</b></p> $\frac{dC_A}{dt} = -k \text{ integrando } C_A = C_{A0} - kt$ <p>Dónde:  La m de la grafica <math>C_A</math> vs t es <math>-k</math>.</p> <p><b>1° orden:</b></p> $-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \text{ integrando } \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$ <p>Dónde:  <math>k = a</math> la m de la grafica <math>\ln \frac{C_{A0}}{C_A}</math> vs t.</p> <p><b>2° orden:</b></p> $-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \text{ integrando } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$ <p>Dónde:  <math>k = a</math> la m de la grafica <math>\frac{1}{C_A}</math> vs t.</p>



**Tabla 1-11:** Continuación.

Método	Descripción	Ecuaciones
Velocidades iniciales	Para este método es necesario realizar varios experimentos, en donde a cada uno se le debe modificar el valor inicial de la variable de medida y posteriormente hallar la velocidad inicial gráficamente. Esta metodología es una de las más eficaces para las reacciones inversas.	$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = -r_{A0} = kC_{A0}^\alpha$ $\text{Ln}\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \text{Ln}k + \alpha \text{Ln}C_{A0}$ <p>Se hallan los valores de <math>-r_{A0}</math> mediante la gráfica <math>C_A</math> vs <math>t</math> y luego se gráfica <math>\text{Ln}(-r_{A0})</math> vs <math>\text{Ln}C_{A0}</math>, donde la pendiente es el orden de reacción.</p>
Vidas medias	Es el tiempo que tarda un reactivo en transformarse o eliminarse a la mitad de su concentración inicial. Generalmente para hallar la vida media lo más común es que las ecuaciones estén en función de la concentración y así poder calcular el orden de reacción y la velocidad de reacción específica. A pesar de tener el nombre de vida media, las ecuaciones también se pueden plantear en función de diferentes tiempos. Este método es el más usado a nivel de fármacos.	$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^\alpha$ <p>Integrando con <math>C_A = C_{A0}</math> y <math>t = 0</math>:</p> $t = \frac{1}{k(\alpha - 1)} \left( \frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right)$ <p>Reemplazando <math>t = t_{1/2}</math> y <math>C_A = 1/2C_{A0}</math>:</p> $t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)} \left( \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right)$ <p>Para cualquier <math>t_n</math>:</p> $t_{1/n} = \frac{n^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)} \left( \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right)$ <p>Para graficar, Ln a ambos lados:</p> $\text{Ln}t_{1/2} = \text{Ln} \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)} + (1-\alpha)\text{Ln}C_{A0}$ <p>Se grafica <math>\text{Ln}t_{1/2}</math> vs <math>\text{Ln}C_{A0}</math> y <math>m = 1-\alpha</math></p>

Para efectos del presente trabajo se emplea el método integral, por lo tanto, es necesario recordar las ecuaciones de los pseudo primer y segundo orden y así tratar los datos que se obtienen experimentalmente, cabe resaltar que estos ordenes de reacción son los más comunes en los procesos de eliminación de contaminantes recalcitrantes como lo son los colorantes. Las Ecuaciones 1-4 y 1-5 (Y. dong Huang, 2019; Mussa et al., 2017; Revellame

et al., 2020) son de ley de velocidad integradas para cada orden de reacción mencionado anteriormente.

**Ecuación 1-4:** Modelo cinético pseudo-primer orden

$$\ln(C_{A0} - C_A) = \ln C_A - kt$$

Donde se grafica  $\ln(C_{A0} - C_A)$  vs tiempo y la constante k es igual a la -m.

**Ecuación 1-5:** Modelo cinético pseudo-segundo orden

$$\frac{t}{C_A} = \frac{1}{kC_{A0}^2} + \frac{t}{C_{A0}}$$

Donde se grafica  $\frac{t}{C_A}$  vs tiempo y la constante k es igual a  $\frac{m^2}{b}$ .

Dado que el objetivo en el presente trabajo es que el contaminante (tinción de Gram) que se encuentra en un medio acuoso y en presencia de un catalizador y oxígeno, se degrade por oxidación completa obteniendo H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> como productos finales, se asume que el contaminante es la especie a la cual se le realiza todas las mediciones experimentales con el fin de lograr plantear una ley de velocidad acorde a la reacción que suceda.

## **2. Metodología y síntesis**

La ejecución de este trabajo de maestría se rige por 5 fases principales las cuales permiten dar solución a los objetivos planteados, y en las cuales se realizaron una serie de procedimientos que permiten observar no solo el desarrollo, sino el análisis para cada etapa, asegurando resultados precisos y confiables; dado que este trabajo está clasificado como una tesis de tipo experimental, se considera importante la reproducibilidad de los datos y realizar en ocasiones análisis de sensibilidad respecto a parámetros planteados.

Por otra parte, es pertinente señalar que previo al proceso de oxidación, los residuos de tinción de Gram provenientes de un laboratorio de microbiología han sido sometidos a un proceso de adsorción, utilizando el mismo carbón activado proveniente de residuos de llantas (trabajo de pregrado finalizado).

Una de las tareas más significativas para avanzar en cuanto al desarrollo de nuevos materiales para los procesos catalíticos es la síntesis de catalizadores, en donde se pueden encontrar catalizadores sólidos, estos se han resaltado por sus propiedades como mayor área superficial, mejora en la dispersión de metales, estabildades, facilidades de reúso, entre otros; para esta tesis se sintetiza un catalizador, donde el carbón activado actúa como soporte y los diferentes óxidos de los metales planteados en este trabajo hacen las veces de la fase activa, todo por el método de impregnación.

### **2.1 Proceso de caracterización del agua de estudio**

Se realiza un análisis fisicoquímico del agua que se emplea en el estudio, por medio de técnicas instrumentales, tomando como referencia la resolución 631 de 2015. El agua residual que proviene de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana se trata previamente con carbón activado para retirar la mayor carga orgánica

presente y posteriormente se realiza un análisis de clasificación y cuantificación mediante los parámetros de DQO, pH/conductividad y COT.

## 2.2 Síntesis del catalizador

Inicialmente se prepara el carbón activado a partir de caucho de llantas, donde es necesario hacer un lavado, secado y molienda del caucho para posteriormente realizar la carbonización, pirolisis y activación:

- **Carbonización:** El caucho de llanta ya molido se introduce en un horno tubular de acero inoxidable con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a una temperatura de 500°C, que se mantiene durante 1 hora en una atmosfera inerte con nitrógeno. Se deja enfriar dentro del horno y finalmente se descarga en una atmosfera de nitrógeno para continuar con el tratamiento.
- **Pirolisis y activación:** El carbonizado obtenido anteriormente se carga en un reactor tubular de cuarzo el cual se lleva hasta una temperatura de 900°C por un transcurso de 4 horas en presencia de una atmosfera de CO<sub>2</sub> con un flujo de 2,7 mL/min por cada gramo de carbón. Se deja enfriar y se retira el carbón del reactor.

Con el carbón activado se procede a realizar la impregnación con nitratos de Cu, Mn y Fe manteniendo una relación porcentual de masa del 2,5%, 5% o 10%, cual sea el caso, del metal en el catalizador conformado (Hernández Archila, 2019; Riaño Hincapie, 2018), este procedimiento se hace mediante la técnica de impregnación húmeda.

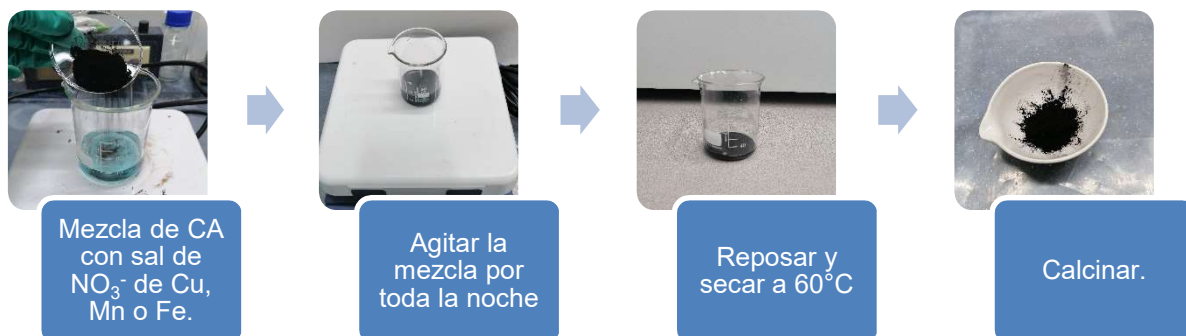
### 2.2.1 Síntesis de Catalizadores

La síntesis de estos catalizadores es por impregnación húmeda tradicional, usando siempre como soporte el carbón activado obtenido a partir de caucho de llanta, los cambios que se ejecutan son en las fases activas que están conformadas por Cu, Fe, Mn o sus mezclas; el proceso está definido por los siguientes pasos (Figura 2-1):

1. Se mezcla la cantidad de carbón activado (CA) con la solución de la sal de nitrato de Cu, Fe y/o Mn conservando el porcentaje 2,5, 5 y 10% m/m según corresponda.
2. La mezcla se deja en agitación constante durante toda la noche, con el fin de garantizar la impregnación de la fase activa.

3. Se deja reposar y se retira el sobrenadante para posteriormente secar el sólido a 60°C durante toda la noche.
4. Por último, el catalizador ingresa a una mufla para que el sólido seco se calcine a 400°C por 4 horas.

**Figura 2-1:** Síntesis de catalizadores.



Fuente: Propia

Este procedimiento se realiza para todos los sólidos o catalizadores que se van a usar en el trabajo, en la Tabla 2-1 se señalan las mezclas y las relaciones de los metales en las mismas, además de 2 variaciones en la carga del mejor metal (cobre como se señala en el capítulo 4) con el fin de determinar el porcentaje óptimo de operación, esto basado en el comportamiento catalítico observado.

**Tabla 2-1:** Catalizadores y relaciones

Soporte	Carbón Activado (CA)					
Fase Activa	Cu 5%	Fe 5%	Mn 5%	CuMn (1:1) 5%	Cu 2,5%	Cu 10%
Catalizador	CA-Cu 5%	CA-Fe 5%	CA-Mn 5%	CA- CuMn (1:1) 5%	CA-Cu 2,5%	CA-Cu 10%

## 2.3 Caracterización de catalizadores

La determinación de las principales características fisicoquímicas de los catalizadores que están conformados por un soporte (carbón activado) y la fase metálica, se realiza mediante el uso de varias técnicas de caracterización, las cuales serán descritas a continuación.

### 2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X se lleva a cabo utilizando un difractómetro SHIMADZU MAXima\_X XRD 7000 (Figura 2-2), este trabaja con un ánodo de Cu ( $1,54060 \text{ \AA}$ ), voltaje de 40 kV y corriente de 30 mA. Las condiciones de operación para las lecturas son de una velocidad angular de  $2^\circ/\text{min}$ , un tamaño de paso de  $0,02^\circ$ , tiempo de paso de 0,6 segundos y el barrido en una distancia  $2\theta$  entre  $5^\circ - 80^\circ$ . Los datos obtenidos de estos análisis se comparan con recursos bibliográficos, con el fin de comparar los patrones de difracción y determinar las fases cristalinas presentes en los sólidos.

**Figura 2-2:** MAXima\_X XRD 7000



Fuente: Propia

### 2.3.2 Textura Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Para evaluar las propiedades texturales de los sólidos se emplea un sortómetro MICROMERITICS 3FLEX Versión 5.02 (Figura 2-3). Las muestras fueron desgasificadas al vacío, posteriormente se realiza un análisis de adsorción-desorción con un gas inerte tal como  $N_2$  a una temperatura constante de 77 K. Los resultados que se obtienen se analizan

con el modelo BET con el fin de determinar el área superficial e identificación de la naturaleza de los poros por los cuales está compuesto los diferentes sólidos.

**Figura 2-3:** Sortómetro para área superficial.



Fuente: (Micromeritics, 2021)

### 2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), se realiza en un microscopio Zeiss Evo HD15 con un potencial acelerador de 10kV, el cual tiene acoplado un analizador EDX Oxford Instruments X-Max 20 con un detector SDD (Silicon Drift Detector) (Figura 2-4), la técnica permite observar la morfología de los sólidos mediante las micrografías que se tomen y determinar la composición elemental semicuantitativa.

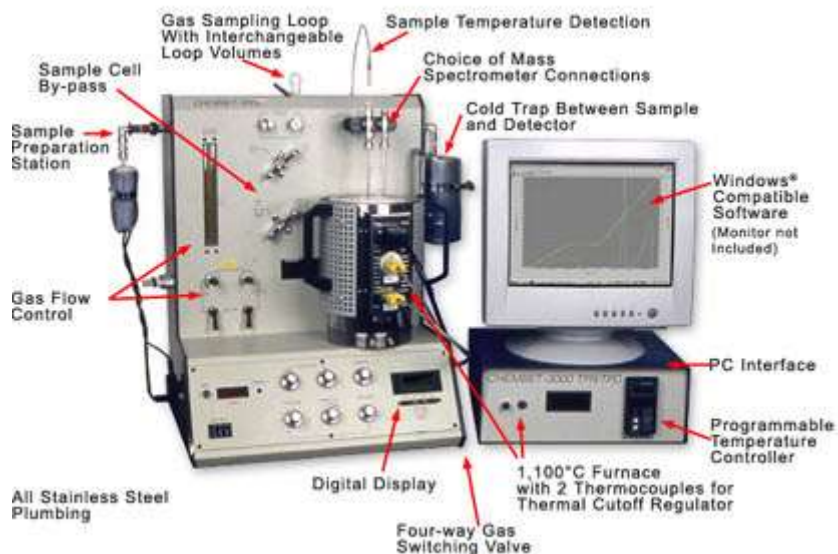
**Figura 2-4:** Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)

Fuente: Propia

### 2.3.4 TPR-H<sub>2</sub>

Los perfiles de temperatura programada de reducción se tomaron en el equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) (Figura 2-5). Los sólidos al ser un polvo fino no fue necesario tamizarlos y se usaron 100 mg para someterlos a un proceso de desgasificación en atmosfera de Ar a 400°C durante 1 hora con una rampa de calentamiento de 10°C/min y posteriormente a un proceso de reducción empleando un flujo de 30mL/min de H<sub>2</sub>/Ar al 10% (v/v) hasta una temperatura de 1000°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min; los resultados obtenidos reflejan las características de interacción del metal con el soporte, características químicas y estructurales generales, gracias al efecto de la temperatura en las especies reducibles.



**Figura 2-5:** Equipo para TPR-H<sub>2</sub>

Fuente: (Quantachrome INSTRUMENTS, 2022)

### 2.3.5 FTIR

Los espectros infrarrojo de los sólidos conformados se obtienen del equipo SHIMADZU IRTracer 100 con módulo ATR MIRacle-10 (Figura 2-6), las mediciones se hacen desde 4000 cm<sup>-1</sup> hasta 400 cm<sup>-1</sup> con 20 escaneos por cada muestra. Por medio de esta técnica se puede identificar información de los grupos funcionales pertenecientes al material.

**Figura 2-6:** Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR)

Fuente: Propia

## 2.4 Evaluación de la actividad catalítica

Una vez caracterizados los sólidos se procede a evaluar la eficiencia de los catalizadores para la remoción de los diferentes colorantes presente en el agua real mediante el proceso de oxidación catalítica en fase húmeda con aire.

### 2.4.1 Reacción de oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO)

Los catalizadores sintetizados se evalúan en la reacción de oxidación húmeda catalítica en presencia de aire (CWAO); para ello se realiza un montaje (Figura 2-8) en el cual se emplea un reactor tipo batch de 400 mL en el que se adicionarán 200 mL de la muestra problema (agua de tinción de Gram) y mediante agitación a 200 rpm, a temperatura ambiental, presión atmosférica y con un flujo de aire de 2mL/min (Hernández Archila, 2019; Levec & Pintar, 2007; Riaño Hincapie, 2018; P. Wang et al., 2020c). Se procede a un seguimiento de la reacción tomando una primera muestra, siendo el 100% de los colorantes a degradar, después se agregan de manera inmediata 0,05 g de catalizador, posteriormente cada 10 minutos se toma muestra hasta completar 30 minutos, luego cada 30 minutos hasta las 2 horas y la última muestra es hasta completar las 3 horas en su totalidad.

**Figura 2-7:** Montaje de reacción.



Fuente: Propia

Cada muestra que se toma es de un volumen de 2 mL y centrifugada a 4000 rpm por un tiempo de 10 minutos, el sobrenadante se lleva a un volumen de 25 mL para hacer el seguimiento de la remoción por medio de las siguientes técnicas: UV-Vis, COT y DQO.

### 2.4.2 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica permite mediante un barrido completo de absorción desde una longitud de onda de 200 nm hasta 800 nm, evidenciar la variación de pérdida de color. Este procedimiento se realiza en un espectrofotómetro lector de microplacas Thermo Scientific MULTISKAN GO (Figura 2-9). El fin del barrido completo tanto en el espectro UV como del visible, es para observar la disminución del pico en 548 nm (pico característico del agua de tinción de Gram) y la posible aparición de otros picos que pueden ser subproductos de degradación.

**Figura 2-8:** Espectrofotómetro UV-Vis de placa.



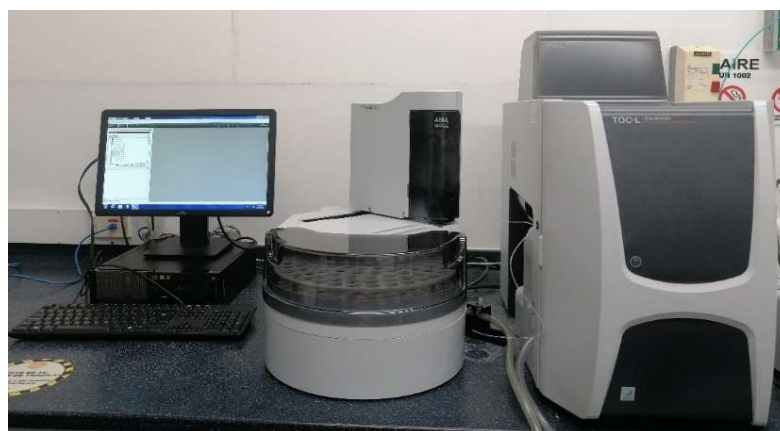
Fuente: Propia

### 2.4.3 Carbono orgánico total (COT)

La medición de este parámetro global de carbono orgánico total se realiza en un analizador SHIMADZU TOC-L<sub>CPH</sub> (Figura 2-10). Este parámetro permite la evaluación de la eliminación del contenido de carbono de los contaminantes en el agua de tinción de gram

y se lleva a cabo por medio de tres fases: la muestra en primera medida se acidifica y pasa por un tubo de combustión a 680°C el cual está provisto con un catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  con el fin de oxidar la muestra y generar  $CO_2$ , indicando así el valor de carbono total (TC); en la segunda fase, la muestra se acidifica con ácido fosfórico para oxidar y así determinar carbono inorgánico (IC) con el  $CO_2$  producido y por último se cuantifica el  $CO_2$  obtenido de las 2 fases anteriores mediante un detector infrarrojo. La cuantificación de COT el software del equipo lo realiza, teniendo en cuenta que es el valor es la resta entre la cuantificación del TC y el IC.

**Figura 2-9:** Carbono orgánico total



Fuente: Propia

#### 2.4.4 Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno se realiza mediante una medición espectrofotométrica, para esto se emplean kits HANNA de diferentes rangos de medición de DQO (alto, medio y bajo), lo cual permitirá determinar la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica presente en cada una de las muestras a analizar. El kit a utilizar es de referencia HI93754C-25 COD HR. Para el análisis se requieren 0,2 mL de muestra dentro el vial y mezclarlos, posteriormente la mezcla se somete a digestión a 150°C por un periodo de 2 horas en el termoreactor HANNA HI 839800; se deja enfriar y en reposo para por último realizar la medición en un fotómetro multiparámetro HANNA HI 83099.

**Figura 2-10:** Demanda química de oxígeno.



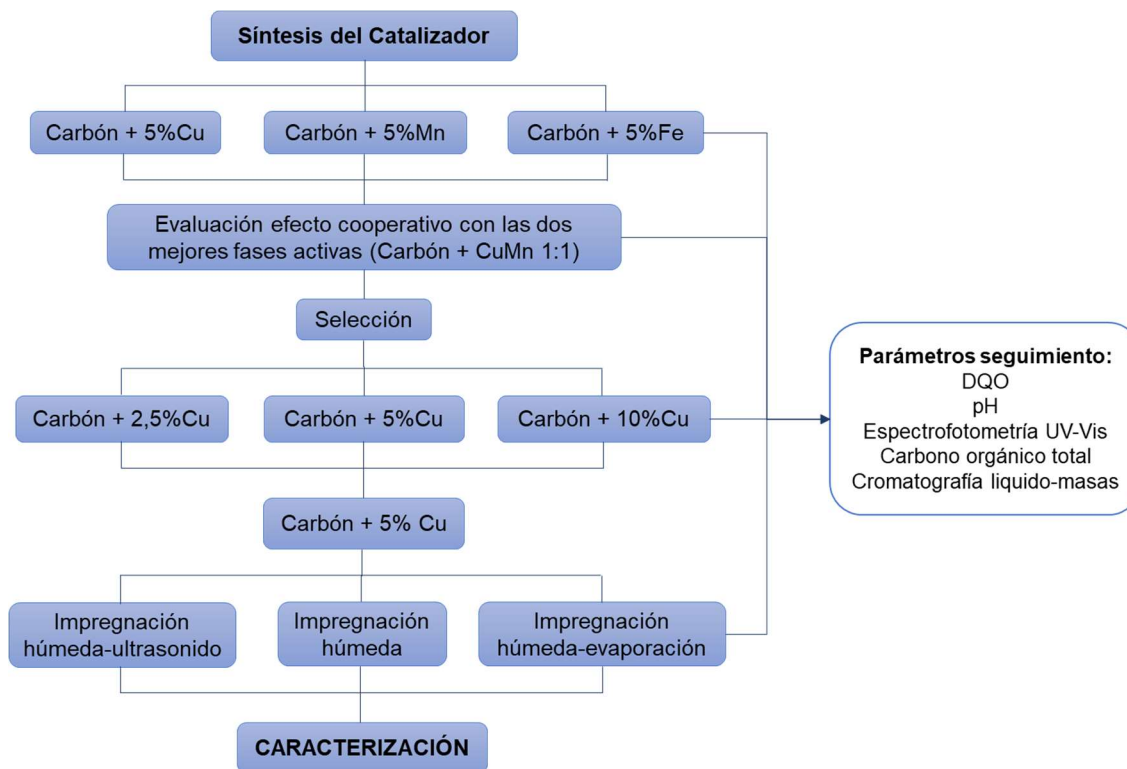
Fuente: Propia



### 3.Resultados de Caracterización

En esta sección se hace una descripción de los resultados obtenidos y el análisis de los mismos, de la caracterización de los sólidos sintetizados. Para la caracterización de los sólidos empleados en la evaluación de la actividad catalítica, se tuvo en cuenta el modelo de elección del mejor sólido que se presenta en la Figura 3-1.

Figura 3-1: Modelo elección sólidos.



Fuente: Propia

#### 3.1 Proceso de caracterización del agua de estudio

Para este proceso es necesario recordar que el agua de estudio es de Tinción de Gram y, por lo tanto, se encuentran las moléculas de cristal violeta (CV) y fucsina (FB), las cuales

arrojan altos valores de carga orgánica, además que el agua que se usa para el desarrollo de este trabajo es el resultado de un proceso de adsorción previo; los resultados de los análisis que se obtuvieron del agua de estudio se pueden ver en la Tabla 3-1. Las curvas de adsorción para identificación de la longitud de onda y la concentración se encuentran en el Anexo A.

