

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

USO DEL HIDROCARBÓN GENERADO EN LA CARBONIZACIÓN
HIDROTÉRMICA DE DESECHOS DE CAFÉ COMO CATALIZADOR PARA
LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE
OZONIZACIÓN CATALÍTICA

Trabajo final de investigación aplicada sometido a la consideración
de la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Ingeniería
Química para optar al grado y título de Maestría Profesional en
Ingeniería Química con énfasis en Ingeniería Ambiental

FABIOLA RAMÍREZ MADRIZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial al director del trabajo final de investigación aplicada, el Dr. Esteban Durán Herrera, cuya orientación, coordinación, aporte de ideas y materiales fue fundamental para el desarrollo del proyecto. Gracias por su confianza e infinita paciencia.

Al Ing. Adolfo Ulate Brenes por su guía, coordinación y revisión de este documento.

Al Ing. Adrián Serrano Mora, por sus comentarios y revisión de este documento.

A la Ing. Natalia Hernández Montero, Ing. Cindy Torres Quirós, Ing. Lautaro Ramírez Varas y Lic. María Elena Sibaja García, por su ayuda en los análisis de caracterización fisicoquímica de los hidrocarburos.

Finalmente, a los señores Ruddy Orozco Ulloa, Emilio García Rodríguez y Olman Aguilar Solano por su paciencia y asistencia durante el desarrollo de la fase experimental.

“Este trabajo final de investigación aplicada fue aceptado por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Profesional en Ingeniería Química con énfasis en Ingeniería Ambiental”

Dra. Maureen Córdoba Pérez

**Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado**

Dr. Esteban Durán Herrera

Profesor guía

Mag. Adolfo Ulate Brenes

Lector

Dr. Adrián Serrano Mora

Lector

Dra. Natalia Hernández Montero

**Representante del Director
Programa de Posgrado en Ingeniería Química**

Fabiola Ramírez Madriz

Sustentante

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	II
HOJA DE APROBACIÓN	III
TABLA DE CONTENIDOS.....	IV
RESUMEN	IX
ABSTRACT.....	X
LISTA DE CUADROS.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVOS	6
1.1.1. <i>Objetivo General</i>	6
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i>	6
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES	8
2.1.1. <i>Ácido rojo 1</i>	11
2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	14
2.3. OZONIZACIÓN	16
2.3.1. <i>Ozonización catalítica heterogénea</i>	19
2.4. BIOMASA	23
2.4.1. <i>Biomasa lignocelulósica</i>	24
2.5. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE BIOMASA.....	26
2.5.1. <i>Carbonización hidrotérmica de biomasa lignocelulósica</i>	30
2.5.2. <i>Funcionalización del hidrocarbón</i>	32
2.5.3. <i>Uso de hidrocarbón como catalizador</i>	35
3. METODOLOGÍA	37
3.1. MATERIALES	38
3.2. EQUIPOS.....	39
3.3. PROCEDIMIENTO PARA LA GENERACIÓN Y MODIFICACIÓN DEL HIDROCARBÓN.....	40
3.3.1. <i>Acondicionamiento de la biomasa</i>	41

3.3.2. Producción del hidrocarbón	41
3.3.2.1. Rendimiento del hidrocarbón.....	43
3.3.3. Modificación del hidrocarbón producido con hidróxido de sodio (NaOH) e hierro (Fe).....	43
3.3.3.1. Modificación con hidróxido de sodio	43
3.3.3.2. Modificación con hierro	44
3.4. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL HIDROCARBÓN SIN TRATAR Y LOS MODIFICADOS	44
3.4.1. Análisis elemental	45
3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	45
3.4.3. Espectroscopia IR por transformada de fourier (FTIR)	46
3.4.4. Fluoroscopia de rayos x (XRF)	46
3.4.5. Punto de carga cero (PCC)	47
3.5. PROCEDIMIENTO PARA LA OZONIZACIÓN DE AGUA SINTÉTICA Y UNA MATRIZ DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO LOS HIDROCARBONES COMO CATALIZADORES	47
3.5.1. Determinación del número de trampas de KI a utilizar	45
3.5.2. Determinación de ozono en corriente gaseosa	46
3.5.3. Validación de la técnica	47
3.5.3.1. Ensayo con agua destilada.....	47
3.5.3.2. Ensayo con ácido rojo 1.....	47
3.5.4. Tiempo mínimo de contacto	48
3.5.5. Ozonización catalítica heterogénea de agua sintética	48
3.5.5.1. Diseño experimental	48
3.5.5.2. Corridas experimentales.....	50
3.5.5.3. Cuantificación del ozono alimentado al reactor	52
3.5.5.4. Determinación de ozono en corriente gaseosa	52
3.5.5.5. Cálculo de la dosis efectiva de ozono	52
3.5.5.6. Cuantificación de la remoción del contaminante modelo	52
3.5.5.7. Corridas de verificación	53
3.5.5.8. Cálculo de la constante de velocidad	53
3.5.6. Ozonización catalítica heterogénea de una matriz de aguas residuales	54
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
4.1. PROCESO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA BROZA DE CAFÉ	55
4.2. GRANULOMETRÍA DEL HIDROCARBÓN	56
4.3. RENDIMIENTO DEL HIDROCARBÓN	57
4.4. MODIFICACIÓN DEL HIDROCARBÓN	59