**Tabla 3-1:** Caracterización agua estudio después del proceso de adsorción.

<b>Análisis</b>	<b>Resultado</b>
Demanda química de oxígeno (DQO)	5810
Carbono orgánico total (COT)	322,7 mg/L
pH	5,3
Longitud de onda ( $\lambda$ )	548 nm
Concentración del contaminante	78 ppm

## 3.2 Resultados de la caracterización de los catalizadores

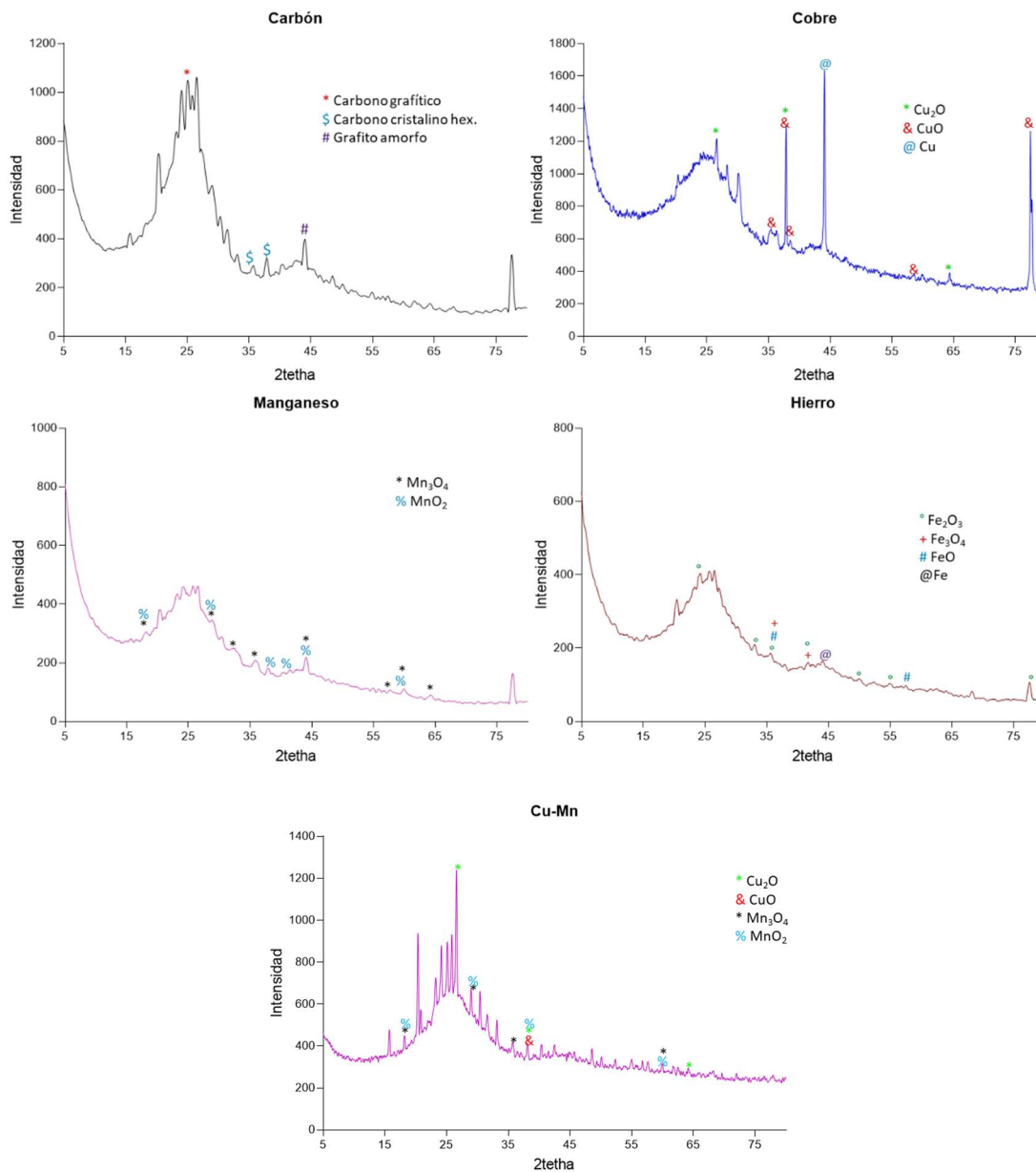
### 3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Por medio de este análisis, se pretende identificar las diferentes fases de los óxidos metálicos que se impregnaron en el carbón activado. De acuerdo a los difractogramas de la Figura 3-2 se observan los perfiles de 5 sólidos, que son: el CA donde se identificaron las fases del carbono grafitico en los ángulos  $2\theta$  alrededor de  $25^\circ$ - $25,5^\circ$ , los picos para estructura cristalina hexagonal  $36,1^\circ$ ,  $39,5^\circ$  y picos secundarios alrededor de  $40^\circ$ - $50^\circ$  para la fase de grafito amorfo (Ahmad et al., 2020; Hood et al., 2018; Maroufi et al., 2017). Para el sólido CA-Cu5% se identificaron las fases de los óxidos de cobre ubicados en los ángulos  $2\theta$  de  $44,56^\circ$  para cobre metálico,  $29,85^\circ$ ,  $38,02^\circ$  y  $64^\circ$  corresponden a la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  y los ángulos de  $35,5^\circ$ ,  $38,25^\circ$ ,  $38,7^\circ$ ,  $58,4^\circ$  y  $77,46^\circ$  para  $\text{CuO}$  (Mishra et al., 2018; Mohammed Ali et al., 2021; Moise et al., 2021; Nagaraja et al., 2021; Thakar et al., 2021); el tercer sólido CA-Mn5% los óxidos de manganeso se reflejan en los ángulos  $2\theta$  de  $18,17^\circ$ ,  $28,93^\circ$ ,  $32,38^\circ$ ,  $36,50^\circ$ ,  $44,45^\circ$ ,  $58,71^\circ$ ,  $60,01^\circ$  y  $64,85^\circ$  para la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y los ángulos  $18,05^\circ$ ,  $28,69^\circ$ ,  $37,52^\circ$ ,  $41,95^\circ$ , y  $59,96^\circ$  para la fase  $\text{MnO}_2$  (Ahmed et al., 2021; J. Huang et al., 2021; Jamil et al., 2021), por último el cuarto sólido CA-Fe5% las señales de los óxidos de hierro se encontraron en los ángulos  $2\theta$ ,  $35,6^\circ$  y  $57,1^\circ$  para la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,



24°, 33°, 35°, 41°, 50,34°, 55° y 77,72° para la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 35,8° y 41° para FeO (Cizman et al., 2020; Manjunatha et al., 2019; Shahbazi et al., 2021; Todea et al., 2021).

**Figura 3-2:** Difractogramas para CA, CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn



Fuente: Propia

Para el caso del XRD del catalizador CA-CuMn, se realizó una comparación con los XRD de CA-Cu y CA-Mn y se encontró que los ángulos 2θ representativos eran de las fases: 29,85°, 38,02° y 64° corresponden a la fase Cu<sub>2</sub>O, los ángulos de 38,25° para la fase CuO,

18,17°, 28,93°, 32,38°, 60,01° para la fase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y los ángulos 18,05°, 28,69°, 37,52° y 59,96° para la fase MnO<sub>2</sub>.

Además de observar las fases presentes en cada sólido, esta técnica también da información para determinar el tamaño promedio del cristalito de los sólidos, para esto es necesario usar la ecuación de Debye Scherrer (Ecuación 3-1), donde  $\tau$  es el tamaño del cristalito, K es el factor de forma de 0,9,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  es el ancho de altura media y  $\theta$  es el ángulo de difracción (Jamil et al., 2021; Thakar et al., 2021).

**Ecuación 3-1:** Ecuación de Debye Scherrer

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

En la Tabla 3-2 se relacionan los tamaños del cristalito de los sólidos sintetizados y se puede ver que los sólidos de CA-Cu5% y CA-CuMn 5% son los que mayor tamaño de cristalito presentan, se puede asociar al hecho que ambos sólidos están compuestos por una fracción de cobre.

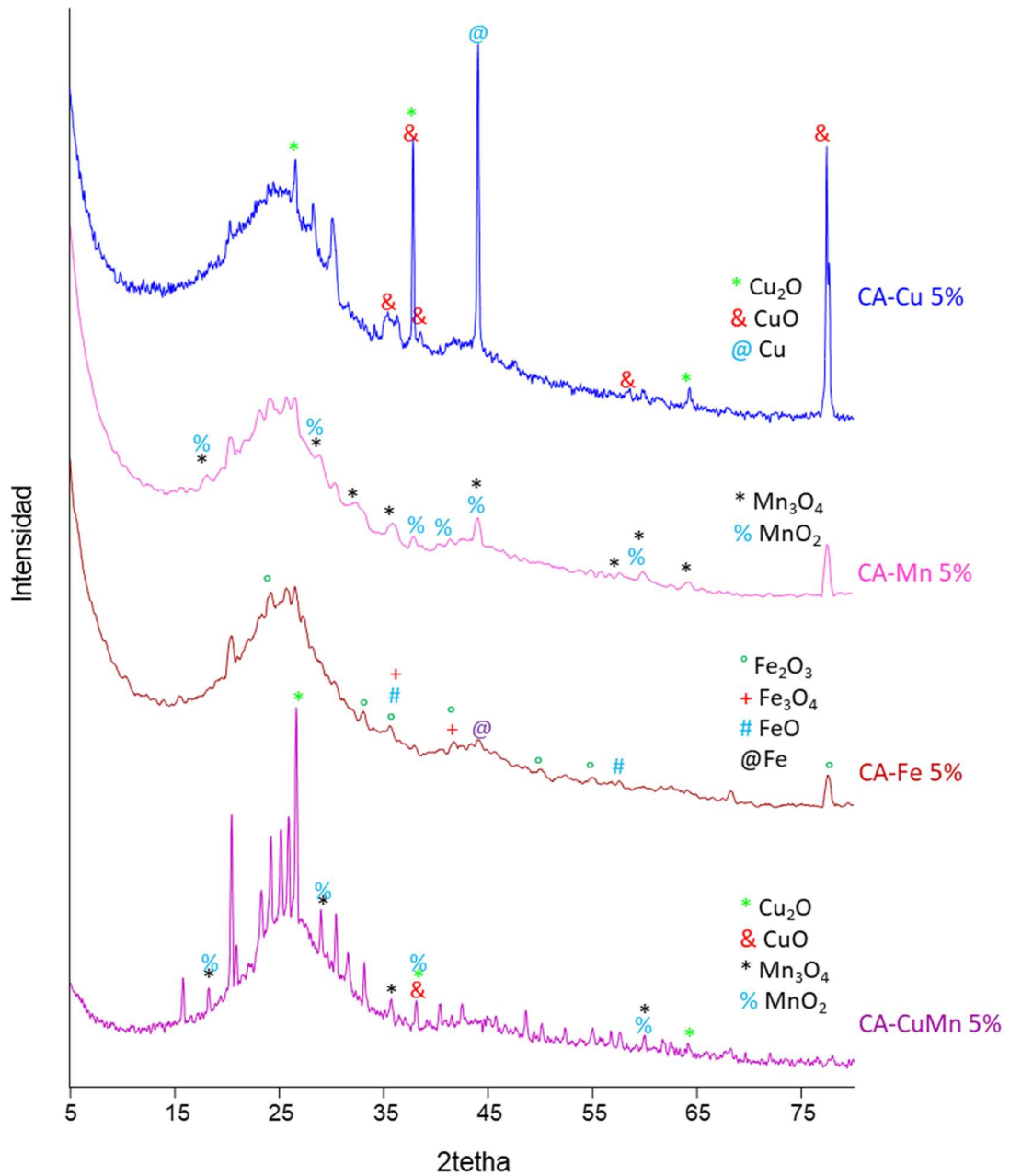
**Tabla 3-2:** Tamaño del cristalito

Sólidos	Rango tamaño cristalito (nm)
CA-Cu	39,6
CA-Mn	12,8
CA-Fe	21,1
CA-CuMn	41,7

En cada uno de los difractogramas presentes en la Figura 3-3 se pueden ver las fases más representativas para cada uno de los catalizadores, de acuerdo con Yin et al., 2016, el catalizador sintetizado con cobre presenta señales muy intensas lo cual está relacionado con una menor dispersión del metal sobre el CA, en cambio los catalizadores con manganeso, hierro y la mezcla cobre-manganeso presentan una mejor dispersión al tener señales con menor intensidad. Como lo señala Hernández Archila, 2019, se asocia las señales intensas a que se presenta una mejor cristalografía y que esto posiblemente mejora la actividad catalítica de los sólidos, adicionalmente la presencia de cobre en

superficie posiblemente es mayor que en los otros metales de transición, promoviendo mayores tamaños de cristalito.

**Figura 3-3:** Difractogramas para CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn



Fuente: Propia

### 3.2.2 Textura Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se determinaron y analizaron mediante isotermas de adsorción/desorción, que se obtienen al poner en contacto los catalizadores con el gas N<sub>2</sub>. Los resultados que se obtienen fueron analizados con el modelo BET y así se pudo determinar el área superficial, el volumen de poro y el tamaño de poro presente en cada uno de los catalizadores como se puede evidenciar en la Tabla 3-3.

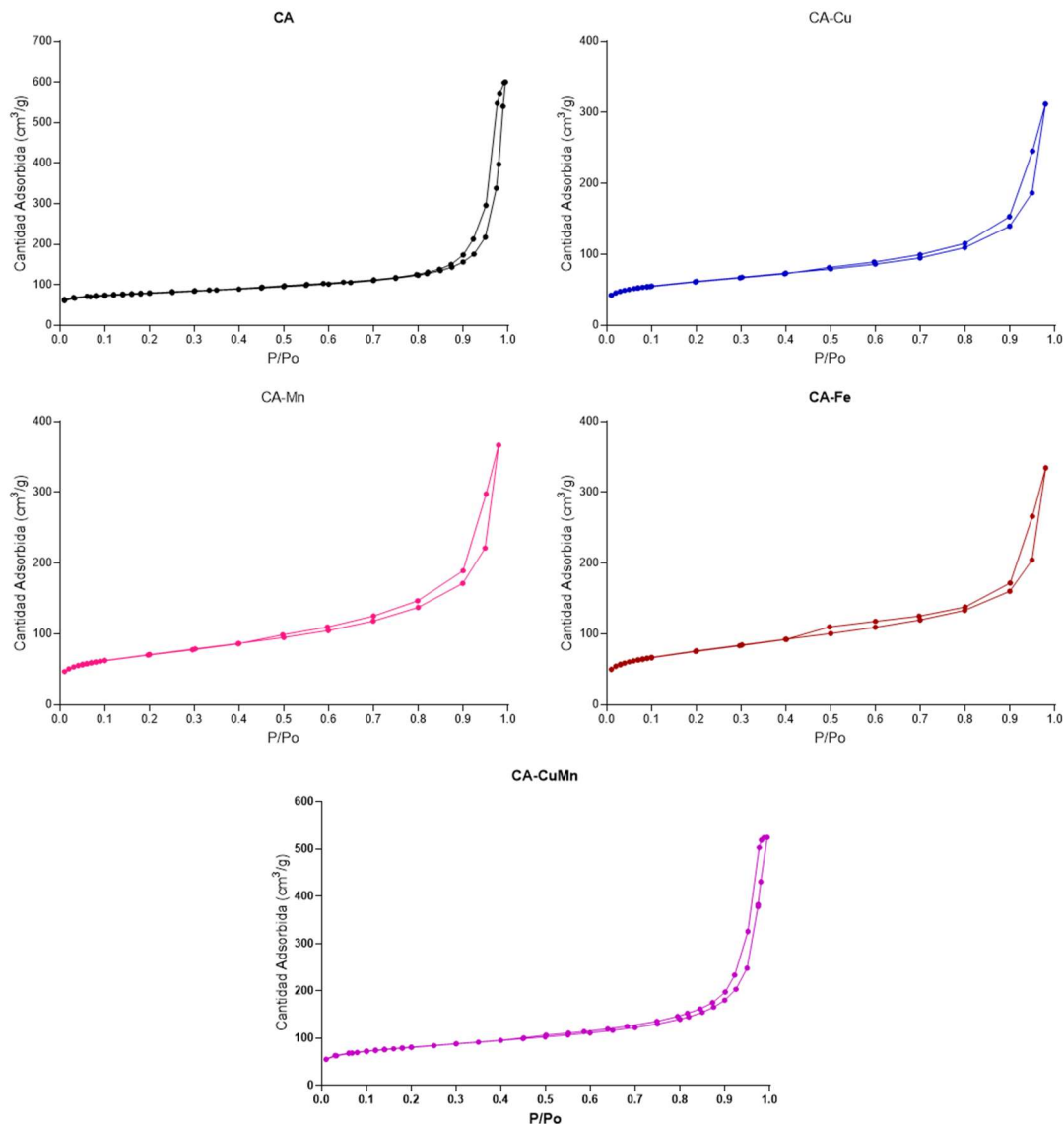
**Tabla 3-3:** Propiedades de textura de los catalizadores.

Sólidos	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro Adsorción (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro Adsorción (nm)
Carbón activado (CA)	255	0,3397	5,3
CA-Cu	217	0,2948	5,4
CA-Mn	251	0,3522	5,6
CA-Fe	270	0,3239	4,8
CA-CuMn	268	0,3864	5,8

El área superficial de los catalizadores sintetizados con carbón activado a partir de caucho de llanta está dentro de lo que se ha reportado en la literatura “132,9 - 358,5 m<sup>2</sup>/g” (Conde-Rivera et al., 2021b; Skodras et al., 2007), algunos de los sólidos con metales (CA-Cu y CA-Mn) presentan disminución del área superficial con respecto al CA, lo cual se puede atribuir a la incorporación de las fases metálicas. En cuanto al tamaño del poro para cada uno de los sólidos se puede concluir que están conformados por mesoporos ya que la medida de este tipo de poro esta entre 2 – 50 nm (Rouquerol et al., 2014).

En la Figura 3-4 se muestran las isotermas de adsorción de cada uno de los catalizadores sintetizados y se hace una identificación del tipo de la misma, dónde para los 5 sólidos según la clasificación IUPAC se asemejan a la tipo IV-a que presenta una histéresis de tipo 3, esto indica el carácter mesoporoso de los sólidos y el bucle revela que la adsorción-desorción se da por condensación capilar (Al-Rahbi & Williams, 2016; Guclu et al., 2021; Shahrokhi-Shahraki et al., 2021b).

**Figura 3-4:** Isotermas de adsorción de catalizadores.



Fuente: Propia

En las propiedades texturales se ven claras diferencias en cuanto al cambio del área superficial entre el sólido CA-Cu (217,35 m<sup>2</sup>/g) y los catalizadores CA-Mn (251,56 m<sup>2</sup>/g), CA-Fe (270,01 m<sup>2</sup>/g), CA-Mn (268,54 m<sup>2</sup>/g) e incluso con el soporte CA (255,16 m<sup>2</sup>/g); a pesar de las variaciones mostradas en el área superficial, el tamaño del poro no tuvo modificaciones importantes y los 4 catalizadores junto con el soporte, presentaron el mismo tipo de isoterma (Figura 3-4) el cual, se considera el adecuado para el proceso de adsorción de moléculas como las de los colorantes. El valor del área superficial en el CA-

Cu se puede asociar a una posible baja dispersión que presenta la fase activa (cobre) sobre el soporte (carbón activado) debido a una mayor presencia en superficie.

### 3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Las micrografías obtenidas evidencian la morfología de cada uno de los sólidos y dan indicios de la distribución de las fases activas dentro de los catalizadores; los espectros EDX indican la composición elemental semicuantitativa que se encuentra presente en cada uno de los sólidos, permitiendo identificar la presencia de las fases activas y la correcta síntesis de los catalizadores.

**Figura 3-5:** Micrografías CA.

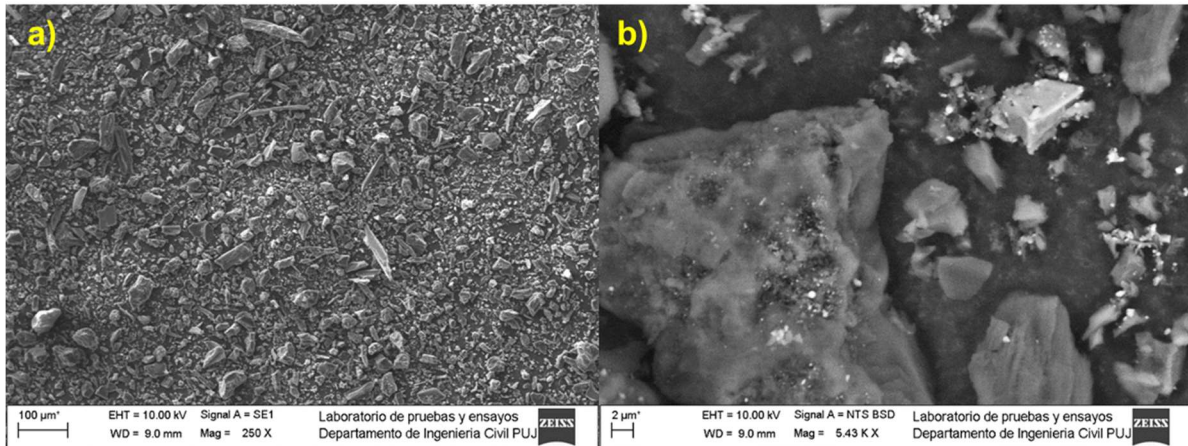


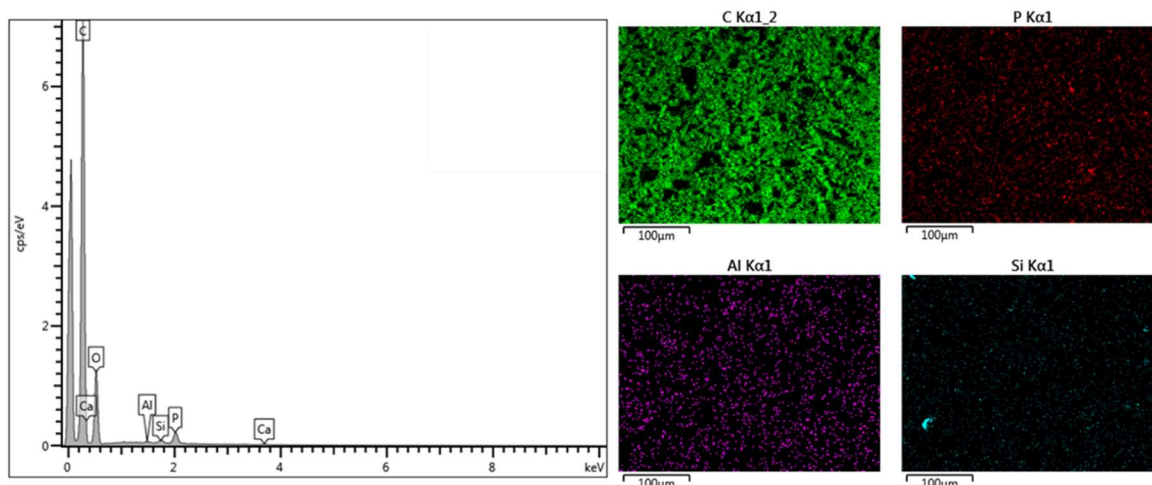
Figura 3-5 Micrografía SEM carbón activado, a) en escala 250 X (100µm) y b) en escala 5,43K X (2µm).

Fuente: Propia

En la Figura 3-5 (a) se observa la micrografía del carbón activado y se evidencia que su morfología es heterogénea en cuanto a su tamaño (nanométrico y micrométrico) y forma, las estructuras morfológicas son irregulares, sin embargo, se asemejan a la forma de los leños; en la Figura 3-5 (b) al tener un mayor acercamiento al sólido, se puede una heterogeneidad del material y que en las partículas más grandes se encuentran agregados de menor tamaño (Cherono et al., 2021; Mohd Shaid et al., 2019; Shahrokhi-Shahraki et al., 2021c). Esta técnica al estar complementada con EDX se puede identificar la composición elemental la cuál esta consignada en la Tabla 3-4 y la Figura 3-6.

**Tabla 3-4:** Composición elemental del CA.

Elemento	C	O	Al	Si	P	Ca
Porcentaje	75,70	21,10	0,18	0,41	2,30	0,32

**Figura 3-6:** Mapeo y espectro de análisis elemental EDX del CA.

Fuente: Propia

La Figura 3-6 y la Tabla 3-4 detallan los elementos presentes en el carbón procedente de la pirolisis de llantas, como el carbono, fósforo, aluminio, silicio y calcio. En cuanto al porcentaje, los elementos que se encuentran en mayor cantidad son carbono y oxígeno producto de la carbonización, sin embargo, los otros elementos presentes en el sólido se atribuyen a la naturaleza del producto con el cual se realizó el carbón (neumáticos). (Karmacharya et al., 2016b; Sagar et al., 2018; Shahrokhi-Shahraki et al., 2021a).

Teniendo en cuenta la información obtenida del CA sin impregnación y asegurándose que en su naturaleza no se presentan trazas de las fases activas de interés (Cu, Mn y Fe), se procede a comparar esa información con las micrografías, mapeos y espectros de los catalizadores con las respectivas fases activas. En la Figura 3-7 se muestran las micrografías de los catalizadores CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn y se observó que a 100μm la morfología es muy similar a la del CA sin ningún tipo de agregado, en cuanto a las micrografías con mayor aumento se pudo identificar que las fases activas de Cu, Mn y Fe se depositan en forma de esporas sobre el CA, sin embargo, la mezcla CuMn no tiene ese tipo de conformación, ya que se ve que la fase activa se posa en el CA en forma de cristalitas irregulares.

**Figura 3-7:** Micrografías CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.

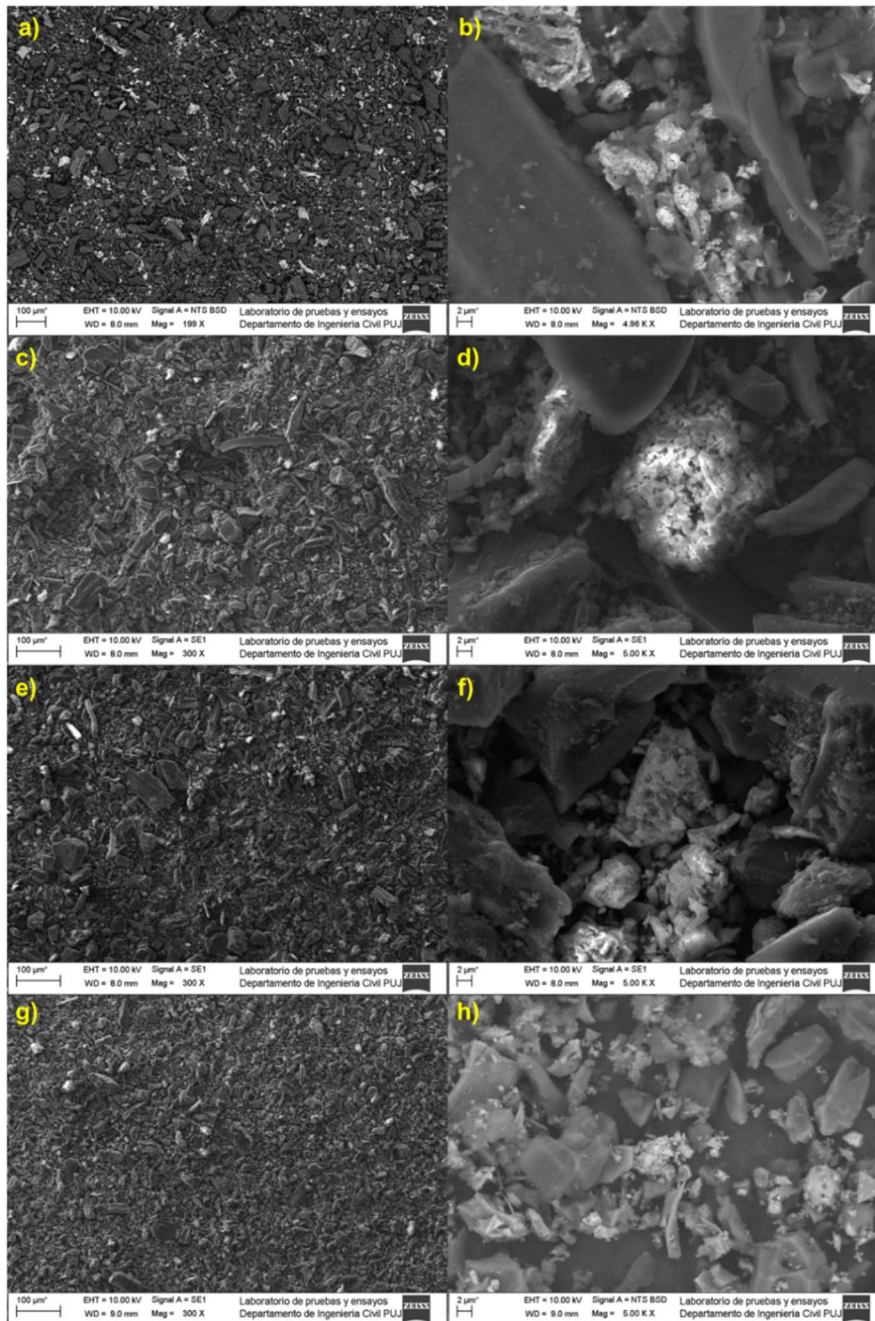


Figura 3-6 Micrografía SEM de CA-Cu a) 300 X (100 $\mu$ m), b) 5,00 KX (2 $\mu$ m), CA-Mn c) 300 X (100 $\mu$ m), d) 5,00 KX (2 $\mu$ m), CA-Fe e) 300 X (100 $\mu$ m), f) 5,00 X (2 $\mu$ m), CA-CuMn g) 300 X (100 $\mu$ m), h) 5,00 KX (2 $\mu$ m).

Fuente: Propia

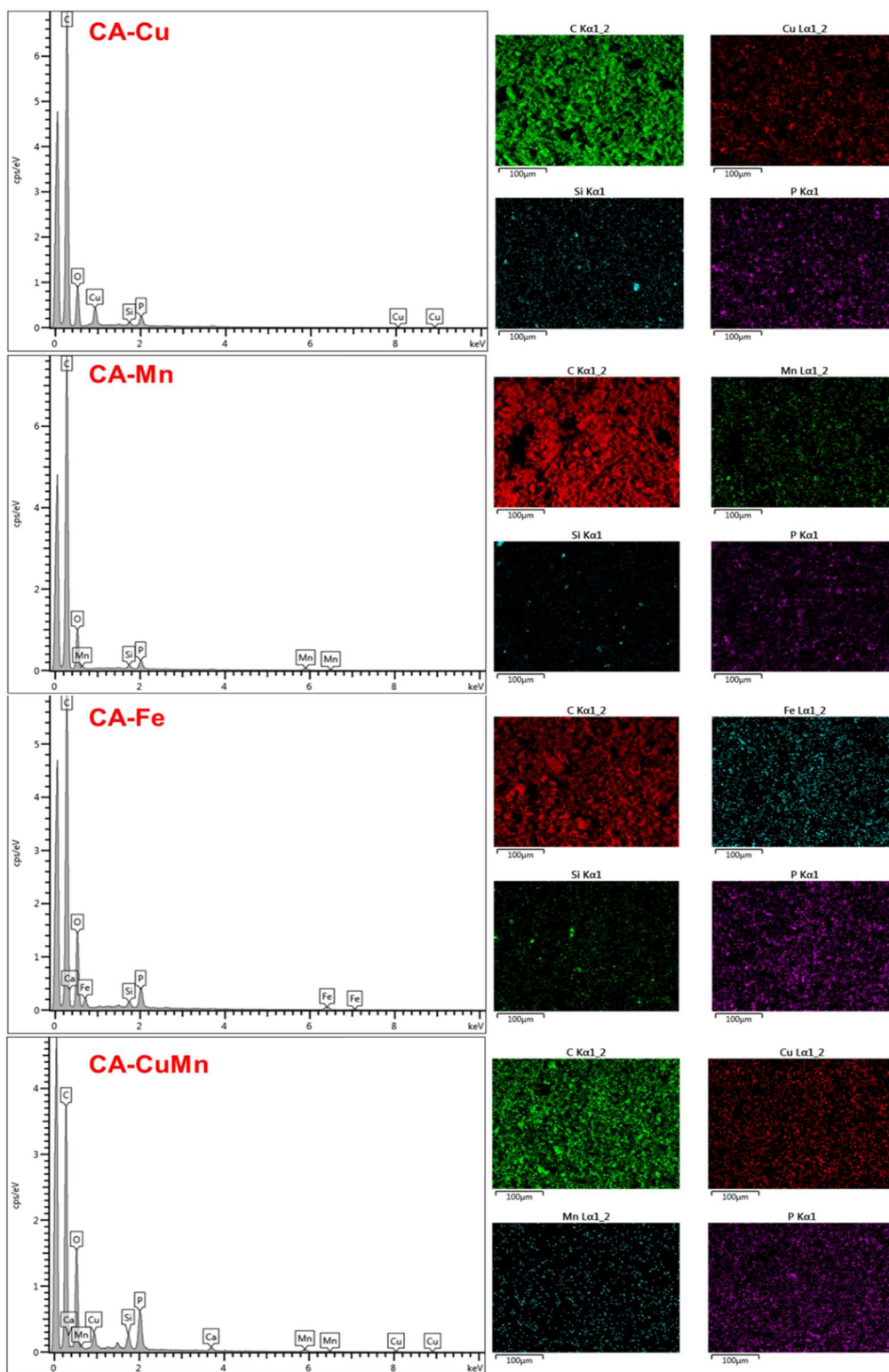


Adicionalmente, se hace un análisis de EDX para determinar la efectividad del proceso de impregnación en el CA, resultados señalados en la Tabla 3-5 y donde se puede ver que los elementos que se mantienen en mayor proporción son el carbono y oxígeno, que los elementos como el fósforo y silicio siguen presentes debido a la naturaleza del soporte (carbón activado) y que las fases activas efectivamente se incorporaron en el CA, con valores porcentuales próximos al 5% lo cual demuestra la eficacia del proceso de impregnación, para estos datos se debe tener en cuenta que esta técnica es semicuantitativa.

**Tabla 3-5:** Composición elemental de catalizadores.

Elemento	C	O	P	Si	Ca	Cu	Mn	Fe
<b>CA-Cu</b>	76,6%	14,3%	2,2%	0,5%	0	6,4%	0	0
<b>CA-Mn</b>	74,5%	15,2%	2,2%	0,6%	0	0	7,5%	0
<b>CA-Fe</b>	70,3%	18,0%	3,7%	0,8%	0,7%	0	0	6,5%
<b>CA-CuMn</b>	66,3%	19,5%	5,0%	1,1%	1,3%	3,7%	3,1%	0

Otra información que se obtiene del EDX, es el mapeo de cada elemento que se encuentra presente en el catalizador y estos dan una información cercana de cómo pueden estar distribuidos las partículas de los diferentes elementos dentro del sólido, con esto se logra identificar la posible distribución que tienen las fases activas dentro de los diferentes catalizadores sintetizados.

**Figura 3-8:** Mapeo y espectro EDX para CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn.

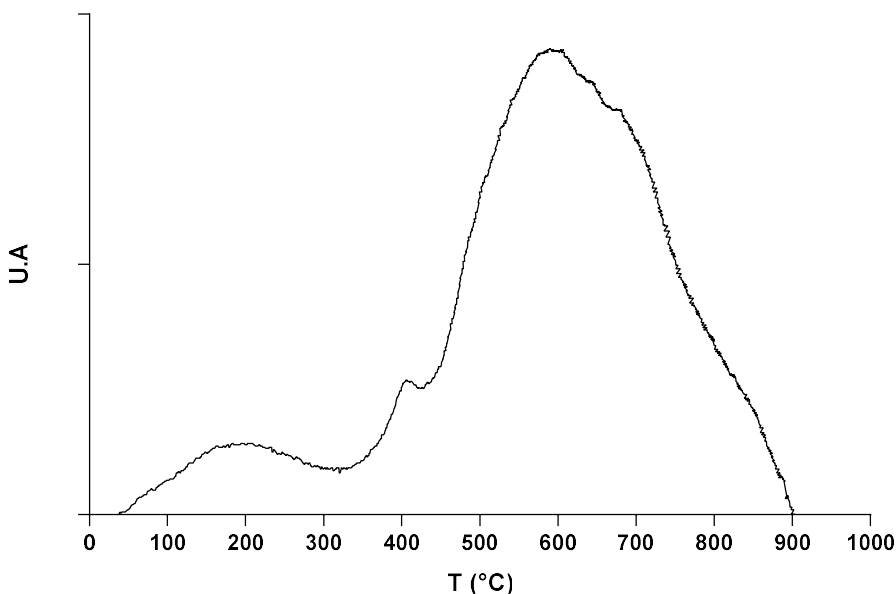
Fuente: Propia

En el análisis EDX por la técnica de SEM se pudo corroborar que las fases activas realmente estuvieran presentes en el soporte, que en su gran mayoría estén distribuidas homogéneamente y con el análisis semicuantitativo identificar si la proporción o porcentaje de fase activa se acerca a la que se estimó teóricamente desde la síntesis. Adicionalmente, se quería determinar que otros elementos aparte de carbono y oxígeno podrían conformar el soporte teniendo en cuenta la naturaleza de su obtención, dando como resultado la presencia de fósforo en concentraciones menores a 5% y de silicio en concentraciones menores al 1%. Este análisis se realizó con el fin de definir si la presencia de otras especies metálicas podía interferir/favorecer el proceso de remoción de colorantes. Otra técnica que complementa la información obtenida con XRD y EDX y donde se corrobora como se encuentran las fases activas impregnadas en el carbón activado, es la temperatura programada de reducción (TPR-H<sub>2</sub>).

### 3.2.4 Reducción por temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Por medio de esta técnica se identifican los procesos de reducción que ocurren dentro de los diferentes sólidos sintetizados. En la Figura 3-9 se encuentra el perfil de TPR del carbón activado el cuál presenta 3 picos en aproximadamente 200°C, 405°C y 600°C; procesos de reducibilidad típicos de carbones activados.

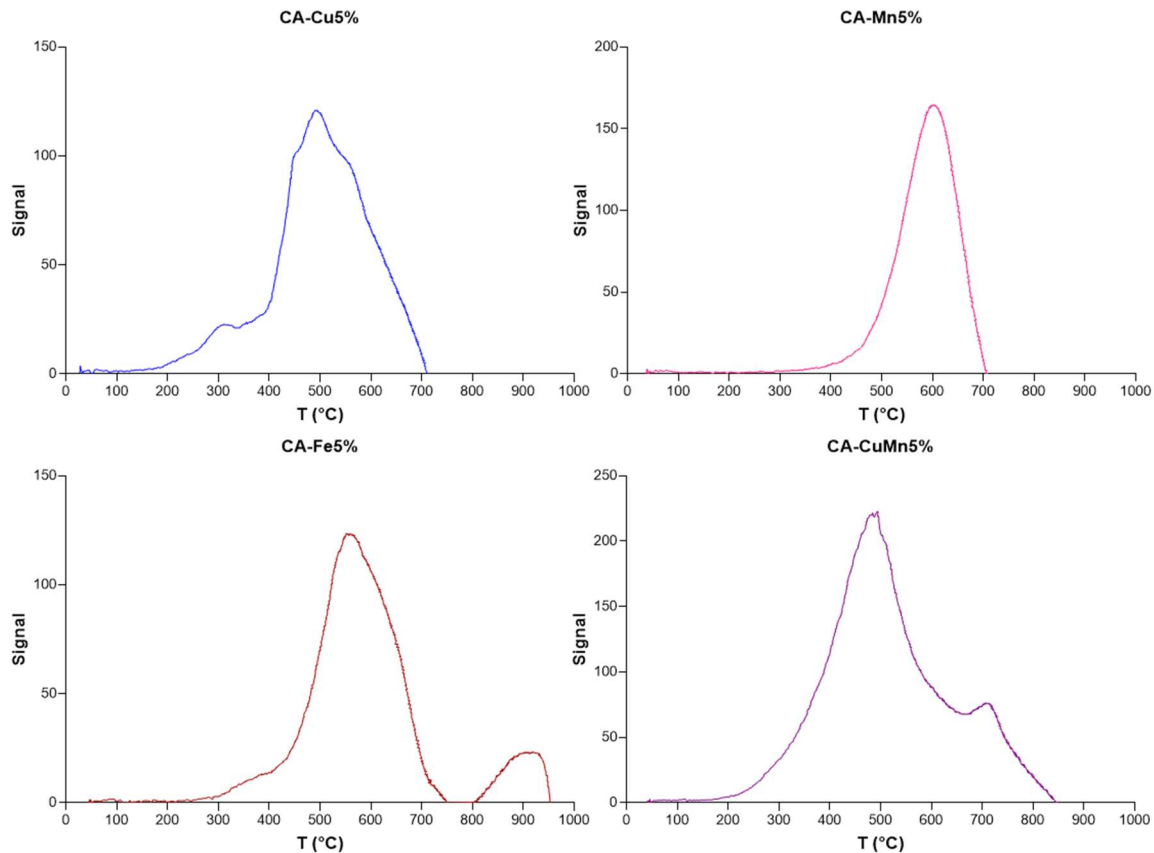
**Figura 3-9:** Perfil de TPR-H<sub>2</sub> para el CA



Fuente: Propia

Las señales obtenidas se pueden atribuir a que el carbón activado es sintetizado a partir de caucho de llanta y por lo tanto es muy probable que en su interior aun contenga compuestos orgánicos provenientes de hidrocarburos, esto se asume teniendo en cuenta que en la literatura los carbones activados presentan picos poco definidos (Shah et al., 2014; Z. Xu et al., 2021).

**Figura 3-10:** Espectros TPR-H<sub>2</sub> para los catalizadores CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn

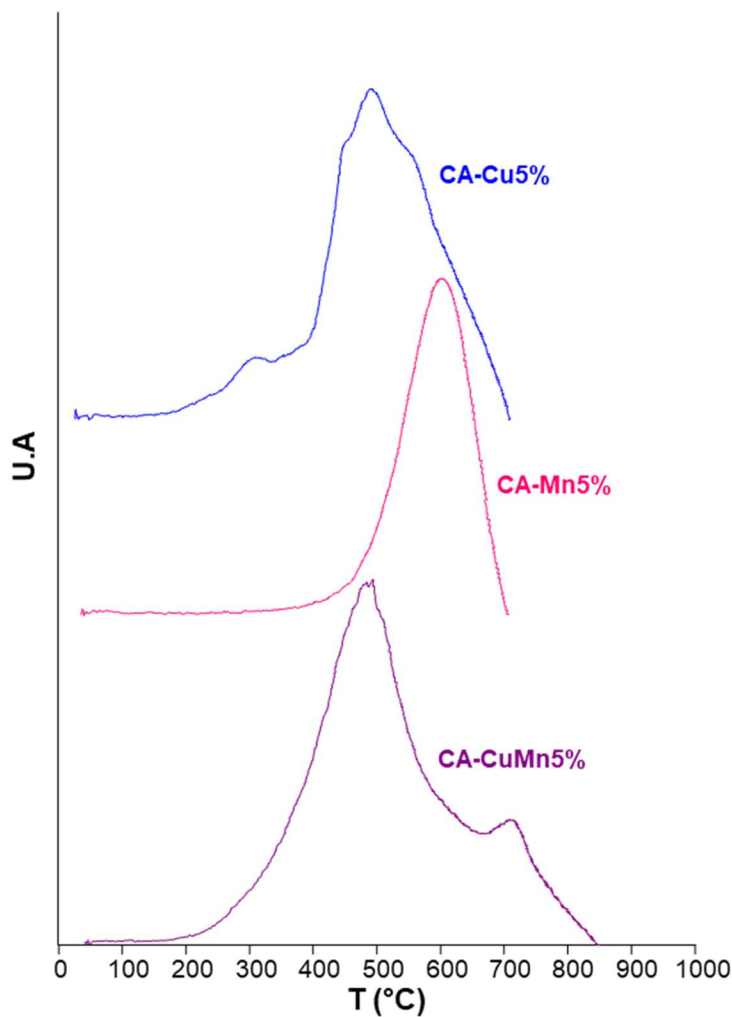


Fuente: Propia

En la Figura 3-10 se ven los perfiles de reducción por TPR de los catalizadores con fases activas Cu, Mn, Fe y CuMn, en donde los picos generados en cada catalizador se pueden asociar a las especies reducibles de las fases activas; en el sólido CA-Cu5% hay dos picos, uno en 310°C aproximadamente y se puede relacionar a la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> y el segundo a 500°C aproximadamente presentando una mayor definición y amplitud, este se asocia a la reducción de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup> y/o Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>, pero en su gran mayoría de Cu<sup>+</sup>, el cual cuenta con capacidad redox ya sea para orientar la generación de CuO o de Cu (Verma et

al., 2022) y acompañado con el óxido de  $\text{Cu}^{2+}$  se consideran el mejor par redox para los procesos catalíticos; en el gráfico de CA-Mn5% solo se encuentra un pico alrededor de  $610^\circ\text{C}$ , siendo este muy ancho y por lo tanto es difícil atribuir la reducción a un óxido de manganeso específico, sin embargo, comparando con la literatura es muy probable que se trate de la transición  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}$  y al retomar el difractograma de este sólido (Figura 3-3), coincide que esta especie se encuentra dentro del catalizador, además de ser una de las fases más fuertes en transferencia de electrones (J. Liu et al., 2012a; Sushma et al., 2018b); en el perfil de CA-Fe5% se observa un pico tenue en  $400^\circ\text{C}$  y dos picos más definidos en  $590^\circ\text{C}$  aproximadamente y el segundo en  $900^\circ\text{C}$ , picos que se atribuyen a la reducción de las tres especies de óxido de hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  y  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}$ , respectivamente, siendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  la que aparentemente está en mayor proporción por la amplitud del pico y una de las más activas en procesos catalíticos (Hernández-Oloño et al., 2021; Shin et al., 2021; Q. Wu et al., 2018).

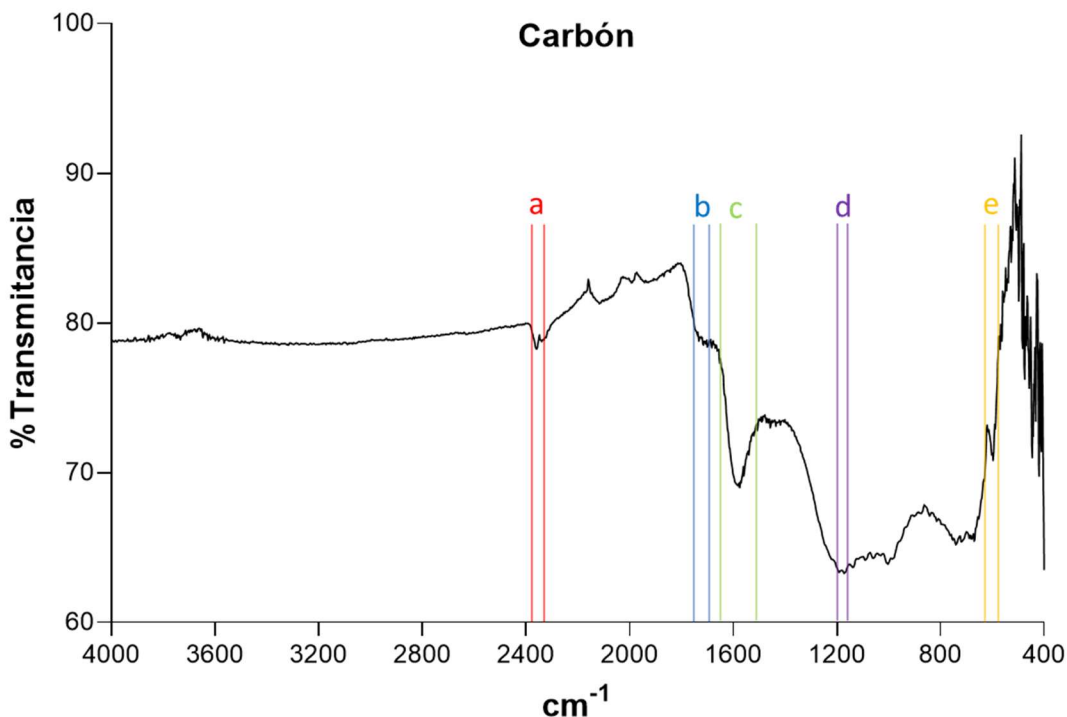
Por último, en el perfil de CA-CuMn5% se registran dos picos a  $500$  y  $720^\circ\text{C}$  aproximadamente, este es una mezcla de reducibilidades de los dos metales presentes, sin embargo no es posible decir con certeza a que especies se debe, pero teniendo en cuenta las gráficas de los catalizadores con un solo metal (Figura 3-11) el primero se puede atribuir a la reducción de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^0$  y/o  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , principalmente del óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$  y el segundo la reducción de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}$  (Priyanka et al., 2014; Qu et al., 2013; Shah et al., 2014; Z. Xu et al., 2021; Y. Yang et al., 2022).

**Figura 3-11:** TPR de CA-Cu, CA-Mn y CA-CuMn

Fuente: Propia

### 3.2.5 Espectrometría infrarroja (FTIR)

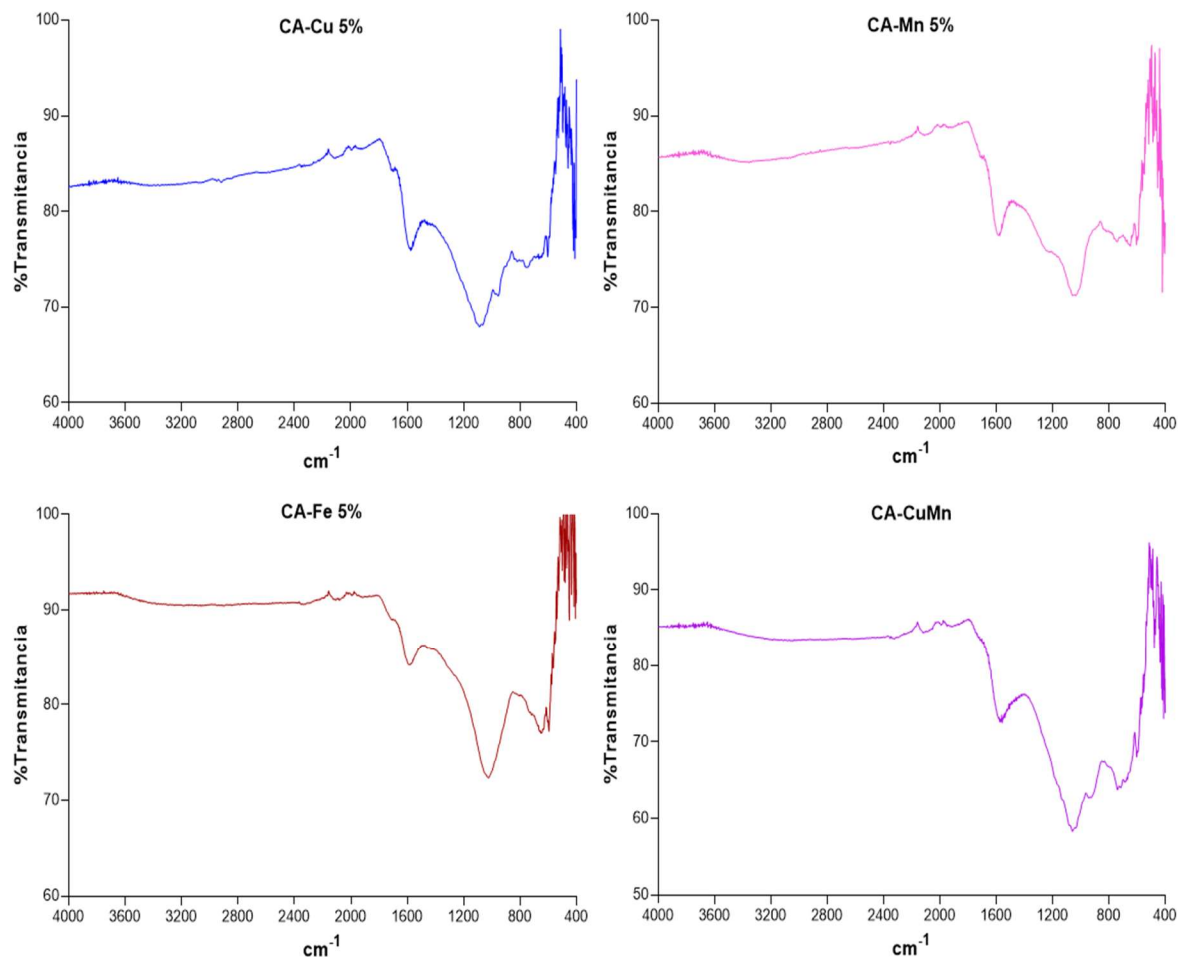
Por medio de la espectrometría infrarroja (FTIR), se realiza la identificación de las bandas características de los grupos funcionales que están presentes en el carbón activado, adicionalmente el estudio de bandas que se pueden ver afectadas por la incorporación de las diferentes fases activas en cada uno de los catalizadores.

**Figura 3-12:** Espectros infrarrojo (FTIR) para CA

Fuente: Propia

En la Figura 3-12 se detectan 5 bandas que son características de los carbones activados, las bandas: (a) que está alrededor de  $2350 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento vibracional de un grupo alquino  $\text{C}\equiv\text{C}$ , (b) esta franja que está entre  $1710 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  está asociada al estiramiento vibracional el grupo carboxilo y/o carbonilo, (c) la banda de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a dobles enlaces, mientras que (d)  $1180 \text{ cm}^{-1}$  y (e)  $595 \text{ cm}^{-1}$  al estiramiento de CO y a la deformación vibracional del OH fuera del plano, respectivamente. (Lima et al., 2013; Saleh et al., 2013; Shu et al., 2017; G. Zhang et al., 2019; X. Zhang et al., 2018)

Al comparar los espectros de infrarrojo del CA con los espectros de los catalizadores (Figura 3-13), se observa que son muy similares, sin embargo, se observa la aparición de una banda (f) entre  $1170 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  que se puede asociar a la unión de oxígeno con el metal producto de la impregnación de las fases activas, las otras bandas ya identificadas en el carbón activado no son modificadas.