4.5. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROCARBÓN SIN MODIFICAR Y LOS MODIFICADOS	61
4.5.1. <i>Análisis elemental</i>	61
4.5.2. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	62
4.5.3. <i>Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	64
4.5.4. <i>Fluorescencia de rayos x (XRF)</i>	66
4.5.5. <i>Punto de carga cero (PCC)</i>	67
4.6. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA	69
4.6.1. <i>Ensayo con agua destilada</i>	69
4.6.2. <i>Ensayo con ácido rojo 1</i>	71
4.6.2.1. <i>Análisis de varianza</i>	72
4.6.3. <i>Evidencias de la interferencia del hidrocarbón en el análisis espectrofotométrico</i>	74
4.7. OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE AGUAS SINTÉTICAS EMPLEANDO ÁCIDO ROJO 1 COMO CONTAMINANTE EMERGENTE MODELO	76
4.7.1. <i>Adsorción del ácido rojo 1 en la superficie del hidrocarbón</i>	76
4.7.2. <i>Determinación del número de trampas de KI</i>	76
4.7.3. <i>Corridas experimentales</i>	77
4.7.3.1 <i>Anova y determinación de mejores condiciones</i>	78
4.8. REMOCIÓN DEL CONTAMINANTE MODELO EMPLEANDO LAS MEJORES CONDICIONES	81
4.9. OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE UNA MATRIZ DE AGUA RESIDUALES	86
4.10. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN EXPERIMENTOS CON AGUA SINTÉTICA Y AGUAS RESIDUALES	90
4.11. VARIACIONES DE PH EN EXPERIMENTOS CON AGUA SINTÉTICA Y AGUAS RESIDUALES	91
4.12. DOSIS EFECTIVA DE OZONO EN EXPERIMENTOS CON AGUA SINTÉTICA Y AGUAS RESIDUALES	92
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	94
5.1. CONCLUSIONES	94
5.2. RECOMENDACIONES	97
REFERENCIAS	98
APÉNDICES	115
A. PROPORCIÓN DE BIOMASA Y AGUA PARA PRODUCIR HIDROCARBÓN	116
B. CÁLCULO DE CANTIDAD DE AGUA PARA EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA BROZA DE CAFÉ	117
B.1. <i>Biomasa húmeda</i>	117
B.2. <i>Biomasa seca</i>	117
C. PREPARACIÓN Y VALORACIÓN DE DISOLUCIONES	118
C.1. <i>Modificación de hidrocarbones</i>	118

C.1.1. Disolución de hidróxido de sodio 2 mol/L	118
C.1.2. Disolución de ácido clorhídrico 5 mol/L	118
C.1.3. Disolución de amoníaco 1 mol/L	118
C.2. Proceso de ozonización catalítica heterogénea	118
C.2.1. Disolución de tiosulfato de sodio 0,1 mol/L	118
C.2.2. Disolución de almidón 1 %	119
C.2.3. Disolución de ácido clorhídrico 0,1 mol/L	119
C.2.4. Disolución de naranja de metilo	119
C.2.5. Disolución de carbonato de sodio 0,02 mol/L	119
C.2.6. Valoración de la disolución de ácido clorhídrico	120
C.2.7. Valoración de la disolución de tiosulfato de sodio	120
C.2.8. Preparación de buffer de KI	122
C.2.9. Disolución de ácido sulfúrico 4,5 mol/L	122
C.2.10. Disolución de hidróxido de sodio 0,1 mol/L	122
C.2.11. Disolución de yoduro de potasio 2 % m/v	122
D. CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO	123
<i>D.1. Concentración de la disolución de carbonato de sodio</i>	<i>123</i>
<i>D.2. Concentración de la disolución de ácido clorhídrico</i>	<i>123</i>
<i>D.3. Concentración de la disolución de tiosulfato de sodio</i>	<i>124</i>
E. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DEL HIDROCARBÓN (HR)	126
<i>E.1. Cálculo de la humedad de la broza de café utilizada</i>	<i>126</i>
<i>E.2. Rendimiento del hidrocarbón</i>	<i>126</i>
E.2.1. Biomasa húmeda	126
E.2.2. Biomasa seca	126
F. LÍQUIDO PARA EL LAVADO DEL HIDROCARBÓN Y RENDIMIENTO	128
G. DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO	129
H. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE TRAMPAS DE KI	131
<i>H.1. Determinación de ozono en corriente gaseosa</i>	<i>131</i>
I. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA	133
<i>I.1. Ensayo con agua destilada</i>	<i>133</i>
<i>I.2. Ensayo con ácido rojo 1</i>	<i>137</i>
J. OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE AGUAS SINTÉTICAS EMPLEANDO ÁCIDO ROJO 1 COMO CONTAMINANTE EMERGENTE MODELO	140
<i>J.1. Porcentaje de remoción de contaminante modelo</i>	<i>140</i>
<i>J.2. Análisis de medias</i>	<i>141</i>
<i>J.3. Remoción de contaminantes empleando las mejores condiciones</i>	<i>142</i>

K.	OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE AGUAS RESIDUALES.....	143
L.	VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA ENSAYOS BAJO LAS MEJORES CONDICIONES CON AGUA SINTÉTICA Y AGUAS RESIDUALES	144
	<i>L.1. Leyes de velocidad</i>	144
	L.1.1. Primer orden.....	144
	L.1.2. Segundo orden.....	145
	<i>L.2. Agua sintética</i>	146
	<i>L.3. Aguas residuales</i>	148
M.	VARIACIONES DE PH EN LA MATRIZ DE AGUA SINTÉTICA Y AGUAS RESIDUALES	151
N.	DOSIS EFECTIVA DE OZONO EN CADA EXPERIMENTO	153
ANEXOS	159
A1.	RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LA BROZA DE CAFÉ.....	160
A2.	RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL, HUMEDAD Y CENIZAS.....	162
A3.	RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	164
A4.	RESULTADOS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL DE LOS ENSAYOS CON AGUAS RESIDUALES.....	167

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evaluó el uso del hidrocarbón generado en la carbonización hidrotérmica de desechos de café como catalizador para la remoción de contaminantes emergentes mediante ozonización catalítica heterogénea; con el objetivo de buscar una forma de mejorar los procesos de oxidación avanzada aprovechando residuos biomásicos lignocelulósicos de la industria cafetalera.

El rendimiento del proceso de generación de hidrocarbón fue del 47 %, con un tamaño de partícula entre los (75 – 300) μm . Este fue modificado con hidróxido de sodio e hierro para valorar su uso como catalizador en los procesos de ozonización. Los materiales fueron caracterizados utilizando análisis elemental, termogravimetría, infrarrojo por espectroscopia de transformada de Fourier, fluorescencia de rayos x y el punto de carga cero.

Para encontrar las mejores condiciones para la remoción del contaminante emergente modelo seleccionado (ácido rojo 1) los tres hidrocarbones (sin modificar, modificado con hidróxido de sodio y el modificado con hierro) fueron evaluados mediante un diseño experimental Taguchi L_9 . El tiempo de ozonización, tipo de catalizador, concentración del catalizador y pH del medio de reacción fueron los factores estudiados. Los resultados indican que, en un tiempo de 10 minutos, con el hidrocarbón sin modificar a una concentración de 0,25 g/L y a un pH alrededor de 10, se consiguieron las mayores remociones del contaminante modelo. Al ensayarlas se alcanzó remociones del 100 % del contaminante modelo. No obstante, se obtuvieron los mismos resultados cuando se realizó la ozonización convencional, probablemente por el aporte de compuesto orgánicos que se lixivian del propio hidrocarbón.

Utilizando una matriz de aguas residuales, se logró una remoción del 98 % para ambos procesos de ozonización (convencional y heterogénea). La menor remoción, respecto a la matriz de agua sintética, se debe a la composición de la matriz y la posibilidad de la presencia de compuestos que actúan como inhibidores. A las muestras de aguas residuales se les determinó el carbono orgánico total. Los resultados evidencian un incremento para las muestras tratadas con el hidrocarbón y una disminución en los ensayos realizados sin este. Los aumentos se relacionan a los compuestos orgánicos que se lixivian del catalizador.

ABSTRACT

The use of the hydrochar generated in the hydrothermal carbonization of coffee waste as catalyst for the removal of emerging pollutants by heterogeneous catalytic ozonation was evaluated, in order to find a way to improve advanced oxidation processes taking advantage of lignocellulosic biomass waste from the coffee industry.

The hydrochar production yield was 47% with a particle size between 75 – 300 μm . The hydrochar was modified with sodium hydroxide and iron to assess its use as a catalyst in the ozonation processes. The materials were characterized by elemental analysis, thermogravimetry, infrared by Fourier transform spectroscopy, x-ray fluorescence, and the point of zero charge.

In addition, to find the best conditions for the removal of the selected model emergent pollutant (acid red 1) the three hydrochars (unmodified, modified with sodium hydroxide and modified with iron) were evaluated using a Taguchi L_9 experimental design. The ozonation time, type of catalyst, concentration of the catalyst, and pH of the reaction medium were the factors studied. The highest removals of the pollutant were observed after 10 minutes of treatment with a concentration of unmodified hydrochar of 0,25 g/L and a pH of 10. During testing, removals of 100% of the model pollutant were achieved. However, the same results were obtained when conventional ozonation was carried out, probably due to the contribution of organic compounds that are leached from the hydrochar itself.

Using a wastewater matrix, a removal of 98% was achieved for both ozonation processes (conventional and heterogeneous). The lower removal, with respect to the synthetic water matrix, is due to the composition of the wastewater matrix and the possibility of the presence of compounds that act as inhibitors. The total organic carbon was determined for the wastewater samples. The results show an increase for the samples treated with hydrochar, and a decrease in the tests carried out without it. The increases are related to the organic compounds that are leached from the catalyst.

LISTA DE CUADROS

Cuadro 2.1. Factores que afectan las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón.	31
Cuadro 3.1. Sustancias químicas utilizadas durante la fase experimental.	38
Cuadro 3.2. Equipos utilizados durante la fase experimental.	39
Cuadro 3.3. Condiciones experimentales para el desarrollo del análisis elemental.	45
Cuadro 3.4. Factores y niveles estudiados en el diseño experimental.	49
Cuadro 3.5. Condiciones de cada corrida estudiada en el diseño experimental.	49
Cuadro 3.6. Cálculo de media para todos los niveles y factores.	50
Cuadro 4.1. Análisis elemental y relaciones atómicas H / C y O / C para diferentes materiales.	61
Cuadro 4.2. Composición elemental de diferentes hidrocarbones.	66
Cuadro 4.3. Área bajo la curva en diferentes tiempos y contactos con agua destilada.	69
Cuadro 4.4. Absorbancia de la disolución de ácido rojo 1 en diferentes tiempos de contacto con el hidrocarbón sin modificar.	72
Cuadro 4.5. Análisis de varianza para el filtro Whatman™ grado 5.	73
Cuadro 4.6. Análisis de varianza para el filtro de jeringa.	73
Cuadro 4.7. Porcentaje de remoción del contaminante modelo para cada experimento del diseño experimental.	77
Cuadro 4.8. Análisis de varianza para la remoción del contaminante modelo obtenido mediante ozonización catalítica heterogénea.	79
Cuadro 4.9. Análisis de varianza del tipo de hidrocarbón para la remoción del contaminante modelo.	80
Cuadro 4.10. Concentración de hierro (ppm) en el seno de la disolución.	81
Cuadro 4.11. Condiciones de cada experimento adicional ejecutado con agua sintética.	82
Cuadro 4.12. Diferencia de áreas bajo la curva para cada experimento empleando las mejores condiciones con agua sintética.	84
Cuadro 4.13. Longitud de onda de máxima absorción para diferentes compuestos.	86
Cuadro 4.14. Condiciones de cada corrida ejecutada con aguas residuales.	86
Cuadro 4.15. Diferencia de áreas bajo la curva para cada experimento con aguas residuales.	87
Cuadro 4.16. Carbono orgánico total de diferentes muestras de aguas residuales enriquecidas con ácido rojo 1.	89