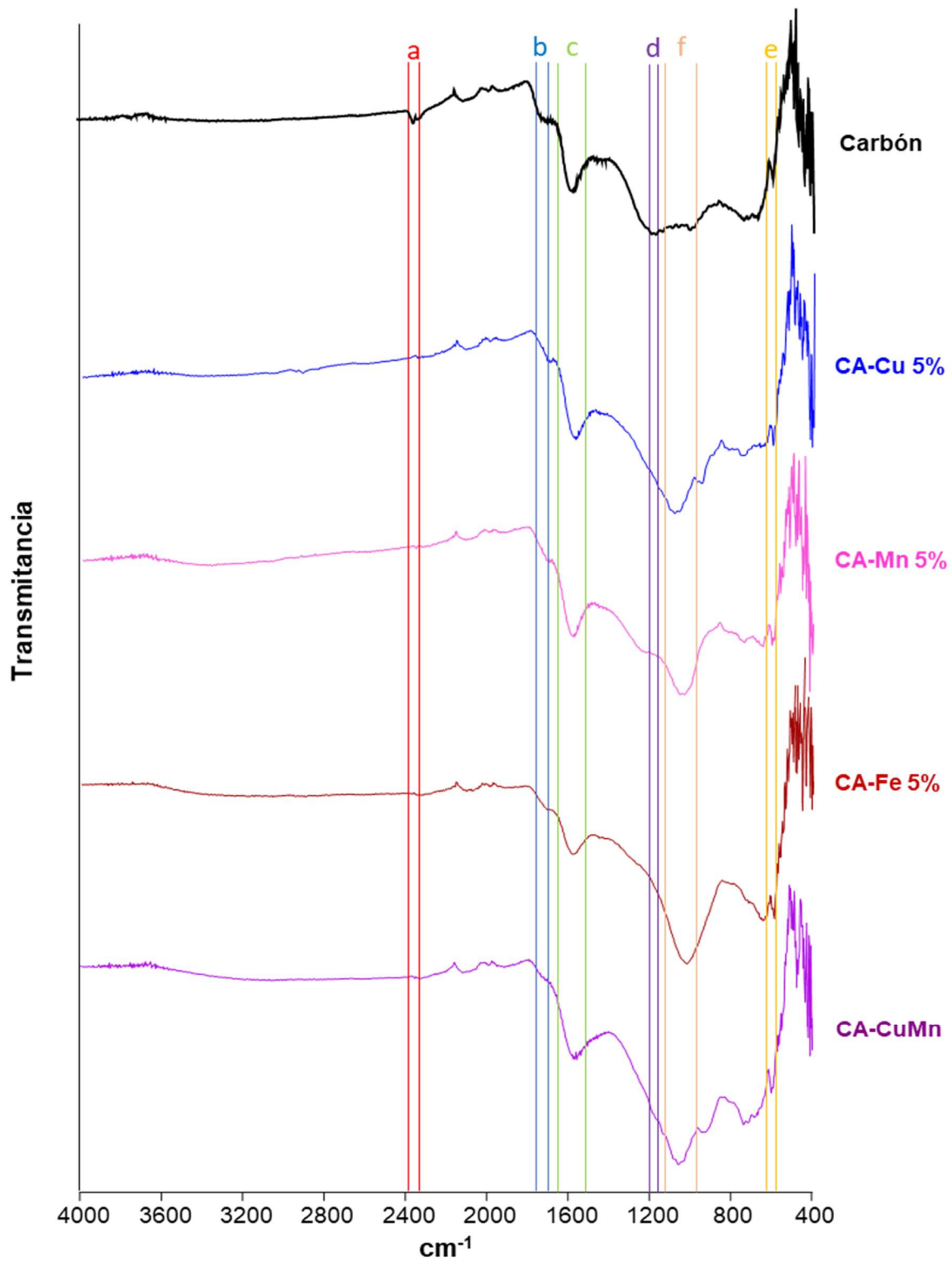
**Figura 3-13:** Espectros infrarrojo (FTIR) para los catalizadores.

Fuente: Propia

Con los espectros infrarrojo de cada sólido, se hace una gráfica comparativa (Figura 3-14) donde se comprueba que las bandas de los grupos funcionales identificadas en el carbón activado son iguales a las de los catalizadores sintetizados sin afectar la intensidad de las señales, además se relaciona la nueva señal generada por la banda que se asocia a los óxidos metálicos incorporados en cada catalizador. la incorporación de los metales cobre, manganeso, hierro y la mezcla (Cu-Mn).



Figura 3-14: FTIR de CA, CA-Cu, CA-Mn, CA-Fe y CA-CuMn



Fuente: Propia

Para complementar la información obtenida en cada una de las técnicas de caracterización, cada uno de los catalizadores se somete a un proceso CWAO, en donde se puede observar de una mejor manera la relación que existe entre las propiedades físicas de los catalizadores y la actividad catalítica.

## **4. Actividad catalítica**

Con los resultados obtenidos de la caracterización de los sólidos se procede a un análisis más detallado en la comparación de estos y la actividad catalítica que se presenta en este capítulo. Adicionalmente, se estudió cada uno de los efectos evaluados que se pueden considerar dentro de un proceso CWAO como son: el estudio con diferentes fases metálicas, cargas de la mejor fase activa, métodos de impregnación para el mejor catalizador y variaciones en la carga del mejor catalizador.

A partir de los resultados de actividad de las tres fases metálicas (Cu, Mn y Fe), se determina que el mejor catalizador es el que está conformado por el carbón activado como soporte y el cobre como fase activa con una carga del 5%.

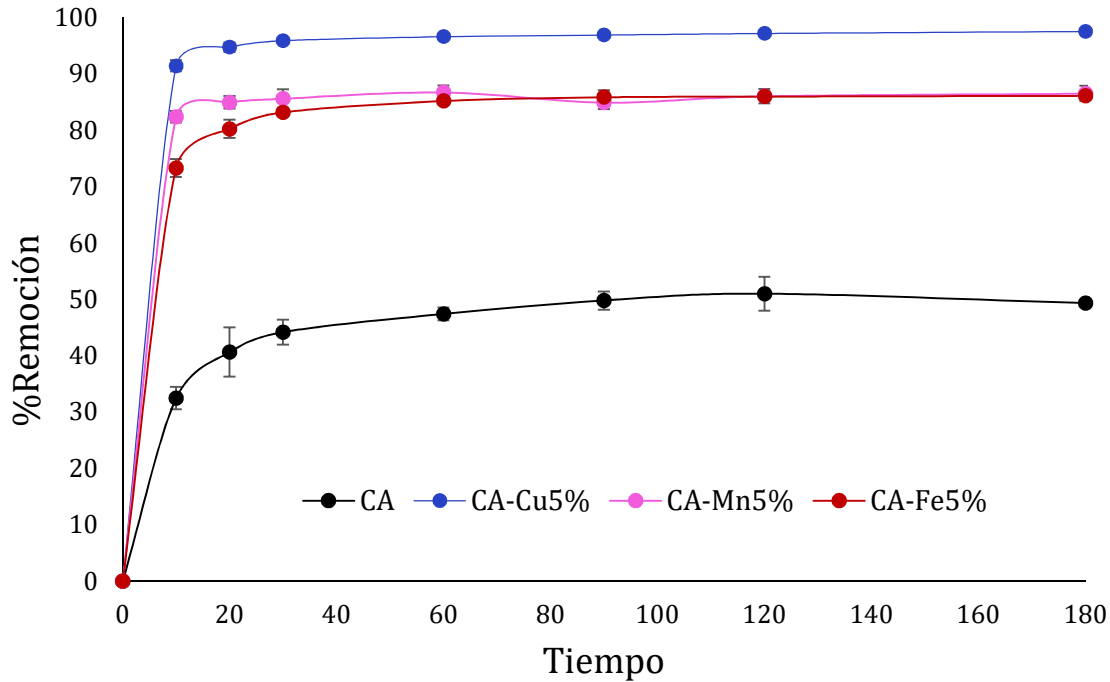
La actividad catalítica se evalúa teniendo en cuenta el procedimiento que se señaló en la Figura 3-1, el cual hace referencia a como se deben ir seleccionando los sólidos sintetizados. Para recordar, en la oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO) se utilizaron 200 mL de agua de tinción de Gram, se realizó en condiciones ambientales de 20°C y presión atmosférica, con agitación de 200 rpm y con un flujo de aire de solo 2 mL/min. Para hacer el seguimiento de las reacciones como primera técnica se usa la espectrofotometría UV-Vis.

### **4.1 Efecto de las fases activas Cu, Mn y Fe**

La actividad catalítica evaluada para los catalizadores CA-Cu 5%, CA-Mn 5% y CA-Fe 5% y la comparación con el soporte (CA), se representa en la Gráfica 4-1. En esta gráfica se ve como el catalizador con fase activa de cobre logró un porcentaje de remoción de los contaminantes mayor a la de los otros catalizadores (manganeso y hierro como fase activa), además que el CA-Cu es el que presenta mayor velocidad de remoción ya que en tan solo 20 minutos se logró un 95% de remoción, el catalizador que le sigue en mejor

actividad es el CA-Mn que alcanzó el 87% de remoción a los 20 minutos. Los porcentajes de remoción hasta las 3 horas de reacción para todos los sólidos se encuentran en la Tabla 4-1.

**Gráfica 4-1:** Actividad catalítica efecto fases activas.



**Tabla 4-1:** Porcentajes de remoción a las 3 horas.

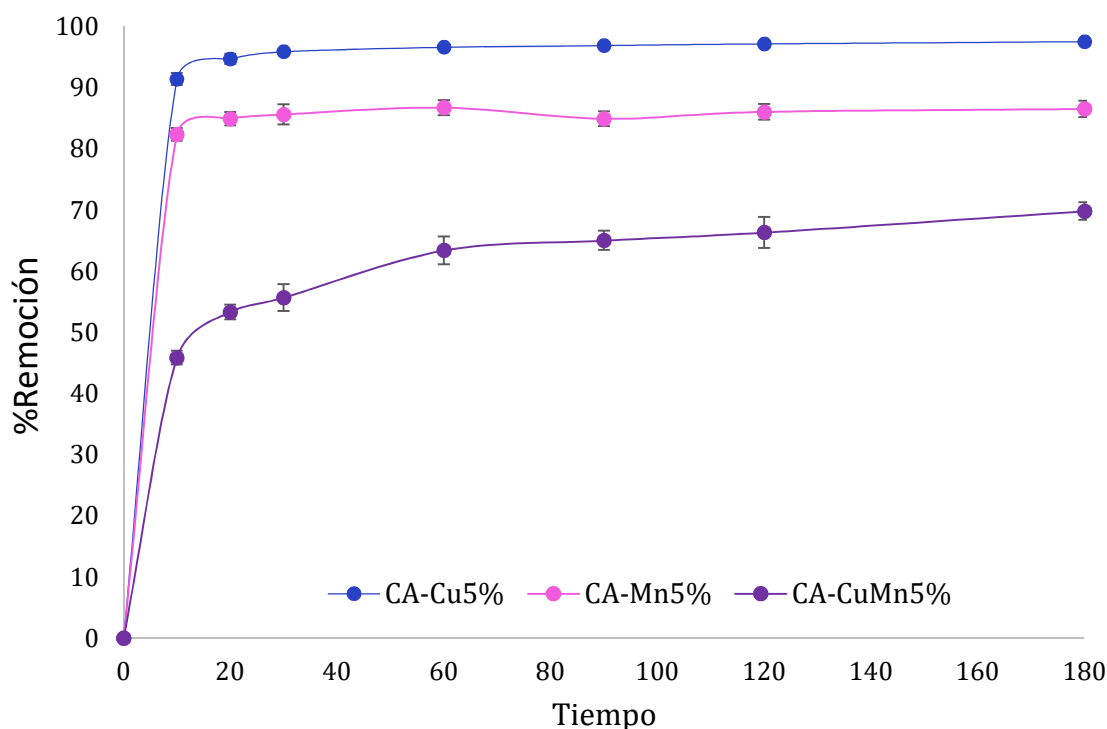
Sólido	CA	CA-Cu	CA-Mn	CA-Fe
% de remoción	54 ± 0,4	98 ± 0,2	87 ± 0,3	86 ± 0,6

Con los resultados anteriores se procedió hacer un catalizador que contenga en su fase activa una mezcla de los dos mejores metales, con la finalidad de estudiar un posible efecto cooperativo entre las dos fases metálicas, por lo tanto, se preparó un sólido con una mezcla de CuMn en relación 1:1 manteniendo un 5% entre los dos metales.

## 4.2 Estudio del catalizador bimetalico

Lo que se busca con esta mezcla de Cu y Mn en la misma relación (1:1), es identificar si existe un efecto cooperativo entre estos metales que están conformando la fase activa; después de 3 horas de reacción en la Gráfica 4-2 se observa que el catalizador bimetalico (CA-CuMn) tiene menor rendimiento, debido a que solo llega a un 71,5% de remoción del contaminante, resultado que señala que no existe un efecto cooperativo entre los dos metales, ya que la remoción de la mezcla es inferior a la de los metales por separado.

**Gráfica 4-2:** Actividad catalítica efecto fases activas.



Los resultados concuerdan con la caracterización que se les realizó a los sólidos, ya que en los difractogramas (Figura 3-3) el catalizador de cobre al 5% presenta mayor definición en las señales, picos más definidos y mejor cristalinidad y como lo señala (Hernández Archila, 2019) esto permitió tener mejor actividad en procesos de oxidación; en propiedades texturales se caracterizó por tener menor área superficial a los demás sólidos, pero esto se atribuyó a que la fase activa presenta una buena dispersión factor que favorece a los procesos oxidativos ya que la fase activa se encontraría principalmente en

la superficie del catalizador, esto verificado mediante micrografías SEM y por mapeos de los elementos que conforman cada uno de los catalizadores. Por otro lado, los resultados de la actividad catalítica confirman que las pequeñas cantidades de algunos elementos encontrados en el carbón activado por la técnica EDX, no afectan el proceso de eliminación de los contaminantes, teniendo en cuenta que, al realizar las debidas reacciones para el proceso de eliminación de colorantes, el CA presenta un porcentaje de remoción mucho menor respecto a los que arrojan los catalizadores.

En cuanto a los perfiles de temperatura programada de reducción, el que presenta menores temperaturas de reducción (aproximadamente 280°C) es el catalizador conformado por CA-Cu 5%, implicando una mejora de los procesos redox en bajas temperaturas, resultado que se correlaciona con una mejor actividad catalítica frente a la eliminación de colorantes en aguas residuales. A pesar de que el hierro en muchos trabajos es el metal que más promete en cuanto a los procesos de oxidación (Celis-Salazar et al., 2015; Penagos Vega & Barrera Castro, 2019; Samrot et al., 2021), en este trabajo es uno de los que menor porcentaje de remoción del contaminante presenta y esto se le puede atribuir al hecho de que el proceso de reacción se lleva a cabo en un ambiente neutro, desfavoreciendo el mayor poder redox del hierro que se encuentra en pH ácidos.

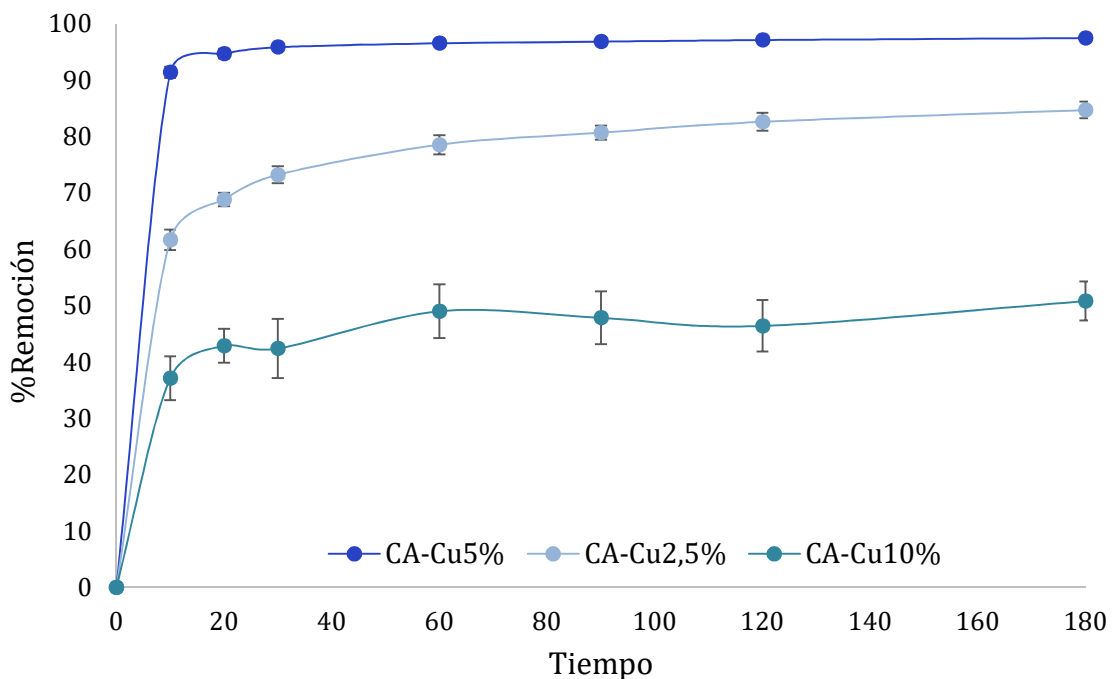
Por último, mediante un análisis estadístico se verifica la diferencia significativa entre el soporte y cada uno de los catalizadores sintetizados, encontrando que hay diferencias significativas entre los mismos al obtener un valor  $P < 2,2 \times 10^{-16}$ , lo cual indica la poca probabilidad que existe en que los valores de porcentajes de remoción sean iguales para los diferentes sólidos (Ver anexo B).

### **4.3 Efecto de la carga de la fase activa**

Después de seleccionar como mejor catalizador al CA-Cu debido a sus características estructurales, morfológicas, texturales y de actividad catalítica, es necesario identificar cuál de los porcentajes de metal de cobre es el más efectivo, para tal efecto, se estudiaron diferentes porcentajes por encima y debajo del analizado: 2,5% y 10% de carga de la fase activa (cobre). En esta evaluación después de 3 horas de reacción, se obtuvo que el sólido con una carga de 2,5% de Cu tiene un porcentaje de remoción del 86%, para la carga de 5% de Cu 98% y para la carga de 10% de Cu 50% (Grafica 4-3), a partir de estos

resultados, se pudo identificar que la carga con mejor actividad catalítica sigue siendo la de 5% del metal y el que presenta menor actividad es el de 10%, esto se puede atribuir a que al tener una mayor cantidad de la fase activa no necesariamente involucra más sitios activos (mayor actividad), la dispersión y distribución del mismo se ve afectada al acumularse el metal en pocos puntos formando gránulos (proceso de nucleación) lo cual posteriormente no permite una interacción efectiva entre la fase activa y el contaminante.

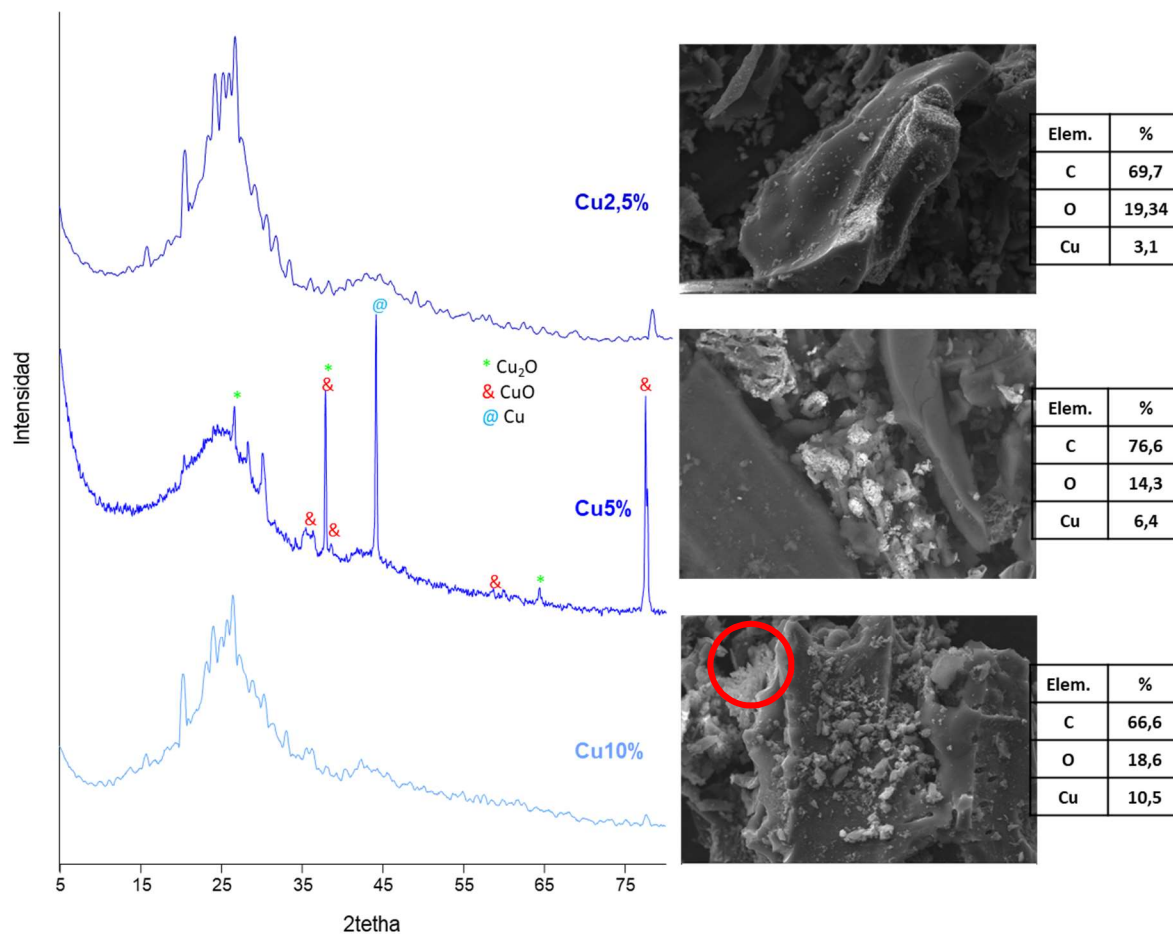
**Gráfica 4-3:** Actividad catalítica efecto carga del metal.



Los resultados que se obtienen en la Gráfica 4-3 confirman que el mejor catalizador continúa siendo el que tiene una carga del 5% de fase activa (cobre), lo anterior se puede atribuir a que la cristalografía de los catalizadores CA-Cu 2,5% y CA-Cu 10% se ve afectada como se muestra en la Figura 4-1, las señales de estas dos cargas están mucho menos definidas e intensas, señalando la amorficidad o empobrecimiento de las fases del cobre en superficie. Adicionalmente, en las micrografías por SEM y la información que arroja el análisis elemental (Figura 4-1) se puede elucidar, en el caso del cobre al 2,5% que la presencia de la fase activa es poca y para el sólido con 10% se puede identificar que permite la formación de gránulos en superficie y en algunos sitios una especie de

coliflor (círculo rojo) lo cual puede implicar una aglomeración de la fase activa (Cu) y por lo tanto, esto afecta la superficie e interacción entre la fase activa y los contaminantes.

**Figura 4-1:** XRD y micrografías de CA-Cu 2,5%; CA-Cu 5% y CA-Cu 10%



Fuente: Propia

#### 4.4 Efecto del método de impregnación

Teniendo nuevamente presente que el catalizador CA-Cu 5% presenta la mejor actividad catalítica, con el fin de verificar si el método de incorporación de la fase activa en el CA tiene algún efecto en la síntesis del catalizador y siguiendo algunas de las recomendaciones que se presentan en la literatura (Benhamed et al., 2016; Ertl et al., 2008; Jin et al., 2016; N. Zhang et al., 2018), se realiza la evaluación de 5 metodologías las cuales se sintetizan con modificaciones mínimas en la metodología de impregnación (Tabla



4-2). La síntesis de los catalizadores se realiza únicamente con el precursor del metal de cobre.

**Tabla 4-2:** Variaciones del método de impregnación de la fase activa.

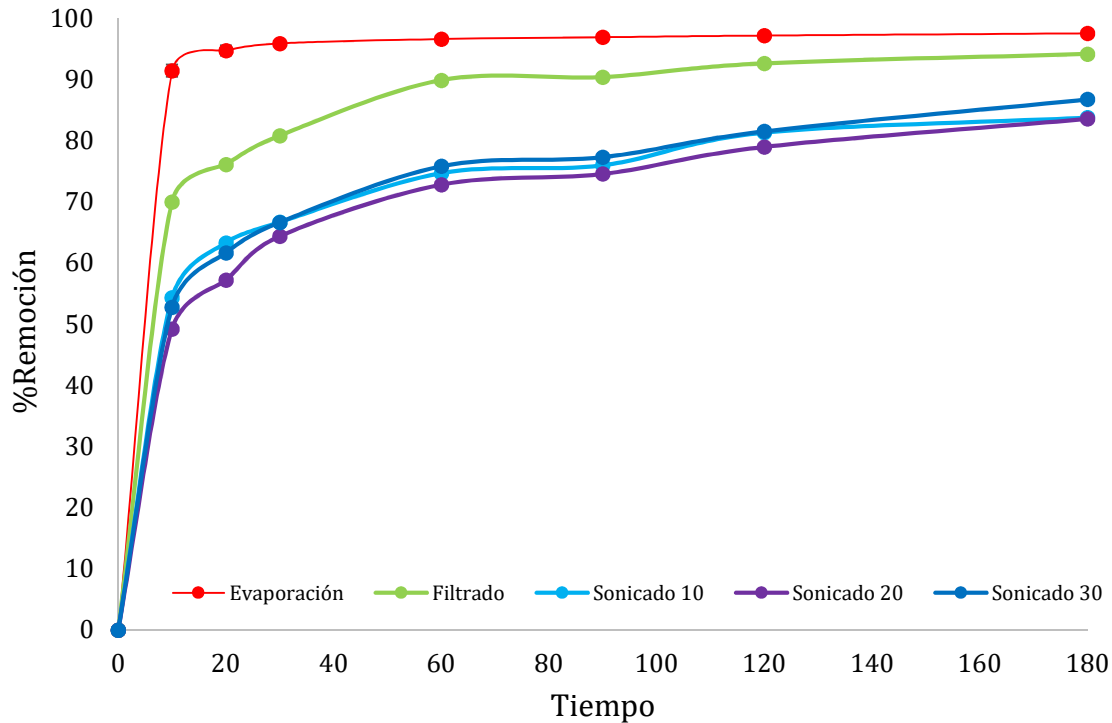
<b>Método de impregnación</b>	<b>Modificación</b>
Impregnación con evaporación	Después de cumplir el tiempo de envejecimiento, se retira el sobrenadante luego del lavado y se procede a secar el sólido a una temperatura de 60°C por 12 horas.
Impregnación con filtración	Cumplido el tiempo de envejecimiento, se realiza los lavados y posteriormente se filtra toda la solución y luego se seca el sólido que queda en el filtro.
Impregnación con 10 min de ultrasonido	En este caso el tiempo de envejecimiento de una noche no aplica, lo que se busca es disminuir ese tiempo usando ultrasonido para que ayude a la impregnación de la fase activa en el soporte; se manejan tres tiempos de ultrasonido, 10, 20 y 30 minutos, después de ese tiempo se sigue con el procedimiento normal de secado y calcinación.
Impregnación con 20 min de ultrasonido	
Impregnación con 30 min de ultrasonido	

En la Gráfica 4-4 se observan las diferencias en la actividad catalítica dependiendo del método de impregnación, resaltándose el método de evaporación como el mejor en cuanto a remoción de los colorantes, también se puede identificar que los que fueron sonicados presentan un buen porcentaje de remoción en 3 horas de reacción de hasta el 85%, sin embargo, no son tan eficientes y rápidos como los de evaporación y filtrado, ya que la remoción que logran ellos es del 98% y 94% respectivamente.