Cuadro 4.17. Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con agua sintética y aguas residuales, con y sin hidrocarbón.	90
Cuadro A.1. Proporción biomasa:agua para producir hidrocarbón.	116
Cuadro B.1. Porcentaje de humedad de la broza de café reportada en la literatura.	117
Cuadro D.1. Concentración de la disolución de ácido clorhídrico.	124
Cuadro D.2. Concentración de la disolución de tiosulfato de sodio.	125
Cuadro E.1. Porcentaje de humedad de la broza de café utilizada.	126
Cuadro E.2. Rendimiento del hidrocarbón generado con broza de café.	127
Cuadro F.1. Líquido empleado en lavado del hidrocarbón y rendimiento.	128
Cuadro G.1. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón sin modificar.	129
Cuadro G.2. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio.	129
Cuadro G.3. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón modificado con hierro.	130
Cuadro H.1. Determinación del número de trampas de KI.	132
Cuadro J.1. Absorbancia y porcentaje de remoción de cada corrida por experimento con agua sintética.	140
Cuadro J.2. Cálculo de media para todos los niveles y factores.	141
Cuadro J.3. Respuestas para medias.	142
Cuadro J.4. Absorbancia y porcentaje de remoción de cada corrida para los experimentos adicionales con agua sintética.	142
Cuadro K.1. Absorbancia y porcentaje de remoción del contaminante modelo en cada corrida por experimento con aguas residuales.	143
Cuadro K.2. Absorbancia y porcentaje de remoción de contaminantes que absorben a 254 nm en cada corrida por experimento con aguas residuales.	143
Cuadro K.3. Relación $DBO_{5,20}/DQO$ de la matriz de aguas residuales.	143
Cuadro L.1. Datos experimentales para el cálculo de la constante de velocidad de reacción para agua sintética.	146
Cuadro L.2 Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con agua sintética.	147
Cuadro L.3. Resultados de pruebas estadísticas para corroborar la bondad de ajuste de la regresión lineal para agua sintética.	148
Cuadro L.4. Datos experimentales para el cálculo de la constante de velocidad de reacción para aguas residuales.	149

Cuadro L.5. Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con aguas residuales.	149
Cuadro L.6. Resultados de pruebas estadísticas para corroborar la bondad de ajuste de la regresión lineal para aguas residuales.	150
Cuadro M.1. Valores de pH en diferentes etapas para cada corrida con agua sintética.	151
Cuadro M.2. Valores de pH en diferentes etapas para cada corrida con aguas residuales.	152
Cuadro N.1. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con agua sintética.	154
Cuadro N.2. Cálculo de la dosis efectiva de ozono para cada ensayo con agua sintética.	156
Cuadro N.3. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con aguas residuales.	158
Cuadro N.4. Cálculo de la dosis efectiva de ozono para cada ensayo con aguas residuales.	158
Cuadro N.5. Porcentaje promedio (%) de dosis efectiva de ozono para diferentes tipos de aguas.	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Partes del fruto de café.....	4
Figura 2.1. Vías de exposición de los contaminantes emergentes, PTAR = planta de tratamiento de aguas residuales y lodos, PTAP = planta de tratamiento de agua potable.....	9
Figura 2.2. Tautomerismo del ácido rojo 1.....	12
Figura 2.3. Estructura química de la anilina.....	12
Figura 2.4. Procesos avanzados de tratamiento.....	14
Figura 2.5. Mecanismo de reacción del ozono, I = inhibidor, R = moléculas orgánicas, M = microcontaminante.	18
Figura 2.6. Mecanismos posibles de reacciones en superficie.....	21
Figura 2.7. Composición de la biomasa lignocelulósica.....	25
Figura 2.8. Concepto sustentable de la conversión termoquímica de biomasa.....	27
Figura 2.9. Proceso hidrotérmico de la biomasa lignocelulósica.....	29
Figura 3.1. Etapas de la fase experimental.....	37
Figura 3.2. Procedimiento para la generación y modificación del hidrocarbón.....	40
Figura 3.3. Reactor de alta temperatura y presión.....	41
Figura 3.4. Técnicas analíticas para la caracterización de los hidrocarbones.	44
Figura 3.5. Diagrama de los elementos que componen el sistema utilizado para realizar los experimentos de ozonización catalítica heterogénea.	44
Figura 3.6. Montaje experimental usado para realizar las corridas de ozonización catalítica heterogénea.....	44
Figura 3.7. Procedimiento para el proceso de ozonización catalítica heterogénea.....	45
Figura 3.8. Procedimiento para cada corrida del diseño experimental.	50
Figura 4.1. Broza de café utilizada (a) congelada (b) seca.....	55
Figura 4.2. Hidrocarbón generado (a) salida del reactor (b) seco y mortarizado.	56
Figura 4.3. Hidrocarbones modificados (a) Hidróxido de sodio (b) Hierro.....	59
Figura 4.4. Curvas TGA Y DTG del hidrocarbón sin modificar (a) corrida 1 (b) corrida 2.	63
Figura 4.5. Espectros IR para los hidrocarbones.....	65
Figura 4.6. PCC de hidrocarbones (a) sin modificar (b) modificado con hidróxido de sodio (c) modificado con hierro.....	68

Figura 4.7. Espectro de absorción en la región visible y ultravioleta (a) agua destilada (b) agua destilada en diversos contactos con el hidrocarbón sin modificar a diferentes tiempos.	70
Figura 4.8. Espectro de absorción del ácido rojo 1 (10 mg/L) en contacto con el hidrocarbón sin modificar a diferentes tiempos.....	71
Figura 4.9. Efectos principales para medias, medias de datos, A = Tiempo, B = Tipo de catalizador, C = Concentración del catalizador y D = pH del medio.	78
Figura 4.10. Significancia de cada factor evaluado en el diseño Taguchi.....	79
Figura 4.11. Espectros de absorción inicial y final (a) corrida 10.1 (b) corrida 11.1.....	85
Figura 4.12. Espectros de absorción inicial y final (a) corrida 15.1 (b) corrida 16.1.....	88
Figura I.1. Espectro de absorción del agua destilada en primer contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.	134
Figura I.2. Espectro de absorción del agua destilada en segundo contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.	135
Figura I.3. Espectro de absorción del agua destilada en tercer contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.	137
Figura I.4. Espectro de absorción del ácido rojo 1 (10 mg/L) en diferentes tiempos de contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 0 min (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min.....	139
Figura L.1. Límites para la prueba de Durbin-Watson (a) definición de límites (b) límites para n = 6 (c) límites para n = 8.....	147

LISTA DE ABREVIATURAS

CE	Contaminantes emergentes
COT	Carbono Orgánico Total
FTIR	Espectroscopía en la región del infrarrojo con transformada de Fourier
HCC	Hidrocarbón de broza de café
HCCFe	Hidrocarbón de broza de café modificado con hierro
HCCOH	Hidrocarbón de broza de café modificado con hidróxido de sodio
PCC	Punto de carga cero
POA	Procesos de oxidación avanzada
TGA	Análisis termogravimétrico
XRF	Espectroscopia de Fluoroscopia de rayos x



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA

SEP Sistema de
Estudios de Posgrado

Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.

Yo, _____, con cédula de identidad _____, en mi condición de autor del TFG titulado _____

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. **SI** **NO** *

*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: _____ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

FIRMA ESTUDIANTE

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La *Constitución Política de la República de Costa Rica* estipula en el artículo 50 que el Estado garantizará, defenderá y preservará el derecho a un ambiente sano y ecológicamente equilibrado.

Basados en el derecho constitucional descrito, se emitieron una serie de leyes y reglamentos donde se exige a todo ente generador tratar las aguas residuales para evitar la contaminación del suelo y de las aguas superficiales, subterráneas y marítimas territoriales.

La *Ley General de Salud* (N° 5395) prohíbe la contaminación del agua con sustancias que modifiquen las características fisicoquímicas y biológicas de esta, al punto de convertirla en un peligro para la salud de la población nacional, fauna terrestre y acuática o dejarla inservible para usos domésticos, agrícolas, industriales o de recreación.

De igual manera, la *Ley Orgánica del Ambiente* (N° 7554), obliga a los entes generadores de aguas residuales a brindar el tratamiento adecuado acorde a las características, previo vertido a un cuerpo receptor a fin de evitar la contaminación o deterioro de las cuencas hidrográficas y de los suelos.

Los párrafos anteriores demuestran que la legislación nacional busca prevenir los efectos adversos al ambiente y a la salud originados por actividades antropogénicas. Tanto en Costa Rica como en diversas partes del mundo existen normas y reglamentos cuyo objetivo es controlar el vertido de algunas sustancias a cuerpos de agua y suelos. Sin embargo, hay otras sustancias, no necesariamente nuevas en el ambiente de origen natural o sintético que no están reguladas y que tiene el potencial de ocasionar desequilibrio en los ecosistemas y detrimento de la calidad de vida de las personas; a estas sustancias se les conoce como *contaminantes emergentes* (CE).

Dentro de los contaminantes emergentes se incluyen las siguientes clases de compuestos: productos farmacéuticos, pesticidas, insecticidas, repelentes de insectos, plastificantes, desinfectantes, tensoactivos, explosivos, retardantes de llamas, fragancias, solventes, esteroides, hormonas reproductivas, colorantes industriales, productos de cuidado personal, nanomateriales,

endulzantes artificiales, entre otros (Rosenfeld y Feng, 2011; Lapworth et al., 2012; Raghav et al., 2013; Richardson y Kimura, 2017; Rasheed et al., 2019; Environmental Protection Agency EPA, 2020).

Con el perfeccionamiento de las técnicas analíticas se ha detectado la presencia de estos en diversas matrices tales como: agua potable, aguas residuales, aguas subterráneas, aguas superficiales, lodos y fuentes de alimentos (Rosenfeld y Feng, 2011; Lapworth et al., 2012; Raghav et al., 2013); lo que ha generado gran preocupación a nivel mundial e inclusive en nuestro país. En el 2013 la Contraloría General de la República se pronunció al respecto en el *Informe acerca de la eficiencia del Estado para garantizar la calidad del agua en sus diferentes usos*, donde concluye lo siguiente:

Resulta de suma urgencia la mayor cobertura del control y la vigilancia de la calidad del agua, avanzar en la reducción de contaminantes tradicionales y enfrentar el desafío de contaminantes emergentes como sustancias farmacéuticas y de cuidado personal.

Esto a raíz del estudio realizado por Spongberg et al. (2011), donde se encontraron algunos fármacos en aguas superficiales dulces y saladas de Costa Rica. Los resultados generales indican que los compuestos con mayor frecuencia son la doxiciclina, sulfadimetoxina, ácido salicílico, triclosán y la cafeína. Los seis compuestos encontrados que tienen las mayores concentraciones son cafeína, doxiciclina, ibuprofeno, gemfibrozilo, acetaminofén y ketoprofeno, siendo la cafeína el de mayor concentración.

Adicionalmente, estos compuestos también fueron detectados en el agua potable de nuestro país. Spongberg et al. (2011) añadido al análisis realizado sobre aguas superficiales también evaluaron una muestra de agua potable tomada en el campus de la Universidad de Costa Rica, donde encontraron 5 de los 34 compuestos en estudio, siendo la doxiciclina y ácido salicílico los de mayor concentración.

Lo anterior se debe a que muchas de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales y lodos ampliamente utilizadas actualmente no son capaces de degradar completamente a los CE o se limitan a concentrarlos en un material por lo que estos, o bien sus subproductos, son descargados directa o indirectamente a cuerpos receptores y suelos.

Ejemplo de lo indicado fue demostrado por Ramírez et al. (2020), quienes se plantearon el objetivo de analizar la presencia de 70 compuestos activos de medicamentos en 11 plantas de tratamiento de aguas residuales en Costa Rica. Los resultados indican que 33 de los 70 compuestos activos fueron detectados en afluentes o efluentes, siendo la 1,7-dimetilxantina, cafeína, acetaminofeno, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno y gemfibrozil los más frecuentes. Cabe destacar que 8 de las 11 plantas evaluadas descargan directamente en ríos y las restantes 3 en el alcantarillado sanitario cuyo efluente es tratado en una planta de tratamiento que sólo cuenta con tratamiento primario previa descarga a un cuerpo receptor.

Esto refleja que el inadecuado manejo de las aguas residuales y lodos ocasiona que dichas sustancias lleguen a cuerpos de agua que pueden estar siendo utilizados para fines recreativos o agrícolas.