No obstante, los resultados de porcentajes de remoción fueron muy buenos para todos los métodos (Tabla 4-3), ya que son mayores al 80% de eliminación de los colorantes de tinción de Gram presentes en el agua, pero esas pequeñas diferencias en la evaluación sugieren que el método de impregnación influye en la actividad y, por lo tanto, es necesario

corroborar con técnicas de caracterización si hay cambios de las fases debido al proceso de impregnación.

**Gráfica 4-4:** Actividad catalítica efecto método de impregnación.



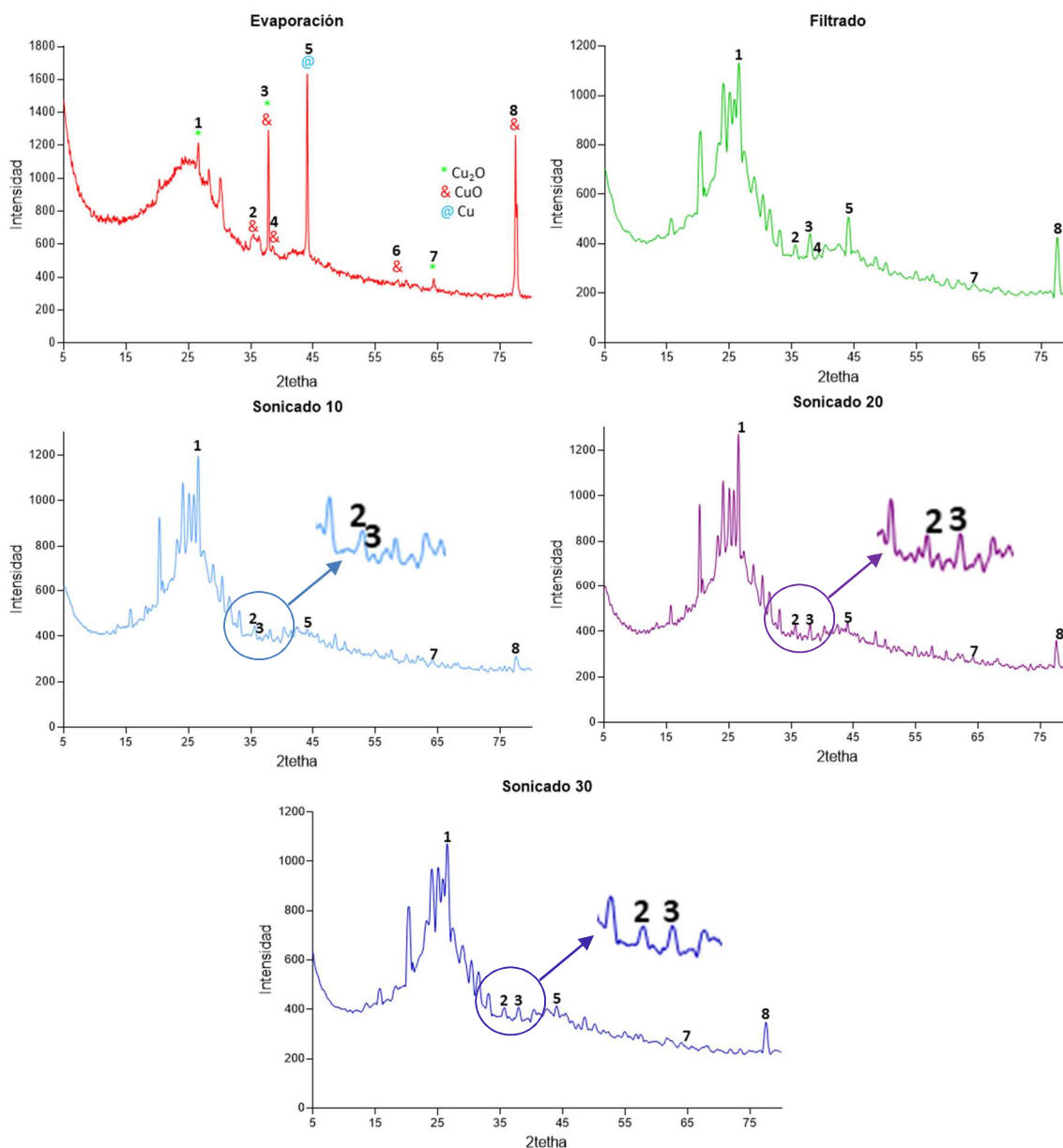
**Tabla 4-3:** Porcentajes de remoción de los métodos de impregnación

Método impregnación	% Remoción
Evaporación	97,7 ± 0,2
Filtrado	94,1 ± 0,2
Sonicado 10	83,8 ± 0,3
Sonicado 20	83,5 ± 0,2
Sonicado 30	86,7 ± 0,1

En la Figura 4-6 se encuentran los difractogramas de rayos X y se puede establecer que en el proceso de filtración hay una disminución considerable en la intensidad de las señales 3, 5, 7 y 8, pero una mejor definición en la señal 2 y la desaparición de la señal 6; para los procesos de sonicado a 10, 20 y 30 minutos las señales 4 y 6 desaparecen completamente (en los zoom de cada difractograma se puede observar que la señal 4 es ausente) las

cuales son atribuidas a la fase del óxido CuO, esto no quiere decir que ya no se encuentra esta especie, sino que la cantidad o la fase no se encuentra en una cantidad considerable para que sea detectable, respecto a las señales 2, 3, 5, 7 y 8 disminuyen considerablemente, lo cual afecta la efectividad del proceso catalítico.

**Figura 4-2:** XRD de los métodos de impregnación

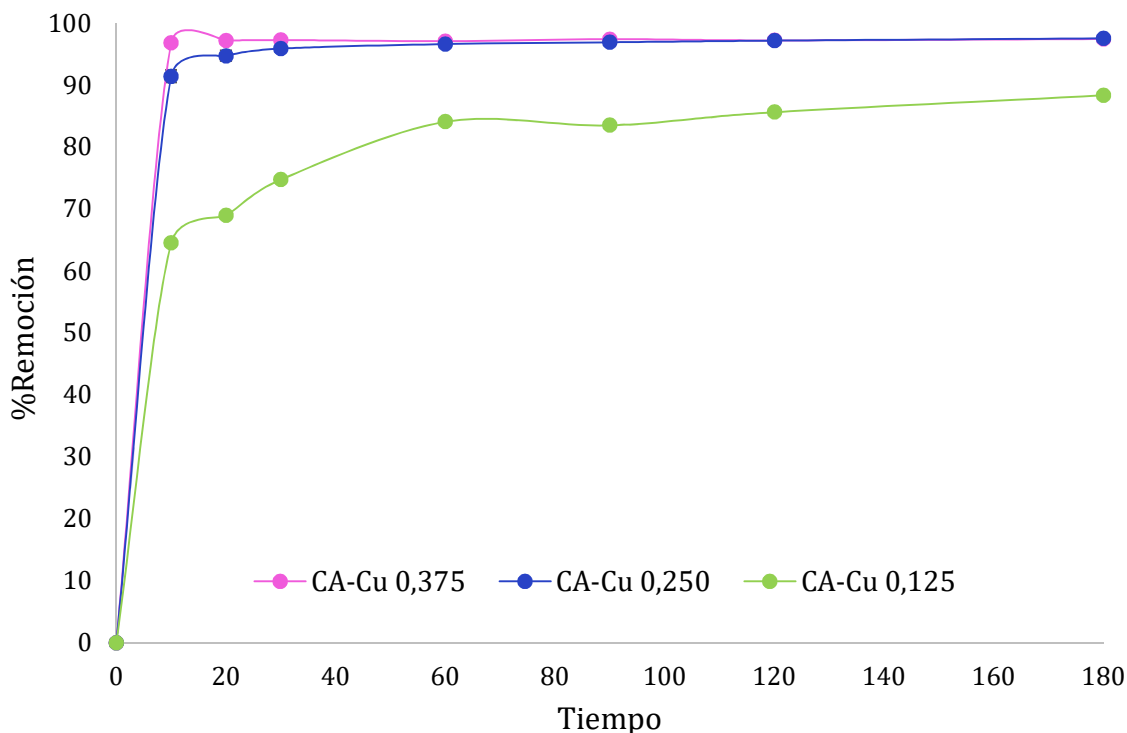


Fuente: Propia

## 4.5 Optimización de la carga de catalizador

Es comúnmente señalado que entre mayor sea la cantidad de catalizador, mejores resultados se van a obtener en los porcentajes de remoción de los contaminantes, sin embargo, esta afirmación no es completamente acertada, teniendo en cuenta que el catalizador para los procesos CWAO es el elemento principal y el más costoso. Debido a que en esta tesis se busca que los procesos de remoción se lleven a cabo en condiciones moderadas, también es necesario evaluar la influencia que tiene la carga del catalizador (g/L) para establecer las mejores condiciones de operación de la reacción. Según la literatura las cargas de catalizador más comunes son 1 g/L o 0,5 g/L (Vallet et al., 2012; P. Wang et al., 2020b), sin embargo, al realizar las pruebas iniciales con estas cantidades el proceso de remoción se daba muy rápido y no era posible hacer las mediciones pertinentes para estimar la actividad catalítica, por esta razón, se decide usar una carga de 0,250 g/L, un punto por abajo 0,125 g/L y un punto por arriba 0,375 g/L.

**Gráfica 4-5:** Actividad catalítica efecto carga de catalizador.



De acuerdo con los resultados obtenidos (Gráfica 4-5), se expone que las cargas con mejor actividad son 0,250g/L y 0,375g/L, con un porcentaje de remoción de aproximadamente

97% en tres horas de reacción, aunque la carga de 0,250g/L requiere un poco más de 20 minutos para llegar por completo a ese porcentaje de eliminación de los colorantes de tinción de Gram, se considera que es la mejor cantidad de catalizador para llevar a cabo el proceso CWAO teniendo en cuenta que en los procesos catalíticos siempre se busca que el catalizador sea eficiente con la menor masa posible, al ser el insumo de mayor costo.

## 4.6 Carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO)

La medición del carbono orgánico total es una técnica importante para determinar qué tan selectivos son los diferentes catalizadores sintetizados y evaluados para la remoción de los colorantes de tinción de Gram presentes en el agua de estudio. Como se ha nombrado en capítulos anteriores, los colorantes CV y FB son de una alta toxicidad y baja degradabilidad (Cao et al., 2019; Sabnis, 2010; L. Wang et al., 2021a), por esta razón es necesario no solo remover dichos colorantes de los efluentes, si no también que los catalizadores estén ayudando hacer una transformación u oxidación de los contaminantes. En la Tabla 4-4 se consignan los resultados del porcentaje de remoción y de disminución del carbono orgánico total de los seis principales catalizadores después de 3 horas de reacción; en cuanto al COT no se observa una diferencia significativa entre los catalizadores analizados pese a que ya se había llegado al máximo porcentaje de remoción, por lo tanto, se realizan mediciones a las 8 y 24 horas (Tabla 4-5), esto con el fin de confirmar que sólido es más efectivo/selectivo.

**Tabla 4-4:** Porcentajes de disminución de COT

<b>Catalizador</b>	<b>% Remoción</b>	<b>% Disminución COT</b>
CA-Cu 5%	98	23,2
CA-Mn 5%	87	22,6
CA-Fe 5%	86	19,9
CA-CuMn 5%	72	19,4
CA-Cu 2,5%	87	25,8
CA-Cu 10%	50	19,2

Con los datos del porcentaje de disminución de COT a las 8 y 24 horas (Tabla 4-5), se puede observar que entre algunos sólidos hay diferencia significativa entre los catalizadores, como es el caso del CA-Fe que tiene un porcentaje de disminución entre 10 y 12 unidades porcentuales menos que los demás; los catalizadores conformados por cobre y manganeso como fase activa tienen porcentajes de disminución de COT o selectividades muy similares, sin embargo, el porcentaje de remoción confirma que el CA-Cu 5% es el mejor en cuanto actividad catalítica (porcentaje de remoción) y selectividad (porcentaje disminución de COT).

**Tabla 4-5:** Porcentajes de disminución de COT a 8 y 24 horas

<b>Catalizador</b>	<b>% COT 8 h</b>	<b>% COT 24 h</b>
CA-Cu 5%	55,6	80,2
CA-Mn 5%	54,3	79,3
CA-Fe 5%	42,1	68,7
CA-CuMn 5%	40,6	71,7
CA-Cu 2,5%	47,6	79,1
CA-Cu 10%	43,0	74,2

Adicionalmente, en las Tablas 4-4 y 4-5 se evidencia una diferencia de más de 30 puntos porcentuales entre los porcentajes de reducción de COT a las diferentes horas de muestreo en un mismo catalizador, esto puede elucidar que pese a no tener una intensidad de color alta (indicado por el porcentaje de remoción, medido por espectrofotometría UV-Vis) aún en el efluente hay presencia de materia orgánica y que con el transcurso del tiempo esa materia orgánica se va mineralizando completamente. Por último, con los porcentajes de COT obtenidos a diferentes horas, se puede asumir que en el proceso de remoción no se está presentando únicamente un fenómeno de adsorción, sino que está ocurriendo un fenómeno de transformación química.

Otro de los parámetros que se considera fundamental para describir lo que está pasando con el proceso catalítico y el tratamiento de aguas en general, es la medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), ya que es un indicador de la cantidad de materia orgánica presente en un efluente. Después de usar los catalizadores en el proceso CWAO para la eliminación de los colorantes CV y FB, a las 3 horas se toma la muestra para medir el DQO; los resultados que se encuentran en la Tabla 4-6 indican que el catalizador de

CA-Cu 5% es el que alcanza una mayor eliminación de la Demanda Química de Oxígeno con un porcentaje de 39,8% y le sigue el CA-Mn 5% con 39,4%, resultados que relacionan el comportamiento a la oxidación de las moléculas de interés (CV y FB).

**Tabla 4-6:** Porcentajes de reducción DQO

<b>Catalizador</b>	<b>% DQO</b>
CA-Cu 5%	39,8
CA-Mn 5%	39,4
CA-Fe 5%	23,1
CA-CuMn 5%	23,8
CA-Cu 2,5%	24,4
CA-Cu 10%	24,1

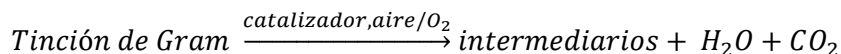
La evaluación de estos dos parámetros es importante hacerla, dado que la información arrojada por cada técnica se complementa al medir de manera indirecta la cantidad de carbono orgánico que aún se encuentra presente en el efluente que se está tratando, eso se evidencia al observar la tendencia de los porcentajes de reducción tanto de COT como de DQO, donde los catalizadores CA-Cu 5% y CA-Mn 5% son los que tienen un mayor porcentaje de disminución en ambos casos, sin embargo, en la actividad catalítica hay una diferencia significativa entre estos dos catalizadores (Ver anexo B) y por eso se sigue confirmando que el mejor catalizador es el compuesto por carbón activado como soporte y cobre al 5% como fase activa.

## 4.7 Cinética del proceso de oxidación

La cinética desarrollada en este trabajo de maestría describe la oxidación/degradación de los colorantes de tinción de Gram mediante la implementación del proceso de oxidación húmeda catalítica asistida con aire (CWAO). Para determinar la cinética de esta reacción, se hizo el seguimiento de cambio de concentración de los colorantes de tinción de Gram en el transcurso del tiempo mediante la medición de absorbancia por espectrofotometría UV-Vis. Se planteó una reacción ideal en donde se asume que los colorantes de tinción de Gram son un solo contaminante (Ver anexo A) en fase acuosa a temperatura ambiente, en presencia de un catalizador CA-Cu 5%, agitación magnética y un flujo de aire constante de 2mL/min y que se mineraliza completamente en agua y dióxido de carbono, sin

embargo, como se ha descrito en la literatura (Castro Carreño & Rojas Chitiva, 2018; Penagos Vega & Barrera Castro, 2019; Riaño Hincapie, 2018), en muchos de los procesos de oxidación no se llega a la mineralización completa y por eso es importante considerar la Ecuación 4-2.

**Ecuación 4-1:** Posible reacción real



Basándose en la literatura, se asume que el mecanismo de la oxidación es mediante el uso del suministro de aire y del oxígeno que se encuentra en la superficie del catalizador, los cuales son esenciales para la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  para que posteriormente se dé la descomposición de las cadenas de los colorantes. (J. Liu et al., 2012b; Sushma et al., 2018a; Y. Xu et al., 2017)

#### 4.7.1 Orden de reacción

El orden de reacción es importante hallarlo para definir la ecuación de velocidad de reacción, este factor es posible obtenerlo de manera experimental al realizar mediciones de concentración del reactivo de interés en el transcurso del tiempo. La remoción de colorantes mediante procesos de adsorción/oxidación conllevan a que generalmente la reacción sea de tipo pseudo primer orden, esto soportado en la literatura (Kassem et al., 2021; Saini & Dey, 2021; Saravan et al., 2020).

Sin embargo, al verificar si la reacción cumple con la ecuación de pseudo primer orden, los datos no se ajustan a ese orden de reacción, para este caso en particular los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de segundo orden, por eso se expresa la ley de velocidad en la Ecuación 4-2, cabe aclarar que la tinción de Gram (TG) se toma como único reactivo ya que la evaluación catalítica se realizó a una sola longitud de onda que es la característica de la mezcla.

**Ecuación 4-2:** Ecuación de velocidad

$$-r_{TG} = k[TG]^2$$



Debido a que la Ecuación 4-2 se debe linealizar, primero es necesario derivar o presentar la ecuación diferencial (Ecuación 4-3) y posteriormente integrar con  $C_A = C_{A0}$  para obtener la ecuación de velocidad de segundo orden (Ecuación 4-4) y así graficar para corroborar que esta reacción cumple con este tipo de orden.

**Ecuación 4-3:** Ecuación de velocidad diferencial

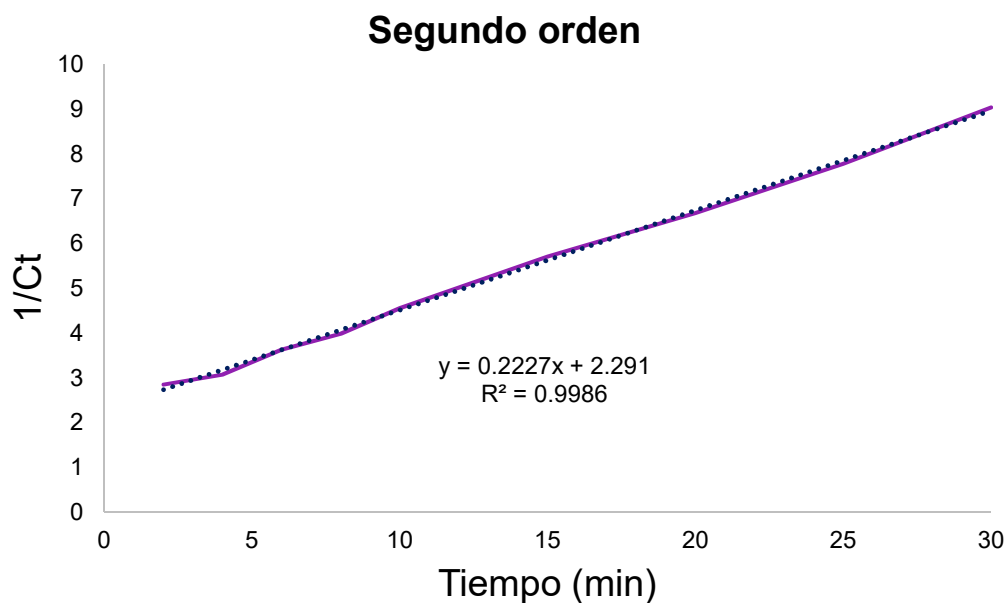
$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = kC_{TG0}^2$$

**Ecuación 4-4:** Ecuación de velocidad para segundo orden

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Como el proceso de remoción de los colorantes de tinción de Gram es relativamente rápido, el estudio cinético se realiza entre los primeros 30 minutos de reacción, como se puede observar en la Grafica 4-6.

**Gráfica 4-6:** Orden de reacción para remoción de colorantes de tinción de Gram.



Al obtener la línea de tendencia junto con un  $R^2$  de 0,9986, lo cual indica que el coeficiente de determinación es alto y que la línea de tendencia está muy cerca a los datos experimentales, además, se comprueba que este tipo de reacción cumple con el segundo orden, por lo tanto, la expresión de ecuación de velocidad para la oxidación de colorantes de tinción de Gram con un catalizador CA-Cu 5%, es la que se indica en la Ecuación 4-5.

**Ecuación 4-5:** Expresión ecuación de velocidad final

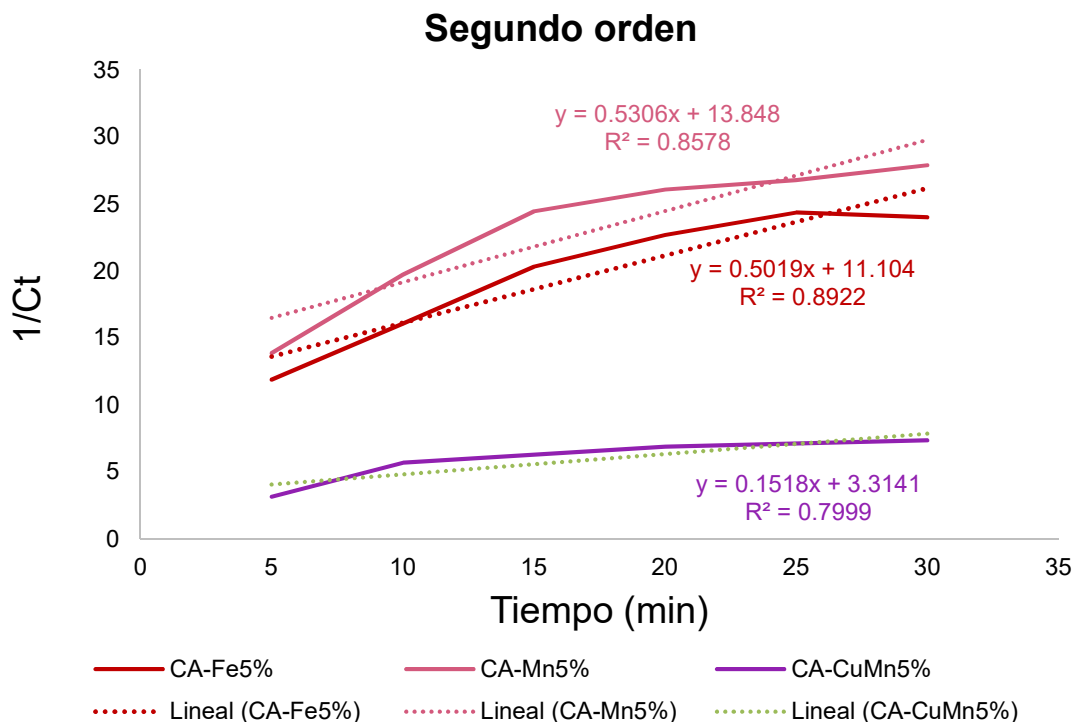
$$-r_{TG} = 0,2227 \frac{dm^3}{ppm \min} [TG]^2$$

Para llegar a la expresión de la ecuación de velocidad final fue necesario estudiar el ajuste de los datos para los diferentes órdenes de reacción y corroborar que el segundo orden de reacción es el orden correcto que define la actividad catalítica de oxidación de colorantes con CA-Cu 5%. Los resultados gráficos de las diferentes evaluaciones se encuentran en el Anexo G.

Con el fin de identificar si todos los procesos de oxidación del agua de tinción de Gram cumplen con el segundo orden de reacción, los datos que se obtuvieron de la actividad catalítica para los principales sólidos sintetizados: CA-Mn5%, CA-Fe5% y CA-CuMn5%, se ajustan a la ecuación de segundo orden (Gráfica 4-7) para determinar el valor de la constante y recordando que esta es directamente proporcional a la velocidad de reacción, comparar y rectificar que el catalizador de CA-Cu5% tiene una velocidad de reacción mayor con una excelente actividad catalítica.

En la Gráfica 4-7 se observó que la cinética para manganeso, hierro y la mezcla, no está dada por el segundo orden de reacción, al identificar que los coeficientes de determinación son de 0,8578, 0,8922 y 0,7999 respectivamente, lo cual indica que los datos están cerca al ajuste de la linealización, pero no lo suficiente para asegurar que este es el orden de reacción indicado para estos 3 catalizadores.

**Gráfica 4-7:** Gráfica segundo orden de reacción para CA-Mn5%, CA-Fe5% y CA-CuMn5%.



### 4.7.2 Cinética de adsorción

Para complementar el análisis cinético y teniendo en cuenta que los procesos catalíticos están acompañados por los procesos de adsorción, con la información obtenida de la actividad catalítica se procedió a realizar el ajuste de los datos para los dos principales modelos cinéticos de adsorción (Tran et al., 2020), en donde se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich. El primer modelo evaluado fue el de Langmuir representado por la Ecuación 4-6 linealizada.