Al considerar que muchos de los CE son persistentes, bioacumulables e impactan negativamente al ambiente y a la salud (Arguello et al., 2020; Gomes et al., 2020), además de que no se encuentran regulados por normas nacionales ni internacionales, junto a las prácticas agrícolas aprobadas en el país, así como la creciente tendencia hacia la reutilización de aguas residuales, el estudio de nuevas técnicas o la optimización de las tecnologías de tratamiento para aguas residuales y lodos existentes para eliminar en mayor grado, o incluso mineralizar, todos estos contaminantes es de especial relevancia.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa disponible actualmente para el tratamiento de CE en diversas matrices porque pueden convertir químicamente gran variedad de contaminantes e inclusive llegar a la mineralización completa de algunos de ellos. Sin embargo, aún es necesario mejorar las condiciones de reacción para disminuir los costos asociados a este tipo de tratamientos y así, sea accesible para todos.

En la búsqueda de opciones para favorecer la conversión química de contaminantes en los procesos de oxidación avanzada se investigó el uso del hidrocarbón obtenido de la carbonización hidrotérmica de residuos biomásicos lignocelulósicos, en este caso de la broza (o pulpa) de café, como potencial catalizador del proceso de degradación de contaminantes emergentes mediante ozonización catalítica heterogénea.

La broza es el primer residuo del proceso de producción de café y uno de los más problemáticos por su cantidad. A nivel mundial la producción y consumo de café supera los 160 millones de sacos de 60 kg por año desde el 2016. Brasil, Vietnam, Colombia e Indonesia son los principales países productores, cuya producción conjunta a partir del 2018 corresponde a más del 70 % de la producción mundial de café. El aporte de Costa Rica a la producción mundial de café entre 2010 y 2021 ronda el 1 %, lo cual corresponde en promedio a 1,5 millones de sacos de 60 kg por año (Instituto del Café de Costa Rica ICAFE, 2021).

Las estimaciones realizadas para la cosecha 2021 – 2022 indican que se espera una producción mundial de 164,84 millones de sacos de 60 kg y que el consumo no disminuya, dado que la pandemia no ha cambiado la cantidad de tazas que ingiere una persona por día, según los resultados de encuestas realizadas en Estados Unidos (ICAFE, 2021).

Al considerar la producción y los pronósticos, junto al estudio realizado por Miranda (2018, como se citó en Gómez, 2019), donde se indica que la pulpa o broza de café corresponde aproximadamente al 41,8 % del fruto (la Figura 1.1 muestra las partes del fruto de café), se evidencia la necesidad de buscar formas de utilizar este residuo.

Más de 212 000 toneladas por año¹ de broza son generadas en Costa Rica y en países como Colombia, la cantidad anual puede alcanzar los 2 millones de toneladas (Fernández et al., 2020). Se ha intentado utilizarla como materia prima para la producción de alimentos, vinagres, bebidas, biogás, cafeína, pectina, proteínas y compost (Pandey et al., 2000). En Costa Rica Arguedas (2014)

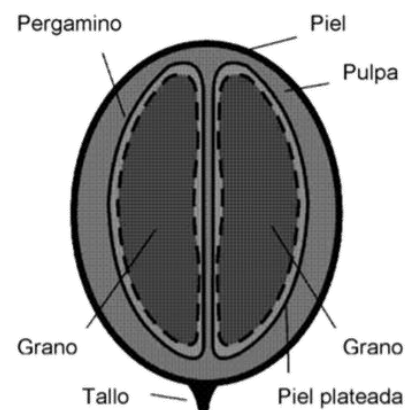


Figura 1.1. Partes del fruto de café.

Fuente: FAO, 2008.

¹ Estimación realizada utilizando los datos reportados por Coto (2014) en el informe “*Valoración de Reducciones de Emisiones en Cadenas de Conversión Energética de RAOs en Costa Rica y en el Sector Café*” y los datos de producción de fanegas del Instituto del Café de Costa Rica (ICAFE, 2021).

definió el proceso de elaboración de una bebida fermentada a partir de pulpa del café, Coto (2014) valoró el uso de residuos agrícolas orgánicos como fuente de energía y varios investigadores y estudiantes de la Escuela de Ingeniería Química (EIQ) de la UCR han desarrollado varios proyectos de investigación con este material. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos, la pulpa de café continúa siendo un residuo agroindustrial muy preocupante a nivel ambiental.

Por ejemplo, los componentes bioorgánicos de la pulpa del café (polifenoles, pectina y azúcar) sirven como sustrato para que varias bacterias aeróbicas los degraden a dióxido de carbono, nitratos, sulfatos y fosfatos; los cuales ingresan a los cuerpos de agua y causan eutrofización (Manasa et al., 2021).

Otras preocupaciones respecto a este residuo biomásico lignocelulósico son: la generación de gases de efecto invernadero, malos olores y afectación a la biota acuática, producto de la contaminación del agua (Fernández et al., 2020; Manasa et al., 2021).

Intentar convertir la pulpa en un producto químico útil mediante tratamientos biológicos podría tomar días o incluso meses. Someterlo a pirólisis incrementa los requerimientos energéticos para su conversión, por ende, su costo. Es por esto que la carbonización hidrotérmica es una opción prometedora para darle valor a residuos de una industria muy importante para la economía de varias naciones del mundo, incluido nuestro país, en poco tiempo y con menor consumo de energía.

Por tanto, ensayar el uso de broza de café, residuo abundante en nuestro país y en el mundo, como fuente de materia prima para mejorar los procesos de degradación de contaminantes emergentes mediante el uso de procesos de oxidación avanzada, ofrece la posibilidad de encontrar un material que permita reducir el costo por tratamiento (reacción en menor tiempo), sustituir el uso de metales como catalizadores de la reacción por materiales amigables con el ambiente y minimizar la emisión de gases de efecto invernadero producto de la degradación de la biomasa.

Finalmente, tal y como se indicó en párrafos anteriores, existen trabajos realizados en nuestro país donde se busca aprovechar la broza de café u otros residuos biomásicos lignocelulósicos para generar productos químicos útiles. Asimismo, hay estudios sobre la generación de biocarbones de

especies maderables utilizadas en reforestación (Balaguer, 2019) o a partir del rastrojo de piña (Blanco, 2021) e inclusive en COOPEBRISAS R.L. mezclan biocarbón con microorganismos para ser utilizado como abono para el cultivo de productos orgánicos (Soto y Joseph, 2018). Sin embargo, no se encontraron antecedentes referentes a la generación de hidrocarbón y a su evaluación como catalizador en procesos de tratamiento avanzado u otros usos, por lo que este proyecto puede propiciar nuevas investigaciones en Costa Rica.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Evaluar el uso del hidrocarbón generado en la carbonización hidrotérmica de desechos de café como catalizador para la remoción de contaminantes emergentes mediante ozonización catalítica heterogénea.

1.1.2. Objetivos específicos

- Preparar hidrocarbón a partir de biomasa residual de la industria del café mediante carbonización hidrotérmica.
- Modificar el hidrocarbón producido con hidróxido de sodio (NaOH) e hierro (Fe).
- Confrontar las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón sin tratar con los modificados, utilizando análisis elemental, termogravimetría (TGA), infrarrojo por espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR), fluorescencia de rayos x (XRF) y el punto de carga cero (PCC).
- Comparar el potencial de aplicación del hidrocarbón sin tratar y los modificados como catalizadores en los procesos de ozonización para la remoción del colorante ácido rojo 1 como contaminante emergente modelo.
- Evaluar el hidrocarbón con mejor desempeño en la remoción del colorante ácido rojo 1 en el tratamiento de una matriz de aguas residuales.

Finalmente, el documento se compone de los siguientes capítulos:

Capítulo I Informa brevemente sobre la justificación y objetivos, así como del contenido del

presente documento.

- Capítulo II Refiere a las consideraciones teóricas en las que se sustenta el proyecto de investigación.
- Capítulo III Describe la metodología empleada para alcanzar los objetivos.
- Capítulo IV Muestra los resultados obtenidos y el análisis de estos.
- Capítulo V Indica las conclusiones y recomendaciones del desarrollo del presente documento.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

A continuación, se enuncian los conceptos más relevantes del tema de estudio y se profundiza en aquellos asociados directamente al presente trabajo final de investigación aplicada.

2.1. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son sustancias químicas (sintéticas o naturales) o microorganismos que no se monitorean comúnmente en el medio ambiente. No obstante, tienen el potencial de ingresar al medio ambiente y causar efectos adversos para la salud humana o ecología (Rosenfeld y Feng, 2011; Raghav et al., 2013).

Algunas de las clases de compuestos que forman parte de los contaminantes emergentes son: productos farmacéuticos (compuestos que alteran el sistema endocrino, analgésicos, antibióticos, hormonas, antiinflamatorios, antidiabéticos y antiepilépticos), pesticidas, insecticidas, repelentes de insectos, plastificantes, desinfectantes, tensoactivos, explosivos, retardantes de llamas, fragancias, solventes, esteroides, hormonas reproductivas, colorantes industriales, productos de cuidado personal, nanomateriales, endulzantes artificiales, entre otros (Rosenfeld y Feng, 2011; Lapworth et al., 2012; Raghav et al., 2013; Richardson y Kimura, 2017; Rasheed et al., 2019; EPA, 2020).

Las sustancias químicas o microorganismos clasificados como contaminantes emergentes no necesariamente son nuevos en el ambiente, pero con el desarrollo de las técnicas analíticas se han detectado y cuantificado (Raghav et al., 2013) e inclusive se han descubierto nuevos riesgos a la salud humana asociados al uso de estas sustancias. Un buen ejemplo son los compuestos per y polifluoroalquilo (PFAS), que han sido utilizados desde 1950, pero no fueron ampliamente reconocidos como contaminantes hasta el nuevo milenio. El desarrollo de métodos como la ionización por electrospray – espectrometría de masas (ESI – MS) en la década de 1980, junto a la mejora de la sensibilidad de los espectrómetros de masas permitieron la medición de estos contaminantes (Richardson y Kimura, 2017).

Otro ejemplo, es el diclorodifeniltricloroetano (DDT), sustancia química considerada como “buena” porque mató a 25 mosquitos portadores de malaria, sofocó las infestaciones de chinches y tenía otras 26 propiedades beneficiosas para el bienestar humano; que terminó siendo el responsable de la casi extinción del águila calva y otras aves rapaces. Aunque el DDT fue oficialmente prohibido en Estados Unidos en 1972, utilizando espectrometría de masas se determinó que todavía quedan cantidades residuales de DDT y sus productos de descomposición/transformación [diclorodifenildicloroetileno (DDE) y diclorodifenildicloroetano (DDD)] en el medio ambiente (Jones, 2012).

Asimismo, existen casos donde la síntesis de nuevos productos o el cambio en el uso y disposición de las sustancias químicas existentes han generado nuevos contaminantes emergentes (Raghav et al., 2013). La Figura 2.1 muestra las vías de exposición de los seres humanos a los contaminantes emergentes.