**Ecuación 4-6:** Ecuación modelo Langmuir

$$\frac{C_t}{q_e} = \frac{C_t}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * K_L}$$

Dónde  $C_t$  hace referencia a la concentración en un tiempo  $t$ ,  $q_e$  es la cantidad de colorantes de tinción de Gram adsorbidos por unidad de masa del catalizador,  $Q_m$  es la constante de

capacidad de adsorción y  $K_L$  es la constante de la tasa de adsorción. El factor  $q_e$  se halló con la Ecuación 4-7.

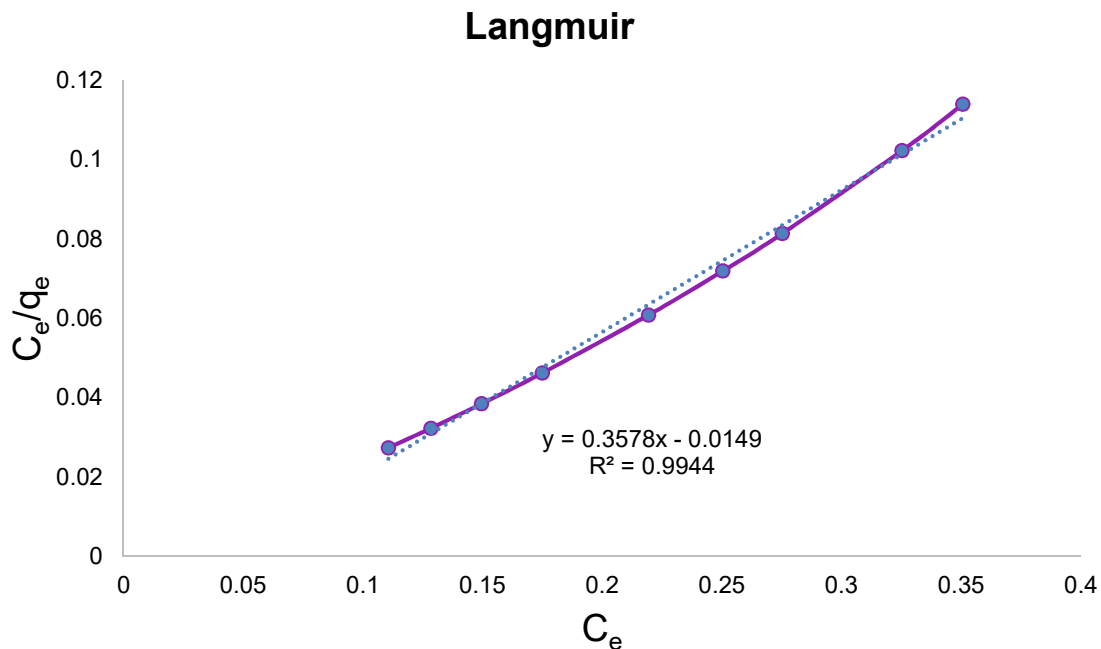
**Ecuación 4-7:** Expresión cantidad de contaminante adsorbido

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

Dónde  $C_0$  es la concentración inicial,  $C_t$  es la concentración en un tiempo  $t$ ,  $V$  es el volumen del medio de reacción y  $W$  es la masa del catalizador utilizada.

Con los datos obtenidos por espectrofotometría UV-Vis y los parámetros anteriormente nombrados, se obtuvo la Gráfica 4-8 en la cual se observa que los datos se ajustan en un alto porcentaje a este modelo, con un  $R^2$  de 0,9944 y constantes  $Q_m$  de 2,8 mg/g y  $K_L$  de 24,1 L/mg.

**Gráfica 4-8:** Gráfica cinética de adsorción modelo Langmuir.

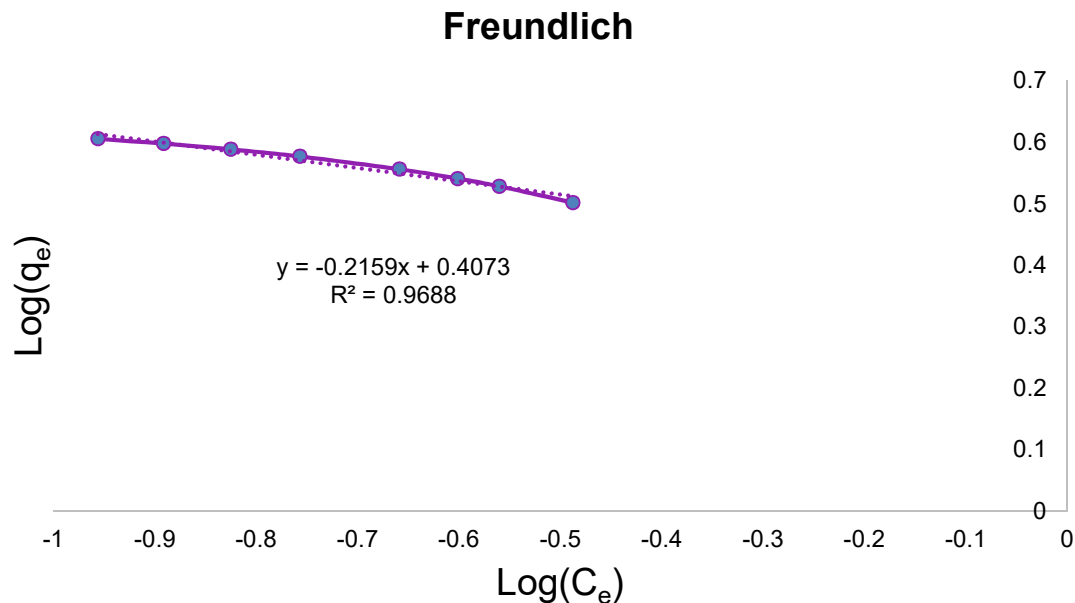


Por otro lado, el segundo modelo también evaluado fue el de Freundlich representado por una ecuación linealizada (Ecuación 4-8).

**Ecuación 4-8:** Ecuación modelo Freundlich

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Dónde,  $K_F$  es la constante de capacidad de adsorción del adsorbente y  $n$  indica la favorabilidad del proceso de adsorción. Se ajustaron los datos obtenidos de la actividad catalítica y se obtuvo la Gráfica 4-9 e indica que los datos se ajustan en un buen porcentaje a este modelo, con un  $R^2$  de 0,9688 y una constante  $K_F$  de 2,6 [(mg/g) / (mg)<sup>1/n</sup>] y  $n$  de 4,6.

**Gráfica 4-9:** Gráfica cinética de adsorción modelo Freundlich.

De acuerdo con las gráficas de los 2 modelos cinéticos de adsorción, se puede concluir que el mejor ajuste se da para Langmuir, mostrando que el proceso de adsorción está ocurriendo con la formación de una monocapa y por lo tanto indica que los sitios de adsorción son muy similares u homogéneos, sin embargo, el modelo Freundlich presenta un buen coeficiente de determinación y este modelo es más acorde teniendo en cuenta que es la representación de sistemas heterogéneos. (Karaman et al., 2022; Tran et al., 2020).



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

- El carbón activado de caucho de llanta es un buen soporte para las fases activas que se usaron en este trabajo, además presenta una buena adsorción con pequeñas cantidades del material.
- En la evaluación de la carga de la fase activa se pudo ver que la relación de porcentaje de fase activa – actividad catalítica no es directamente proporcional, ya que entre mayor porcentaje de metal incorporado menor es su actividad catalítica, por la ocupación u obstrucción de la fase metálica en el soporte.
- Al culminar el desarrollo de esta tesis se encontró que el mejor catalizador es el formado por carbón activado y cobre 5%, alcanzando un porcentaje de remoción de los colorantes de tinción de Gram del 98% en 3 horas de reacción.
- El mejor método de impregnación es el que está acompañado por evaporación luego del proceso de envejecimiento y lavado.
- La mejor carga de operación para los procesos oxidativos es de 0,250 g/L, a pesar de que la carga de 0,375 g/L alcanza el mismo porcentaje de remoción en 10 minutos menos, pero no se considera necesario aumentar la masa del catalizador en un 50% por esta pequeña diferencia.
- Al presentar un porcentaje de remoción alto (~98%) a las tres horas de reacción, esto no necesariamente indica que el COT y DQO deben disminuir en la misma magnitud, resultado que se atribuye a los productos intermedios o finales todavía presentes en el medio de reacción. Debido a esto, la necesidad de una cuarta etapa en las plantas de tratamiento de aguas.

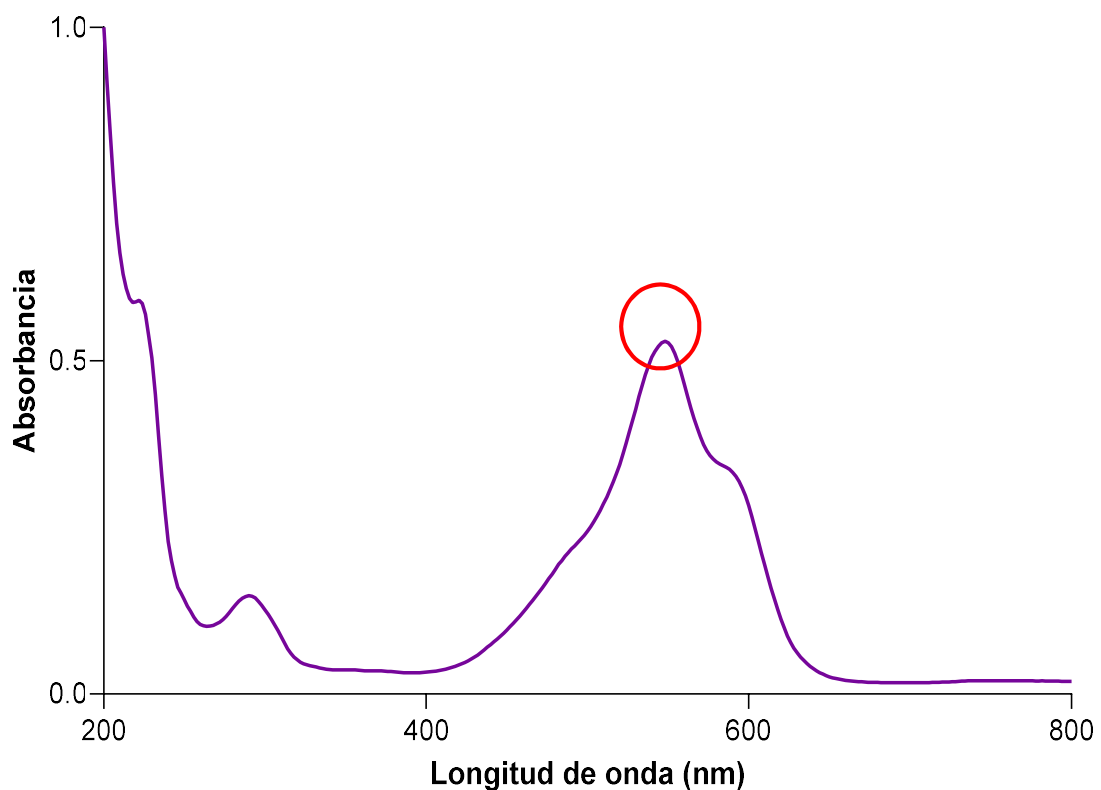
## 5.2 Recomendaciones

- Debido a que los catalizadores se usan en polvo y es muy fino, sería de gran ayuda que estos tuvieran una conformación, en algunos artículos ha funcionado el realizar esferas del sólido aglomeradas con alginato.
- A pesar de que este es un proceso CWAO, pero teniendo en cuenta algunas modificaciones observadas en literatura, se podría hacer una medición de actividad catalítica sin aire, con el fin de observar si el oxígeno superficial o de red es suficiente para que se logre un porcentaje de remoción alto.
- Como no fue posible hacer un seguimiento de la reacción mediante cromatografía de gases, se considera que debería hacerse por cromatografía líquida con espectrometría de masas con el fin de identificar las especies químicas que se están generando en el proceso de oxidación.
- Al ser los procesos catalíticos tan complejos, es necesario realizar una evaluación cinética a profundidad y es indispensable tener en cuenta el posible mecanismo de reacción, elucidar la ruta de degradación y realizar un seguimiento de reacción por técnicas cromatográficas.



## A. Anexo: Curva de absorbancia de la muestra problema.

Para identificar la longitud de onda específica del agua problema (agua con colorantes de tinción de Gram), se realiza un barrido por espectrofotometría UV-Vis desde 200 nm hasta 800 nm, en un micro lector de placa, obteniendo que 548 nm (círculo rojo) es la longitud de onda característica del agua de tinción de Gram, por lo tanto, el seguimiento del proceso de oxidación húmeda catalítica se realiza con la medición de la absorbancia a esa longitud de onda específica.

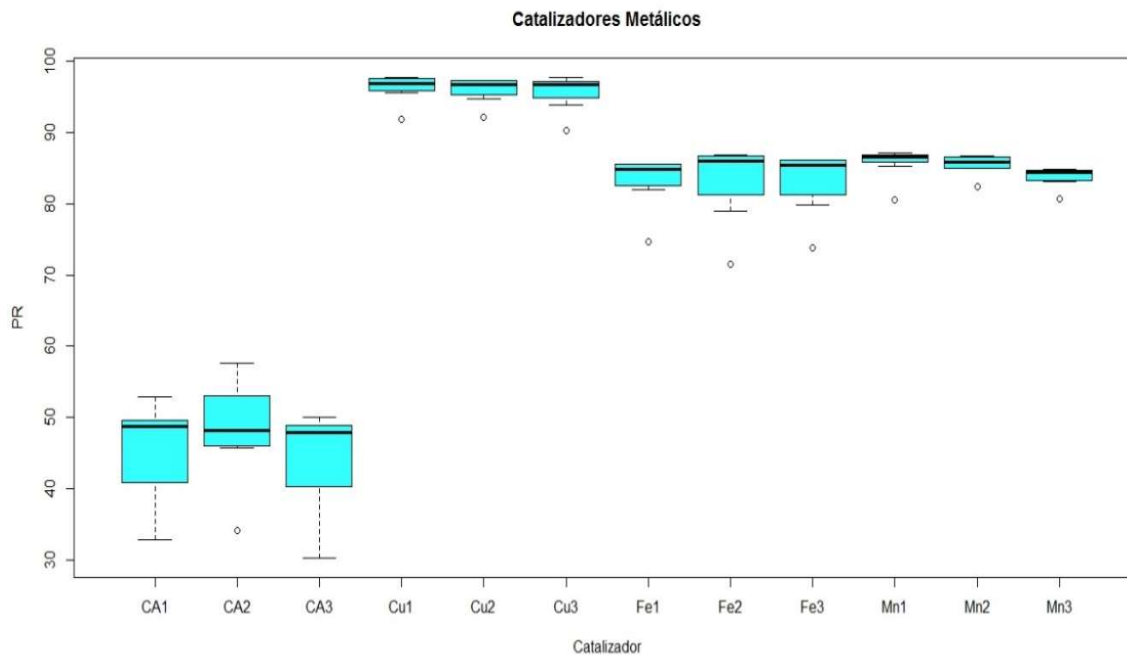


## B. Anexo: Estudios estadísticos

Para determinar si hubo diferencias significativas entre los catalizadores sintetizados, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para el efecto de las fases activas y para el efecto de la carga de cobre dentro del catalizador, obteniendo los siguientes resultados.

- Análisis de varianza para el efecto de fases activas

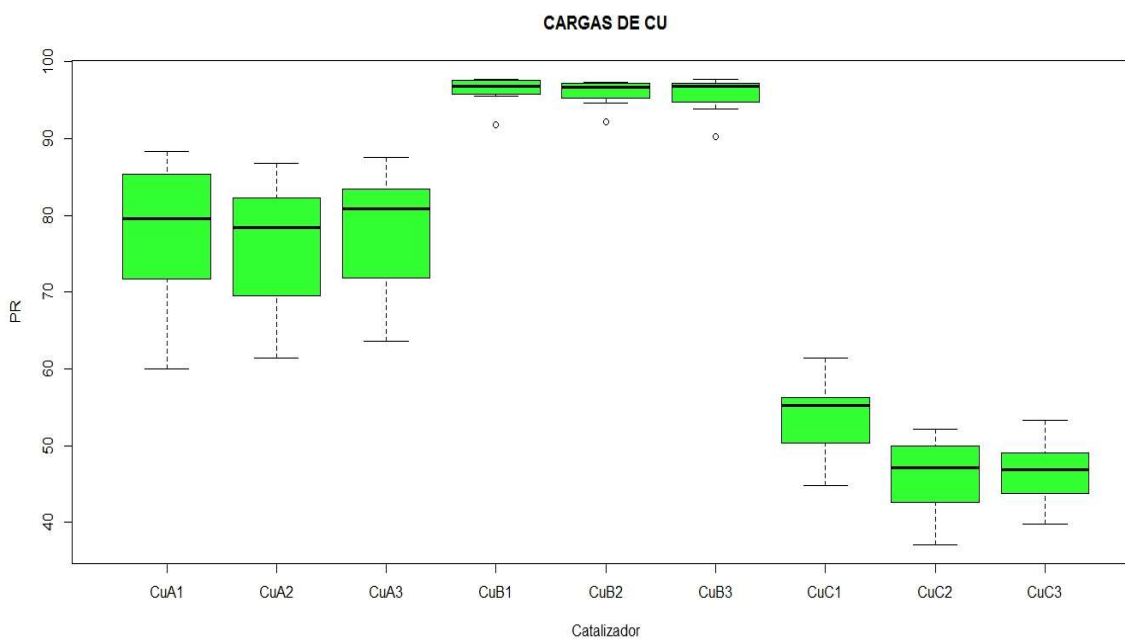
	$\Sigma$ cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor P
Tiempo	384	384,33	25,97	2,143e-06
Catalizador	34162	3105,62	209,85	<2,2e-16
Residuales	1228	14,8		



Dónde CA corresponde a carbón activado, Cu corresponde al catalizador CA-Cu5%, Fe corresponde al catalizador CA-Fe5% y Mn corresponde al catalizador CA-Mn5%, cada uno con sus respectivas replicas.

- Análisis de varianza para el efecto de cargas de Cu

	$\Sigma$ cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor P
Tiempo	876	876	41,23	2,137e-08
Catalizador	27383,6	3423	161,1	<2,2e-16
Residuales	1317,3	21,2		



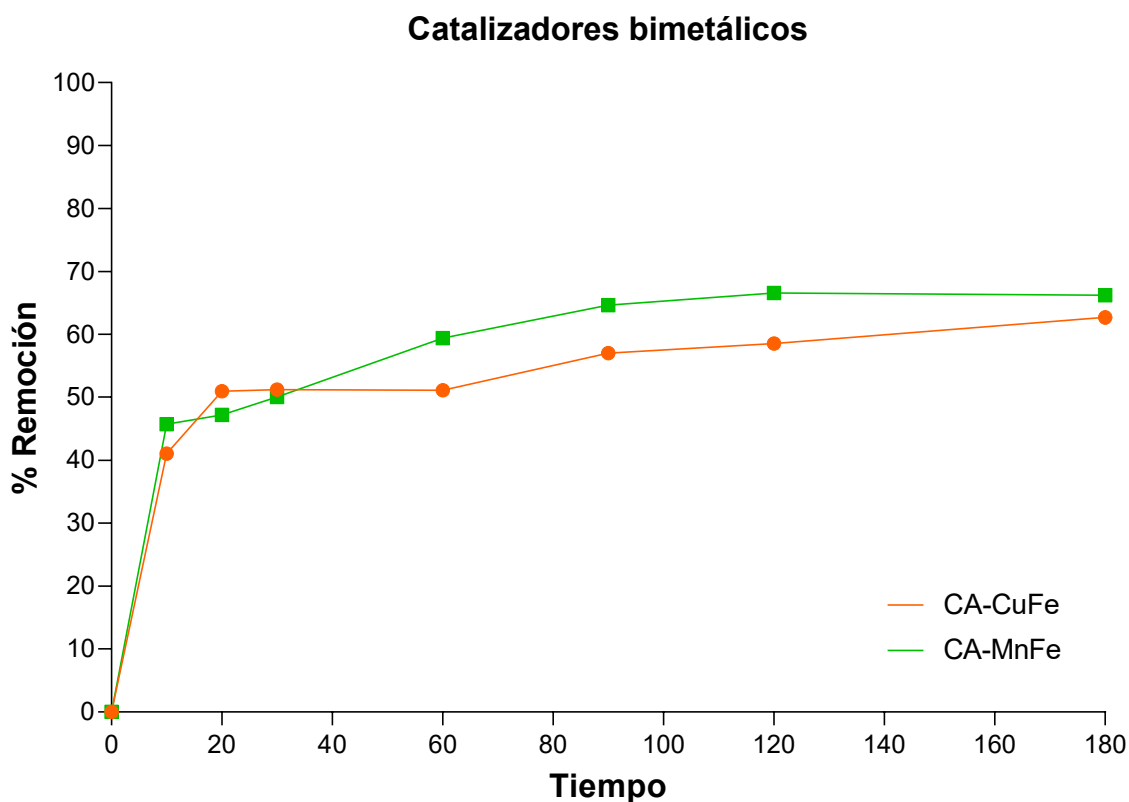
Donde CuA corresponde a la carga de 2,5% de cobre, CuB corresponde a la carga 5% de cobre y CuC corresponde a una carga del 10% de cobre, cada uno con sus respectivas replicas.

Para los dos efectos se puede decir que hay una diferencia significativa entre cada uno de los catalizadores, teniendo en cuenta que los valor P de cada análisis de varianza es muy pequeño, lo cual indica que es muy poco probable que cada catalizador tenga el mismo comportamiento catalítico.



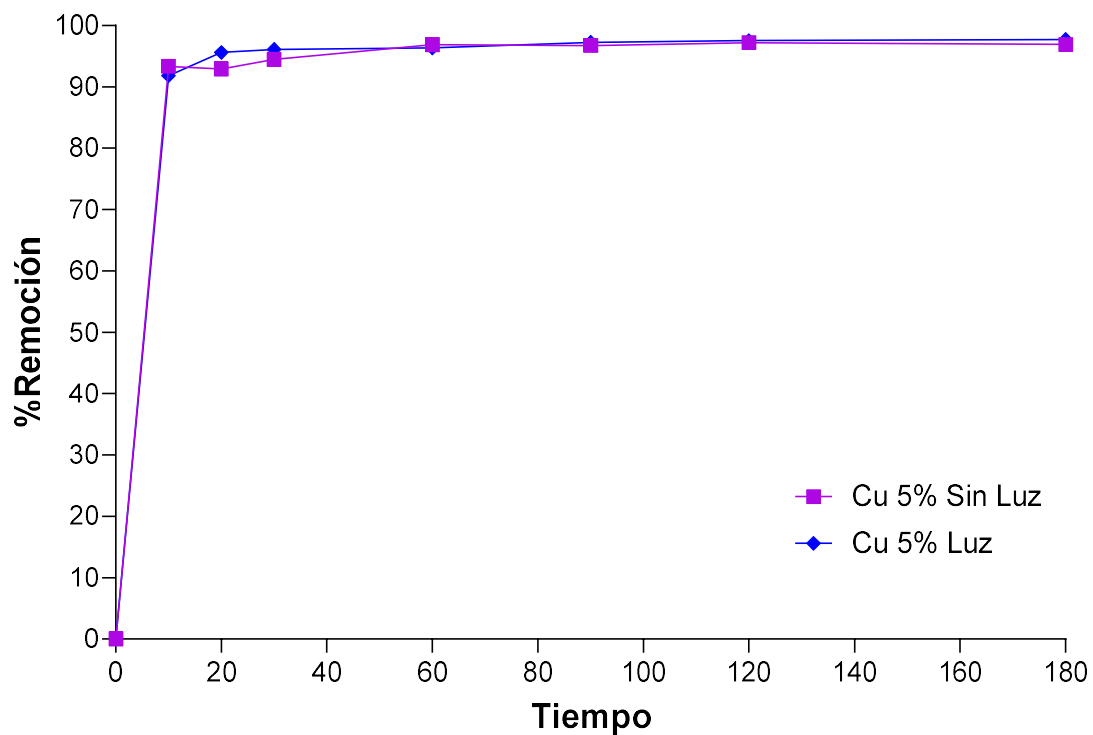
## C. Anexo: Actividad catalítica de catalizadores bimetálicos

En este apartado se muestra la actividad catalítica que presentan los catalizadores bimetálicos conformados por las mezclas de cobre hierro (CA-CuFe) y manganeso hierro (CA-MnFe) en una relación 1:1 y manteniendo el 5% de fase activa en total. Este ensayo confirma que estas mezclas no son mejores que la de CuMn y no superan un 70% de remoción y por lo tanto tampoco presentan un efecto cooperativo entre los dos metales que conforman la fase activa.



## D. Anexo: Comparación actividad catalítica con y sin luz

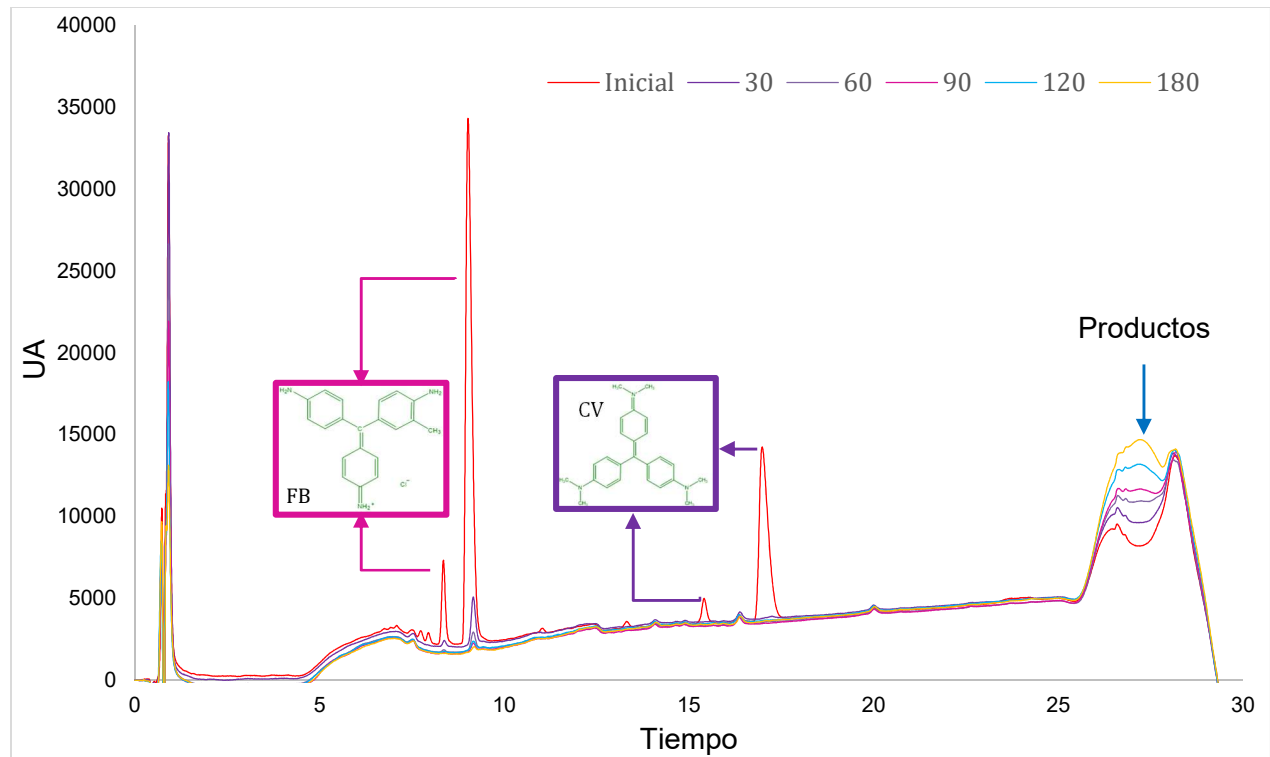
Aquí se muestra la actividad catalítica que presenta el catalizador conformado por CA-Cu 5% con luz ambiental y sin luz ambiental, este experimento se realiza con el fin de comprobar que el proceso catalítico para la remoción de los colorantes de tinción de Gram no se ve afectado por la presencia de luz ambiental, además, también se puede asumir que el proceso de eliminación de los contaminantes no se da por una actividad fotocatalítica.



## **E. Anexo: Ensayo de seguimiento de actividad catalítica por HPLC con el mejor catalizador (CA-Cu 5%).**

Con el fin de confirmar la información de actividad catalítica obtenida por el análisis de espectrofotometría UV-Vis, se realiza un ensayo de seguimiento de la reacción mediante cromatografía líquida (HPLC por sus siglas en inglés), en donde se implementó una metodología adaptada de (Degano et al., 2019; Tamburini et al., 2021); se empleó como fase móvil A ácido fórmico grado MS en solución acuosa al 1% y como fase móvil B acetonitrilo grado MS. La columna utilizada para el proceso de separación fue una Restek Raptor – Byphenil de fase reversa (100 mm L x 2 mm ID; 2,7  $\mu\text{m}$  dp.) y posteriormente se programó la corrida cromatográfica de la siguiente manera: 0-2,5 min (10% B); 2,5-5 min (30% B); 5-23.3 min (30-70% B); 23,3–23,8 min (70–100% B); 23,8-24,8 min (100% B); 24,8-27,8 min (100-10% B) y por último 27,8-32,3 min (10% B) para permitir el equilibrio. El monitoreo se realizó a una  $\lambda$  de 548 nm y 280 nm teniendo en cuenta la naturaleza de las especies presentes en el medio de reacción.

El cromatograma obtenido a 280 nm indicó que los colorantes de tinción de Gram (fucsina y cristal violeta), van perdiendo intensidad en la señal a los diferentes tiempos de reacción usados para el seguimiento, por otro lado, alrededor del minuto 27 se observa una nueva señal e incremento de la misma a medida que existe mayor tiempo de reacción y esto se puede asociar a la generación de subproductos de la reacción de remoción de los colorantes de tinción de Gram llevada a cabo mediante el proceso CWAO.



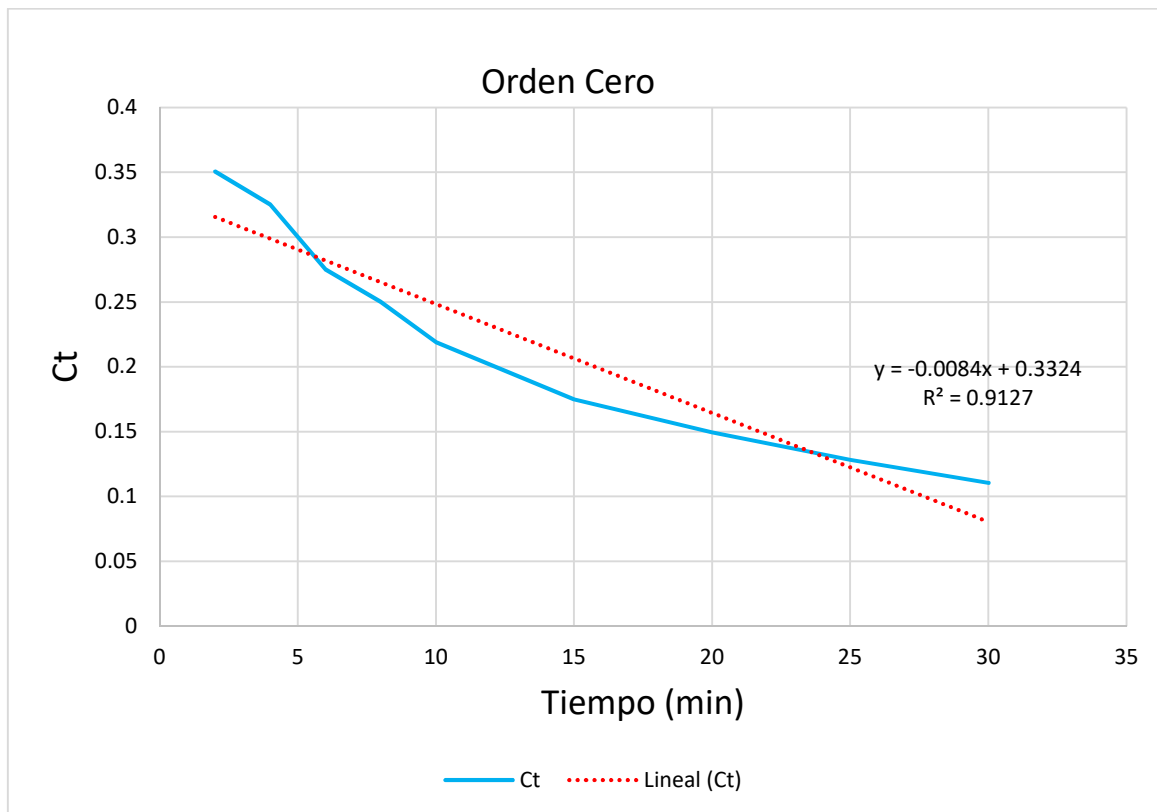


## **F. Anexo: Medición de lixiviación de la fase activa para el mejor catalizador (CA-Cu 5%).**

El ensayo para la medición de lixiviación de la fase activa cobre al 5% en el mejor catalizador conformado por carbón activado y óxidos de cobre, se realizó con un kit de aguas para determinación de cobre en forma  $\text{Cu}^{2+}$  de rango bajo de 0,000 – 1,500 mg/L de la marca HANNA Instruments, procedimiento que es adaptado del método EPA. Esta metodología tiene una resolución de 0,001 mg/L y una exactitud de  $\pm 0,010 \text{ mg/L} \pm 5\%$ . El resultado obtenido para 3 muestras fue de 0,000 mg/L, este resultado se puede asociar a que no se presenta una lixiviación significativa de la fase activa.

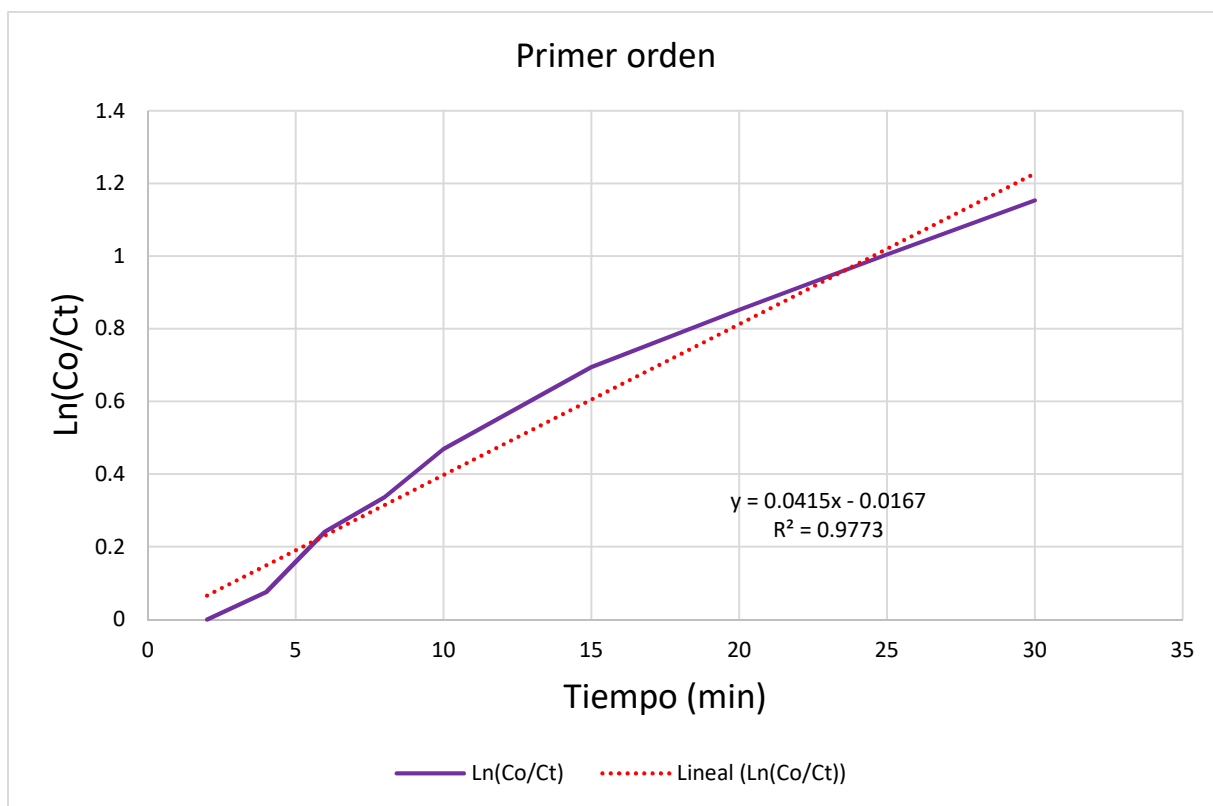
## G. Anexo: Ajuste de datos en diferentes órdenes de reacción para determinación de la ecuación de ley de velocidad.

El proceso se inició usando los datos de actividad catalítica para ajustarlos por el método integral a la ecuación de orden 0, teniendo en cuenta la ecuación integrada  $C_t = C_0 - kt$  y se graficó  $C_t$  vs  $t$ .



A pesar de presentar una tendencia lineal, el  $R^2$  indica que los datos no se ajustan perfectamente a este tipo de orden de reacción y por lo tanto la cinética si depende de la concentración del contaminante que se estudió.

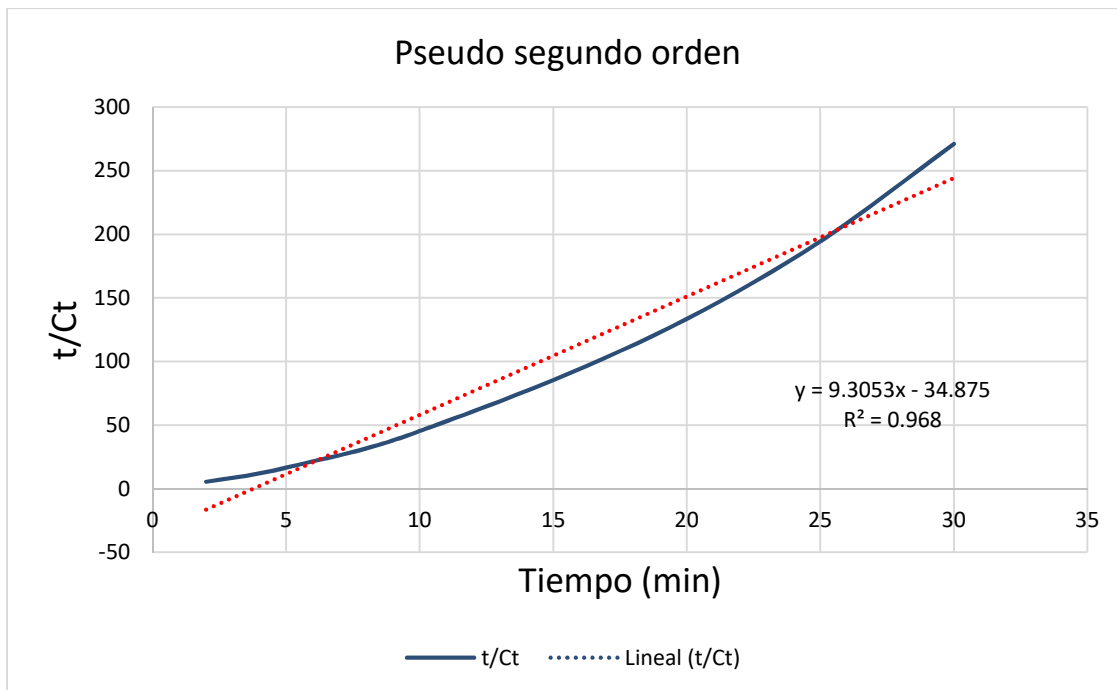
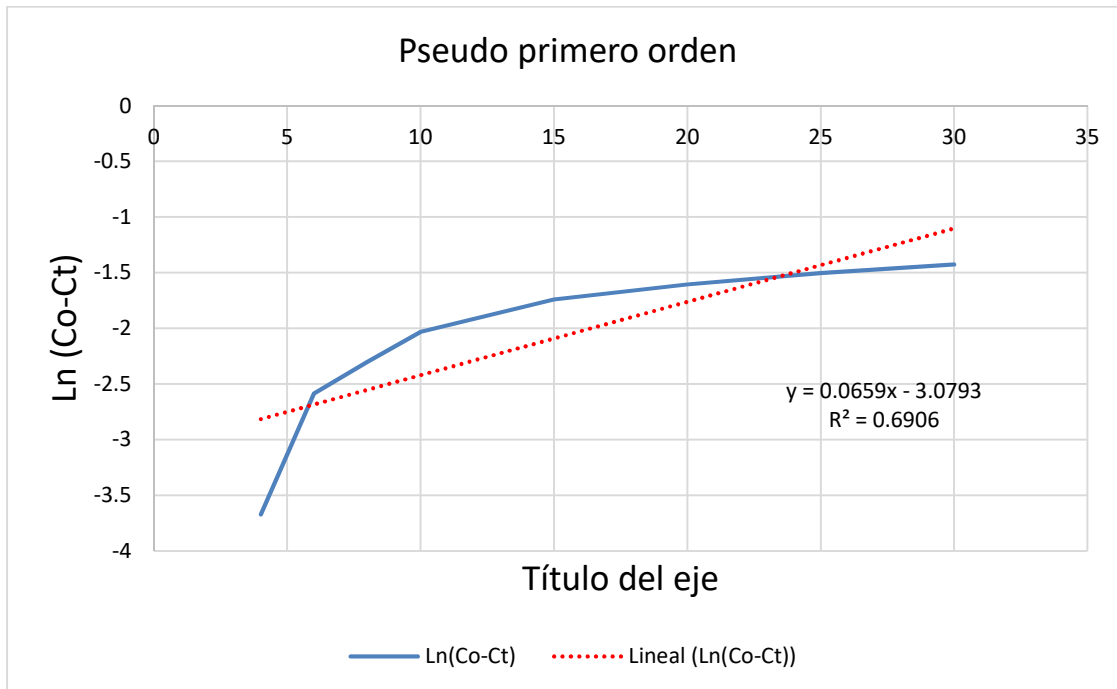
Posteriormente se usó la ecuación integrada para primer orden  $\ln \frac{C_t}{C_0} = kt$  y se grafico  $\ln \frac{C_t}{C_0}$  vs t, sin embargo, los datos no se ajustaban a la perfección a pesar de tener un  $R^2$  de 0,9773.



Teniendo en cuenta la literatura señalada en el capítulo 1, se procedió a evaluar si los datos se ajustaban con la ecuación de pseudo primer orden  $\ln(C_0 - C_t) = \ln C_t - kt$  graficando  $\ln(C_0 - C_t)$  vs t y pseudo segundo orden  $\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_0^2} + \frac{t}{C_0}$  graficando  $\frac{t}{C_t}$  vs t.

Pero la actividad catalítica tampoco se ajustó a estos dos tipos de orden de reacción, por lo tanto, fue necesario seguir con el procedimiento para el ajuste de los datos en la

ecuación del segundo orden de reacción, obteniendo lo que se tiene plasmado en el capítulo 4 en la sección 4.7.



## Bibliografía

- Abu Sharib, A. S. A. A., Bonilla-Petriciolet, A., Selim, A. Q., Mohamed, E. A., & Seliem, M. K. (2021). Utilizing modified weathered basalt as a novel approach in the preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Experimental and theoretical studies for crystal violet adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106220. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106220>
- Ahmad, A., Jini, D., Aravind, M., Parvathiraja, C., Ali, R., Kiyani, M. Z., & Alothman, A. (2020). A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8717–8722. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.002>
- Ahmed, S., Ahmad, Z., Kumar, A., Rafiq, M., Vashistha, V. K., Ashiq, M. N., & Kumar, A. (2021). Effective removal of methylene blue using nanoscale manganese oxide rods and spheres derived from different precursors of manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 155, 110121. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2021.110121>
- Al-Rahbi, A. S., & Williams, P. T. (2016). Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NO<sub>x</sub> control. *Waste Management*, 49, 188–195. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.01.030>
- Benhamed, I., Barthe, L., Kessas, R., Julcour, C., & Delmas, H. (2016). Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.016>
- Berkün Olgun, Ö., Palas, B., Atalay, S., & Ersöz, G. (2021). Photocatalytic oxidation and catalytic wet air oxidation of real pharmaceutical wastewater in the presence of Fe and LaFeO<sub>3</sub> doped activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 171, 421–432. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2021.05.017>
- Bes Monge, Sra. S., Silva, Dr. A. M. T., & Bengoa, Dr. C. (2016). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. In *(Tritón-316Rt0506)* (Issues 978-84-09-08637–5). [http://www.cyted.org/sites/default/files/manual\\_sobre\\_oxidaciones\\_avanzadas\\_0.pdf](http://www.cyted.org/sites/default/files/manual_sobre_oxidaciones_avanzadas_0.pdf)
- Bessashia, W., Berredjem, Y., Hattab, Z., & Bououdina, M. (2020). Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel

- bioadsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Environmental Research*, 186, 109484. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.109484>
- Cao, D. J., Wang, J. J., Zhang, Q., Wen, Y. Z., Dong, B., Liu, R. J., Yang, X., & Geng, G. (2019). Biodegradation of triphenylmethane dye crystal violet by *Cedecea davisae*. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.004>
- Castro Carreño, N., & Rojas Chitiva, W. J. (2018). *Síntesis de óxidos mixtos de mn-fe mediante el método de autocombustión para la degradación de cristal violeta en aguas residuales* [Fundación Universidad de América]. <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/6703>
- Celis-Salazar, P., Zea, H., Luhrs, C., Phillips, J., & Ramirez, J. (2015). Iron on carbon catalyts for the photocatalytic degradation orange II. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18(2), 295–302. <https://doi.org/10.1515/JAOTS-2015-0216/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Chang, R., & Goldsby, K. (2017). *Química* (McGraw-Hill/Interamericana Editores, Ed.; 12th ed., Vol. 12). McGraw-Hill. <http://www.ebooks7-24.com.ezproxy.unal.edu.co/stage.aspx?il=&pg=&ed=>
- Chatwal, G. R. (2009). *Synthetic Dyes* (M. Arora, Ed.; 1st ed.). Himalaya Publishing House. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/unal/reader.action?docID=3011371&query=dyes>
- Cherono, F., Mburu, N., & Kakoi, B. (2021). Adsorption of lead, copper and zinc in a multi-metal aqueous solution by waste rubber tires for the design of single batch adsorber. *Heliyon*, 7(11), e08254. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2021.E08254>
- Chong, S., Zhang, G., Zhang, N., Liu, Y., Zhu, J., Huang, T., & Fang, S. (2016). Preparation of FeCeOx by ultrasonic impregnation method for heterogeneous Fenton degradation of diclofenac. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.019>
- Ciżman, A., Rysiakiewicz-Pasek, E., Antropova, T., Krupiński, M., Pshenko, O. A., & Zarzycki, A. (2020). Effect of the iron content on the structure and electrical properties of sodium borosilicate glasses: XRD, TEM, Mössbauer, FTIR and DIS spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 531, 119847. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.119847>
- Coha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., & Vione, D. (2021). Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 414, p. 128668). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>

- Conde-Rivera, L. R., Suarez-Escobar, A. F., Marin-Perez, J. J., Junco-Rodriguez, M. J., & Lopez-Suarez, F. E. (2021a). TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon from tire waste for ibuprofen removal. *Materials Letters*, *291*, 129590. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.129590>
- Conde-Rivera, L. R., Suarez-Escobar, A. F., Marin-Perez, J. J., Junco-Rodriguez, M. J., & Lopez-Suarez, F. E. (2021b). TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon from tire waste for ibuprofen removal. *Materials Letters*, *291*, 129590. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.129590>
- Degano, I., Sabatini, F., Braccini, C., & Colombini, M. P. (2019). Triarylmethine dyes: Characterization of isomers using integrated mass spectrometry. *Dyes and Pigments*, *160*, 587–596. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2018.08.046>
- el Haddad, M. (2016). Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, *10*(5), 664–674. <https://doi.org/10.1016/J.JTUSCI.2015.08.007>
- Erjavec, B., Kaplan, R., Djinović, P., & Pintar, A. (2013). Catalytic wet air oxidation of bisphenol A model solution in a trickle-bed reactor over titanate nanotube-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *132–133*, 342–352. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.12.007>
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, & J. Weitkamp, Eds.; 2° edición). Wiley-VCH Verlag.
- Fogler, H. S. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. In H. S. Fogler (Ed.), *Chemical Engineering Education* (Cuarta, Issue 4). Pearson Prentice Hall. <http://www.ebooks7-24.com.ezproxy.unal.edu.co/?il=3799>
- Fraume Restrepo, N. J. (2006). *Diccionario ambiental* (ECOIE edici). ECOIE. <https://elibronet.ezproxy.unal.edu.co/es/ereader/unalecoe/69025?prev=bf>
- Ghosh, K., Bar, N., Biswas, A. B., & Das, S. K. (2021). Elimination of crystal violet from synthetic medium by adsorption using unmodified and acid-modified eucalyptus leaves with MPR and GA application. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *19*, 100370. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100370>
- Gordon M., H. (1973). *Cinetica Quimica* (H. Gordon M, Ed.; 2nd ed.). Editorial reverté S.A.
- Guclu, C., Alper, K., Erdem, M., Tekin, K., & Karagoz, S. (2021). Activated carbons from co-carbonization of waste truck tires and spent tea leaves. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *21*, 100410. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100410>

- Gupta, P., & Verma, N. (2021). Evaluation of degradation and mineralization of glyphosate pollutant in wastewater using catalytic wet air oxidation over Fe-dispersed carbon nanofibrous beads. *Chemical Engineering Journal*, 417, 128029. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.128029>
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011a). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891–901. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.091>
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011b). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891–901. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.11.091>
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A., Saleh, T. A., Al-Saadi, A. A., Gupta, V. K., Qin, H., Xiao, R., Chen, J., Riaño Hincapie, P. F., Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., Madeira, L. M., Saleh, T. A., Danmaliki, G. I., Wawrzekiewicz, M., Wiśniewska, M., ... Alhooshani, K. (2018). Catalytic wet peroxide oxidation of benzoic acid over Fe/AC catalysts: Effect of nitrogen and sulfur co-doped activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60(1–2), 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.206>
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). *Dyes and Pigments* (Sanjay K. Sharma, Ed.). Springer. <http://www.springer.com/series/10045>
- Hao, Y. F., Yan, L. G., Yu, H. Q., Yang, K., Yu, S. J., Shan, R. R., & Du, B. (2014). Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 202–207. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2014.09.005>
- Hasan, I., Walia, S., Alharbi, K. H., Khanjer, M. A., Alsalmeh, A., & Khan, R. A. (2020). Multi-walled carbon nanotube coupled  $\beta$ -Cyclodextrin/PANI hybrid photocatalyst for advance oxidative degradation of crystal violet. *Journal of Molecular Liquids*, 317, 114216. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.114216>
- Hernández Archila, K. G. (2019). *Catalizadores de Ni y Fe promovidos por Ce obtenidos a partir de hidroxidos de doble capa para la degradación de cristal violeta en solución.*
- Hernández-Oloño, J. T., Infantes-Molina, A., Vargas-Hernández, D., Domínguez-Talamantes, D. G., Rodríguez-Castellón, E., Herrera-Urbina, J. R., & Tánori-Córdova, J. C. (2021). A novel heterogeneous photo-Fenton Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dye



- degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 421, 113529. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113529>
- Hood, Z. D., Adhikari, S. P., Evans, S. F., Wang, H., Li, Y., Naskar, A. K., Chi, M., Lachgar, A., & Paranthaman, M. P. (2018). Tire-derived carbon for catalytic preparation of biofuels from feedstocks containing free fatty acids. *Carbon Resources Conversion*, 1(2), 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.07.007>
- Hua, L., Ma, H., & Zhang, L. (2013). Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemosphere*, 90(2), 143–149. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.06.018>
- Huang, J., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2021). Preparation and characterization of manganese oxides supported on functionalized halloysite nanotubes with enhanced catalytic oxidation for toluene. *Applied Clay Science*, 209, 106147. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2021.106147>
- Huang, L., Kong, J., Wang, W., Zhang, C., Niu, S., & Gao, B. (2012). Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin. *Desalination*, 286, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.034>
- Huang, Y. dong. (2019). Comments on using of “pseudo-first-order model” [Appl. Surf. Sci. 394 (2017) 378–385, 397 (2017) 133–143, 426 (2017) 545–553, 437 (2018) 294–303]. *Applied Surface Science*, 469, 564–565. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.11.070>
- Hussain, T., & Wahab, A. (2018). A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, 198, 806–819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.051>
- Jamil, H., Dildar, I. M., Ilyas, U., Hashmi, J. Z., Shaukat, S., Sarwar, M. N., & Khaleeq-ur-Rahman, M. (2021). Microstructural and Optical study of polycrystalline manganese oxide films using Kubelka-Munk function. *Thin Solid Films*, 732, 138796. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2021.138796>
- Jin, X., Zhuang, Z., Yu, B., Chen, Z., & Chen, Z. (2016). Functional chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.002>
- Karaman, C., Karaman, O., Show, P. L., Karimi-Maleh, H., & Zare, N. (2022). Congo red dye removal from aqueous environment by cationic surfactant modified-biomass derived carbon: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling, and forecasting via artificial neural network approach. *Chemosphere*, 290, 133346. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133346>

- Karmacharya, M. S., Gupta, V. K., Tyagi, I., Agarwal, S., & Jha, V. K. (2016a). Removal of As(III) and As(V) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 836–844. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.02.025>
- Karmacharya, M. S., Gupta, V. K., Tyagi, I., Agarwal, S., & Jha, V. K. (2016b). Removal of As(III) and As(V) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 836–844. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.02.025>
- Kassem, K. O., Hussein, M. A. T., Motawea, M. M., Gomaa, H., Alrowaili, Z. A., & Ezzeldien, M. (2021). Design of mesoporous ZnO @ silica fume-derived SiO<sub>2</sub> nanocomposite as photocatalyst for efficient crystal violet removal: Effective route to recycle industrial waste. *Journal of Cleaner Production*, 326, 129416. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.129416>
- Kumar, A., & Verma, N. (2018). Wet air oxidation of aqueous dichlorvos pesticide over catalytic copper-carbon nanofibrous beads. *Chemical Engineering Journal*, 351, 428–440. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.06.058>
- Kumari, M., & Saroha, A. K. (2019). Synthesis and characterization of carbon xerogel based iron catalyst for use in wet air oxidation of aqueous solution containing 2, 4, 6-trichlorophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103121. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103121>
- Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 124(3–4), 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>
- Lima, S. B., Borges, S. M. S., do Carmo Rangel, M., & Marchetti, S. G. (2013). Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(2), 344–354. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130044>
- Liu, B., Chen, B., Zhang, B. Y., Jing, L., Zhang, H., & Lee, K. (2016). Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Offshore Produced Water: Effects of Water Matrix. *Journal of Environmental Engineering*, 142(11), 04016054. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001135](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001135)
- Liu, J., Yu, C., Zhao, P., & Chen, G. (2012a). Comparative study of supported CuOx and MnOx catalysts for the catalytic wet air oxidation of  $\beta$ -naphthol. *Applied Surface Science*, 258(22), 9096–9102. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.06.022>
- Liu, J., Yu, C., Zhao, P., & Chen, G. (2012b). Comparative study of supported CuOx and MnOx catalysts for the catalytic wet air oxidation of  $\beta$ -naphthol. *Applied Surface Science*, 258(22), 9096–9102. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.06.022>

- Liu, W.-M., Hu, Y.-Q., & Tu, S.-T. (2010). Active carbon–ceramic sphere as support of ruthenium catalysts for catalytic wet air oxidation (CWAO) of resin effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 545–551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.038>
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Bender, K. S., Buckley, D. H., & Stahl, D. A. (2015). Brock. Biología de los microorganismos. In M. Martín-Romo (Ed.), *Brock: biología de los microorganismos* (14th ed.). Pearson Educación. <https://books.google.cl/books?id=rloZjgEACAAJ>
- Mahlambi, M. M., Ngila, C. J., & Mamba, B. B. (2015). Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles-A Review. In *Journal of Nanomaterials* (Vol. 2015). Hindawi Publishing Corporation. <https://doi.org/10.1155/2015/790173>
- Manjunatha, M., Kumar, R., Anupama, A. v., Khopkar, V. B., Damle, R., Ramesh, K. P., & Sahoo, B. (2019). XRD, internal field-NMR and Mössbauer spectroscopy study of composition, structure and magnetic properties of iron oxide phases in iron ores. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2192–2200. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.01.022>
- Maroufi, S., Mayyas, M., & Sahajwalla, V. (2017). Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology. *Waste Management*, 69, 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.08.020>
- Mashile, P. P., Mpupa, A., & Nomngongo, P. N. (2018). Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. *Toxicon*, 145, 25–31. <https://doi.org/10.1016/J.TOXICON.2018.02.044>
- Melissa Denchak. (2018). Water Pollution Facts, Types, Causes and Effects of Water Pollution | NRDC. In NRDC (p. 1). <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>
- Merck KGaA. (2017). MSDS Crystal Violet. In Merck S.A (Vol. 2, Issue 1907). [https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA\\_CHEM-115940?Origin=SERP](https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA_CHEM-115940?Origin=SERP)
- Merck KGaA. (2019). MSDS Fucsina (Issue 1907). [https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA\\_CHEM-115937?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA_CHEM-115937?Origin=PDP)
- Meza, E. (2018, December 3). Crean artículos sustentables con llantas usadas | El Economista. *EL ECONOMISTA*. <https://www.economista.com.mx/empresas/Crean-articulos-sustentables-con-llantas-usadas-20181203-0056.html>

- Micromeritics. (2021). *3Flex - Analizador de adsorción Micromeritics 3Flex*. Micromeritics. <https://www.micromeritics.com/3flex/>
- Milone, C., Fazio, M., Pistone, A., & Galvagno, S. (2006). Catalytic wet air oxidation of p-coumaric acid on CeO<sub>2</sub>, platinum and gold supported on CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1–2), 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.016>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (n.d.). *Legislación del agua | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible*. Retrieved May 4, 2021, from <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=407:plantilla-gestion-integral-del-recurso-hidrico-14>
- Mishra, T. K., Kumar, A., Sinha, S. K., & Gupta, B. (2018). Wear behavior and XRD analysis of reinforced copper matrix composite reinforced with Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>). *Materials Today: Proceedings*, 5(14), 27786–27794. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.10.014>
- Mohammed Ali, M. J., Radhy, M. M., mashkoor, S. J., & Ali, E. M. (2021). Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and their application for solar cell. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.10.250>
- Mohd Shaid, M. S. H., Zaini, M. A. A., & Nasri, N. S. (2019). Evaluation of methylene blue dye and phenol removal onto modified CO<sub>2</sub>-activated pyrolysis tyre powder. *Journal of Cleaner Production*, 223, 487–498. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.03.097>
- Moise, C. C., Enache, L. B., Anăstăsoaie, V., Lazăr, O. A., Mihai, G. V., Bercu, M., & Enăchescu, M. (2021). On the growth of copper oxide nanowires by thermal oxidation near the threshold temperature at atmospheric pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161130. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161130>
- Molino, A., Donatelli, A., Marino, T., Aloise, A., Rimauro, J., & Iovane, P. (2018). Waste tire recycling process for production of steam activated carbon in a pilot plant. *Resources, Conservation and Recycling*, 129(November 2017), 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.023>
- Molla, A., Kim, A. Y., Woo, J. C., Cho, H. S., & Youk, J. H. (2022). Study on preparation methodology of zero-valent iron decorated on graphene oxide for highly efficient sonocatalytic dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107214. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107214>
- Mui, E. L. K., Cheung, W. H., Valix, M., & McKay, G. (2010). Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(2), 290–300. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2010.03.061>

- Murillo, R., Navarro, M. v., López, J. M., García, T., Callén, M. S., Aylón, E., & Mastral, A. M. (2006). Activation of pyrolytic lignite char with CO<sub>2</sub>. Kinetic study. *Energy and Fuels*, 20(1), 11–16. <https://doi.org/10.1021/ef0501187>
- Mussa, Z. H., Al-Qaim, F. F., Othman, M. R., Abdullah, M. P., Latip, J., & Zakria, Z. (2017). Pseudo first order kinetics and proposed transformation products pathway for the degradation of diclofenac using graphite–PVC composite as anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 37–44. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.12.031>
- Nagaraja, M., Prashanth, S., Pattar, J., Mahesh, H. M., & Rajanna, K. (2021). Polyaniline–CuO nanocomposite: Electrical, structural and sensor properties. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.08.154>
- Nawaz, M., Khan, A. A., Hussain, A., Jang, J., Jung, H. Y., & Lee, D. S. (2020). Reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub>/sodium alginate 3-dimensional structure aerogel for enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 261, 127702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127702>
- Noyola, Morgan-Sagastume, & Guereca. (2013). *Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Guía de Apoyo para Ciudades Pequeñas y Medianas* (UNAM). UNAM.
- Ocade Ltda-Colombia, Siniplan-R.J-Brasil, & Ambiental S.A-Argentina. (2011). Diagnostico ambiental sobre el actual manejo de llantas y neumaticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá. In *Union Temporal Ocade Ltda(Colombia), Siniplan (R.J- Brasil), Ambiental S.a (Argentina)*. <http://ambientebogota.gov.co/documents/10157/0/Llantas.pdf>
- ONU. (1972). Informe de la conferencia de las naciones unidas sobre el medio humano. In *Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano*.
- Oseroff, A. R., Ohuoha, D., Ara, G., McAuliffe, D., Foley, J., & Cincotta, L. (1986). Intramitochondrial dyes allow selective in vitro photolysis of carcinoma cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 83(24), 9729–9733. <https://doi.org/10.1073/pnas.83.24.9729>
- Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A., & García, J. (2013). Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination. *Chemosphere*, 90(4), 1379–1386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.067>
- Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A., Willerich, S., & García, J. (2012). Application of Ni supported over mixed Mg–Al oxides to crystal violet wet air oxidation: The role of the

- reaction conditions and the catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 586–594. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.011>
- Penagos Vega, P. A., & Barrera Castro, A. M. (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*. <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7598/1/6141276-2019-2-IQ.pdf>
- Pijović, M., Manić, N., Anićjević, D. V., Krstić, A., Mitrić, M., Matić, T., & Janković, B. (2022). Simple and effective one-step production of high-quality mesoporous pyrolytic char from waste tires: Rhodamine B adsorption kinetics and density functional theory (DFT) study. *Diamond and Related Materials*, 121, 108768. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2021.108768>
- Priyanka, Subbaramaiah, V., Srivastava, V. C., & Mall, I. D. (2014). Catalytic oxidation of nitrobenzene by copper loaded activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 125, 284–290. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.01.045>
- Qu, Y. F., Guo, J. X., Chu, Y. H., Sun, M. C., & Yin, H. Q. (2013). The influence of Mn species on the SO<sub>2</sub> removal of Mn-based activated carbon catalysts. *Applied Surface Science*, 282, 425–431. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.05.146>
- Quantachrome INSTRUMENTS. (2022). *Quimisorción de cuantacromo - ChemBET 3000 TPR / TPD*. Giangarloscientific.Com. <http://giangarloscientific.com/analytical/quantachrome/chembet.html>
- Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U. J., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2012). Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption - Catalytic wet air oxidation on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 221–222, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.021>
- Ramírez, J. H., Galeano, L. A., Pinchao, G., Bedoya, R. A., & Hidalgo, A. (2018). Optimized CWPO phenol oxidation in CSTR reactor catalyzed by Al/Fe-PILC from concentrated precursors at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2429–2441. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.02.024>
- Ramírez-Franco, J. H., Galeano, L. A., & Vicente, M. A. (2019). Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103274. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103274>
- Rana, A., Hasan, I., Koo, B. H., & Khan, R. A. (2022). Green synthesized CeO<sub>2</sub> nanowires immobilized with alginate-ascorbic acid biopolymer for advance oxidative degradation of crystal violet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 637, 128225. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.128225>

- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2020.100032>
- Revista Semana. (2020, December 3). 2020 ha sido el año más desinflado para la industria de las llantas. *Publicaciones Semana*. <https://www.semana.com/economia/articulo/el-2020-ha-sido-el-ano-mas-desinflado-para-la-industria-de-las-llantas/202044/>
- Riaño Hincapie, P. F. (2018). *Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas*. (Vol. 1, Issue 1).
- Rocha, R. P., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2020). Metal-free carbon materials as catalysts for wet air oxidation. *Catalysis Today*, 356, 189–196. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.04.047>
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *Cítme*, 6,8. 13, 30, 34.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Maurin, G., & Sing, K. S. W. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and ...* - Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Kenneth S.W. Sing - Google Libros. Elsevier. [https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&ots=0TX\\_GFumnv&sig=AShdJIW02gDm1EFcXUPfJ7AeGgg&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&ots=0TX_GFumnv&sig=AShdJIW02gDm1EFcXUPfJ7AeGgg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- Sabnis, R. W. (2010). *Handbook of biological dyes and stains* (Wiley, Ed.). John Wiley & Sons Inc. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/unal/reader.action?docID=514385&query=cristal+violet>
- Sagar, M., Nibedita, K., Manohar, N., Kumar, K. R., Suchismita, S., Pradnyesh, A., Reddy, A. B., Sadiku, E. R., Gupta, U. N., Lachit, P., & Jayaramudu, J. (2018). A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber. *Waste Management*, 74, 110–122. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.01.003>
- Saini, B., & Dey, A. (2021). Synthesis and characterization of copolymer adsorbent for crystal violet dye removal from water. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.10.060>
- Saleh, T. A., Al-Hammadi, S. A., Tanimu, A., & Alhooshani, K. (2018). Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated

- carbon derived from waste rubber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.076>
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., & Al-Saadi, A. A. (2013). Adsorption of lead ions from aqueous solution using porous carbon derived from rubber tires: Experimental and computational study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 264–269. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2013.01.037>
- Samrot, A. v., Ali, H. H., Selvarani A, J., Faradjeva, E., P, R., P, P., & Kumar S, S. (2021). Adsorption efficiency of chemically synthesized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) on crystal violet dye. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100066. <https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2021.100066>
- Sánchez, L. Enrique. (2010). *Evaluación de impacto ambiental: conceptos y métodos* (Oficina de Eco Ediciones. elibronet.ezproxy.unal.edu.co/es/ereader/unalecoe/65934?prev=bf)
- Santiago, M., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., & Font, J. (2005). Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*, 43(10), 2134–2145. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.03.026>
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Ruiz, G., & Garcia-Ochoa, F. (2005). Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(3–4), 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.006>
- Saravan, R. S., Muthukumar, M., Mubashera, S. M., Abinaya, M., Prasath, P. V., Parthiban, R., Mohammad, F., Oh, W. C., & Sagadevan, S. (2020). Evaluation of the photocatalytic efficiency of cobalt oxide nanoparticles towards the degradation of crystal violet and methylene violet dyes. *Optik*, 207, 164428. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2020.164428>
- Serra-Pérez, E., Álvarez-Torrellas, S., Ismael Águeda, V., Larriba, M., Ovejero, G., & García, J. (2021). Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts. *Separation and Purification Technology*, 259, 118084. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.118084>
- Shah, I., Adnan, R., Wan Ngah, W. S., Mohamed, N., & Taufiq-Yap, Y. H. (2014). A new insight to the physical interpretation of activated carbon and iron doped carbon material: Sorption affinity towards organic dye. *Bioresource Technology*, 160, 52–56. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.02.047>
- Shahbazi, F., Noghani, M., & Ahmadi, R. (2021). Effect of synthesis conditions on the morphology, composition and magnetic properties of the iron oxide nanoparticles



- prepared via electric discharge method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 536, 168090. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2021.168090>
- Shahrokhi-Shahraki, R., Benally, C., El-Din, M. G., & Park, J. (2021a). High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 264, 128455. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128455>
- Shahrokhi-Shahraki, R., Benally, C., El-Din, M. G., & Park, J. (2021b). High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 264, 128455. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128455>
- Shahrokhi-Shahraki, R., Benally, C., El-Din, M. G., & Park, J. (2021c). High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 264, 128455. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128455>
- Shao, Q., Li, Y., Wang, Q., Niu, T., Li, S., & Shen, W. (2021). Preparation of copper doped walnut shell-based biochar for efficiently removal of organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 116314. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116314>
- Shin, J., Bae, S., & Chon, K. (2021). Fenton oxidation of synthetic food dyes by Fe-embedded coffee biochar catalysts prepared at different pyrolysis temperatures: A mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129943. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129943>
- Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C., & Zhang, S. (2017). Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. *RSC Advances*, 7(24), 14395–14405. <https://doi.org/10.1039/C7RA00287D>
- Silva, L. A. da, Borges, S. M. S., Paulino, P. N., Fraga, M. A., Oliva, S. T. de, Marchetti, S. G., & Rangel, M. do C. (2017). Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. *Catalysis Today*, 289, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.036>
- Skodras, G., Diamantopoulou, I., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., & Sakellariopoulos, G. P. (2007). Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Processing Technology*, 88(8), 749–758. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.03.008>
- Smith, J. M. (1991). *Ingeniería Cinética Química* (McGraw-Hill, Ed.; 6th ed.). CECSA.

- Sreekumar, G., Louie Frobel, P. G., Sreeja, S., Suresh, S. R., Mayadevi, S., Muneera, C. I., Suchand Sandeep, C. S., Philip, R., & Mukharjee, C. (2011). Nonlinear absorption and photoluminescence emission in nanocomposite films of Fuch sine Basic dye-polymer system. *Chemical Physics Letters*, *506*(1–3), 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.048>
- Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., & Fabregat, A. (2005). Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. In *Topics in Catalysis* (Vol. 33, Issues 1–4). <https://doi.org/10.1007/s11244-005-2497-1>
- Sultana, S., Islam, K., Asif Hasan, Md., Jawad Khan, H. M., Azizur R. Khan, M., Deb, A., al Raihan, Md., & Wasikur Rahman, Md. (2022). Adsorption of Crystal Violet Dye by Coconut Husk Powder: Isotherm, Kinetics and Thermodynamics Perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100651. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2022.100651>
- Sun, Z., Yao, G., Liu, M., & Zheng, S. (2017). In situ synthesis of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *71*, 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.013>
- Sushma, Kumari, M., & Saroha, A. K. (2018a). Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. *Journal of Environmental Management*, *228*, 169–188. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.09.003>
- Sushma, Kumari, M., & Saroha, A. K. (2018b). Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. *Journal of Environmental Management*, *228*, 169–188. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.09.003>
- Takabi, A. S., Shirani, M., & Semnani, A. (2021). Apple stem as a high performance cellulose based biosorbent for low cost and eco-friendly adsorption of crystal violet from aqueous solutions using experimental design: Mechanism, kinetic and thermodynamics. *Environmental Technology & Innovation*, *24*, 101947. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101947>
- Tamburini, D., Shimada, C. M., & McCarthy, B. (2021). The molecular characterization of early synthetic dyes in E. Knecht et al's textile sample book "A Manual of Dyeing" (1893) by high performance liquid chromatography - Diode array detector - Mass spectrometry (HPLC-DAD-MS). *Dyes and Pigments*, *190*, 109286. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2021.109286>
- Thakar, M. A., Saurabh Jha, S., Phasinam, K., Manne, R., Qureshi, Y., & Hari Babu, V. V. (2021). X ray diffraction (XRD) analysis and evaluation of antioxidant activity of copper

- oxide nanoparticles synthesized from leaf extract of *Cissus vitiginea*. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.05.410>
- Todea, M., Simon, V., Muresan-Pop, M., Vulpoi, A., Rusu, M. M., Simion, A., Vasilescu, M., Damian, G., Petrisor, D. M., & Simon, S. (2021). Silica-based microspheres with aluminum-iron oxide shell for diagnosis and cancer treatment. *Journal of Molecular Structure*, 1246, 131149. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.131149>
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of The Total Environment*, 725, 138325. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138325>
- UN WATER. (2016). Annual report 2015. In *UN Water*. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.42736>
- UPME. (2016). *Normatividad Ambiental*. UPME. [http://www.upme.gov.co/guia\\_ambiental/carbon/gestion/politica/normativ/normativ.htm#BM2\\_\\_NORMATIVIDAD\\_TEMATICA](http://www.upme.gov.co/guia_ambiental/carbon/gestion/politica/normativ/normativ.htm#BM2__NORMATIVIDAD_TEMATICA)
- Vallet, A., Besson, M., Ovejero, G., & García, J. (2012). Treatment of a non-azo dye aqueous solution by CWAO in continuous reactor using a Ni catalyst derived from hydrotalcite-like precursor. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.081>
- Vásquez Vargas, D. A. (2019). *Evaluación de la disminución en la carga contaminante de los colorantes asociados a la tinción de Gram mediante carbón activado encapsulado en alginato de sodio* [Fundación Universidad de América]. <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7592>
- Verma, A., Anand, P., Kumar, S., & Fu, Y. P. (2022). Cu-cuprous/cupric oxide nanoparticles towards dual application for nitrophenol conversion and electrochemical hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 578, 151795. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151795>
- Vidal, G., Jarpa, M., Plaza de los Reyes, C., Belmonte, M., & Mariangel, L. (2005). *Manual de tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas* (G. Peñuela & J. Morató, Eds.; TECSPAR). Alfa EuropeAid.
- Wang, L., Wang, J., Pan, H., Zhao, M., & Chen, J. (2021a). Kinetics and removal pathway of basic fuchsin by electrochemical oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114792. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114792>

- Wang, L., Wang, J., Pan, H., Zhao, M., & Chen, J. (2021b). Kinetics and removal pathway of basic fuchsin by electrochemical oxidization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114792. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114792>
- Wang, P., Liang, Y. N., Zhong, Z., & Hu, X. (2020a). Nano-hybrid bimetallic Au-Pd catalysts for ambient condition-catalytic wet air oxidation (AC-CWAO) of organic dyes. *Separation and Purification Technology*, 233, 115960. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115960>
- Wang, P., Liang, Y. N., Zhong, Z., & Hu, X. (2020b). Nano-hybrid bimetallic Au-Pd catalysts for ambient condition-catalytic wet air oxidation (AC-CWAO) of organic dyes. *Separation and Purification Technology*, 233, 115960. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115960>
- Wang, P., Liang, Y. N., Zhong, Z., & Hu, X. (2020c). Nano-hybrid bimetallic Au-Pd catalysts for ambient condition-catalytic wet air oxidation (AC-CWAO) of organic dyes. *Separation and Purification Technology*, 233, 115960. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.115960>
- Wang, Y., Wang, J., Du, B., Wang, Y., Xiong, Y., Yang, Y., & Zhang, X. (2018). 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*, 439, 475–487. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.12.196>
- WBCSD. (2010). *End-of-Life Tires A framework for effective management systems Managing End-of-Life Tires End-of-Life Tires: A Framework for Effective Management Systems Prepared by the WBCSD Tire Industry Project Contents*. [http://docs.wbcd.org/2018/02/TIP/A\\_Framework\\_For\\_Effective\\_Management\\_Systems.pdf](http://docs.wbcd.org/2018/02/TIP/A_Framework_For_Effective_Management_Systems.pdf)
- Wu, Q., Wang, H., & Yi, C. (2018). Preparation of photo-Fenton heterogeneous catalyst (Fe-TS-1 zeolite) and its application in typical azo dye decoloration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 138–149. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.12.041>
- Wu, Z., Deng, W., Tang, S., Ruiz-Hitzky, E., Luo, J., & Wang, X. (2021). Pod-inspired MXene/porous carbon microspheres with ultrahigh adsorption capacity towards crystal violet. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130776. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130776>
- Xu, Y., Shao, H., Ge, F., & Liu, Y. (2017). Novel-structured Mo-Cu-Fe-O composite for catalytic air oxidation of dye-containing wastewater under ambient temperature and pressure. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(10), 1719–1725. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62884-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62884-5)

- Xu, Z., Li, Y., Lin, Y., Wang, Y., Wang, Q., & Zhu, T. (2021). Loading mechanism and double-site reaction mechanism of Cu on activated carbon for enhanced oxidation of CO from flue gas. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129994. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129994>
- Yadav, A., & Verma, N. (2018). Carbon bead-supported copper-dispersed carbon nanofibers: An efficient catalyst for wet air oxidation of industrial wastewater in a recycle flow reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 67, 448–460. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.019>
- Yakout, S. M., Hassan, M. R., Abdeltawab, A. A., & Aly, M. I. (2019). Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal. *Journal of Cleaner Production*, 234, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.164>
- Yang, X., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Chen, L., Hu, S., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2015). Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 107–114. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.04.042>
- Yang, Y., Ding, X., Chang, K., Zeng, Z., Hou, Y., & Huang, Z. (2022). In situ DRIFTS combined with GC–MS to identify the catalytic oxidation process of dibenzofuran over activated carbon-supported transition metals oxide catalysts. *Fuel*, 312, 122492. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122492>
- Yin, J., Cai, J., Yin, C., Gao, L., & Zhou, J. (2016). Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO<sub>2</sub>-CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 958–964. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.001>
- Zhang, G., Hou, P., Sun, Y., Xu, Y., Cheng, H., & Zhang, Y. (2019). Three Different Types of Activated Carbon and Manganese-Modified Activated Carbons as Deoxidizers for the Low-Concentration Coalbed Methane Deoxidation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(9), 1789–1800. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190085>
- Zhang, N., Zhang, G., Chong, S., Zhao, H., Huang, T., & Zhu, J. (2018). Ultrasonic impregnation of MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> and its application in catalytic sono-degradation of methyl orange. *Journal of Environmental Management*, 205, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.073>
- Zhang, X., Li, H., Cao, Q., Jin, L., & Wang, F. (2018). Upgrading pyrolytic residue from waste tires to commercial carbon black. *Waste Management and Research*, 36(5), 436–444. <https://doi.org/10.1177/0734242X18764292>

- Zhao, J., Wei, Y., Liu, Z., Zhang, L., Cui, Q., & Wang, H. (2022). Study on heterogeneous catalytic wet air oxidation process of high concentration MDEA-containing wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 171, 108744. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2021.108744>
- Zhu, L., Zhang, L., Qu, H., & Zhong, Q. (2015). A study on chemisorbed oxygen and reaction process of Fe-CuOx/ZSM-5 via ultrasonic impregnation method for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.029>