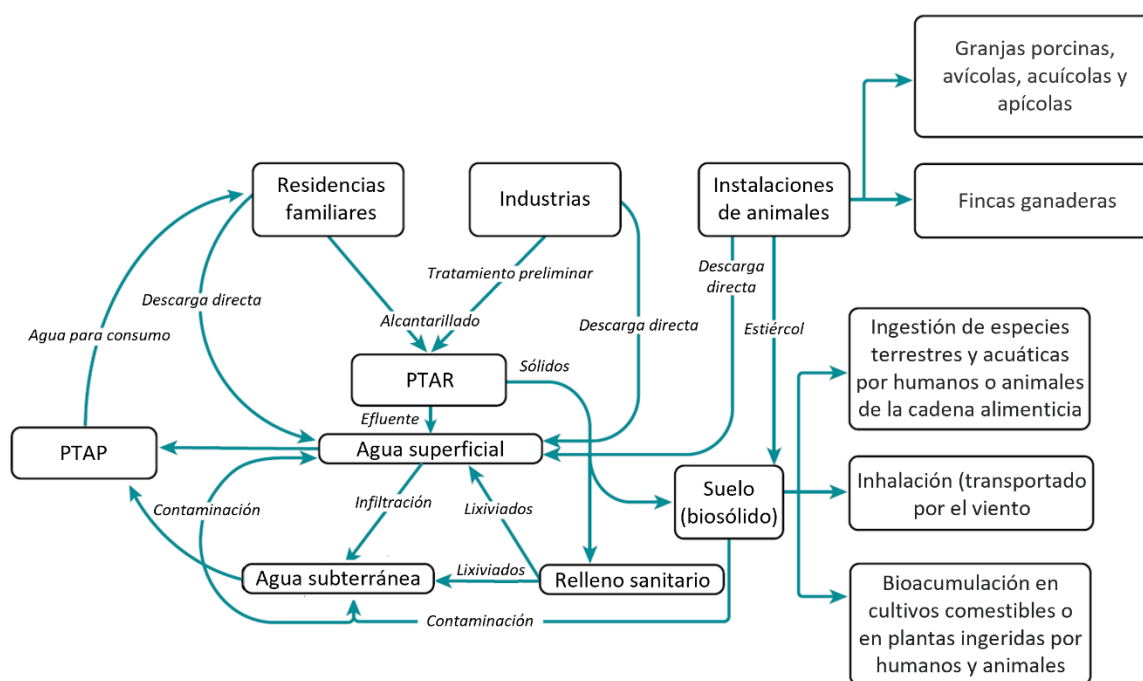


Figura 2.1. Vías de exposición de los contaminantes emergentes, **PTAR** = planta de tratamiento de aguas residuales y lodos, **PTAP** = planta de tratamiento de agua potable.

Fuente: adaptado de Raghav et al., 2013.

En los seres humanos se conoce que los CE afectan la próstata y testículos e influye en la función reproductiva. También pueden provocar resistencia microbiana, irritaciones dérmicas y alteraciones endocrinas. Asimismo, favorecen la incidencia de alergias, la alteración del metabolismo de la hormona tiroidea y el desarrollo de tumores (Reinoso et al., 2017).

Los contaminantes emergentes pueden tener una toxicidad aguda baja, pero causan efectos reproductivos importantes a niveles muy bajos de exposición. Los efectos de la exposición de organismos acuáticos durante las primeras etapas de la vida pueden no observarse hasta la edad adulta. Por ende, los criterios de valoración de las pruebas de toxicidad tradicionales pueden no ser lo suficientemente completos para la derivación de criterios sobre los CE. Además de que los CE pueden tener modos de acción específicos que pueden afectar solo a ciertos tipos de animales acuáticos (EPA, 2020).

Por lo tanto, la amenaza de los CE radica en que la toxicología humana y ambiental de la mayoría de estas sustancias aún no se ha estudiado y que muchos de estos compuestos no son analizados en los sistemas de agua para consumo humano (Rosenfeld y Feng, 2011). También en el hecho de que son ingeridos diariamente por los seres humanos dado que diversos organismos acuáticos forman parte de la dieta de miles de personas alrededor del mundo.

Lo mencionado es consecuencia de que varias de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales (procesos biológicos, químicos o de superficie) y lodos (digestión aerobia, deshidratación o espesamiento) utilizadas actualmente no son capaces de degradar completamente a los CE o se limitan a concentrarlos en un material (adsorción o tecnologías de membranas), por lo que estos, o bien sus subproductos, son descargados directa o indirectamente (disposición de lodos y consumibles con contaminantes emergentes en rellenos sanitarios) a cuerpos receptores y suelos. Esto implica que dichas sustancias lleguen a cuerpos de agua que pueden estar siendo utilizados para fines recreativos, agrícolas o consumo humano.

En virtud de lo expuesto, se han realizado múltiples investigaciones con el objetivo de aumentar la eficiencia de las técnicas existentes, así como el desarrollo de nuevos métodos para la detección, cuantificación y remoción de CE en diferentes matrices. Muchos de los estudios se centran en el

uso de procesos de tratamiento avanzado para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales.

Como la investigación se centró en la remoción del colorante ácido rojo uno, se profundizará un poco en este contaminante emergente.

2.1.1. Ácido rojo 1

El ácido rojo 1 ($C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$), cas 3734-67-6, es una sustancia química comúnmente utilizada como aditivo de comida y como colorante de cosméticos, champú, perfumes, lociones, jabones, pasta de dientes, juguetes, textiles, pinturas y demás productos. También es conocido como: rojo 2G, E128, CI 18050, disodio 5-acetilamino-4-hidroxi-3-(fenilazo) naftaleno-2,7-disulfonato, entre otros sinónimos (National Center for Biotechnology Information NCBI, 2021).

El ácido rojo 1 presenta un par de tautómeros, uno de forma azo ($R1-N=N-R2$) y otro de forma hidrazona ($R1-C=N-N-R2$), cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 2.2.

Este compuesto tiene dos picos de máxima absorbancia en la región visible (~ 505 nm y ~ 531 nm) debido al sistema conjugado del grupo azo. La presencia de ambos picos es un espectro visible refleja que la forma hidrazona es la predominante. Asimismo, presenta una longitud de onda de máxima absorbancia en la región ultravioleta por debajo de los 250 nm correspondiente a los anillos de benceno y naftaleno (Thomas et al., 2014).

El valor de la pKa del colorante reportado en la literatura es de 10,5; por tanto, a pH iguales o inferiores a la pka es la forma neutra (forma azo o forma hidrazona) la que existe (Thomas et al., 2014).

El ácido rojo 1 se metaboliza como anilina ($C_6H_5NH_2$), cas 62-53-3. Compuesto cuyo principal efecto adverso es que daña la hemoglobina, provocando la alteración del transporte de oxígeno a los tejidos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR, 2011). La estructura química de la anilina se muestra en la Figura 2.3.

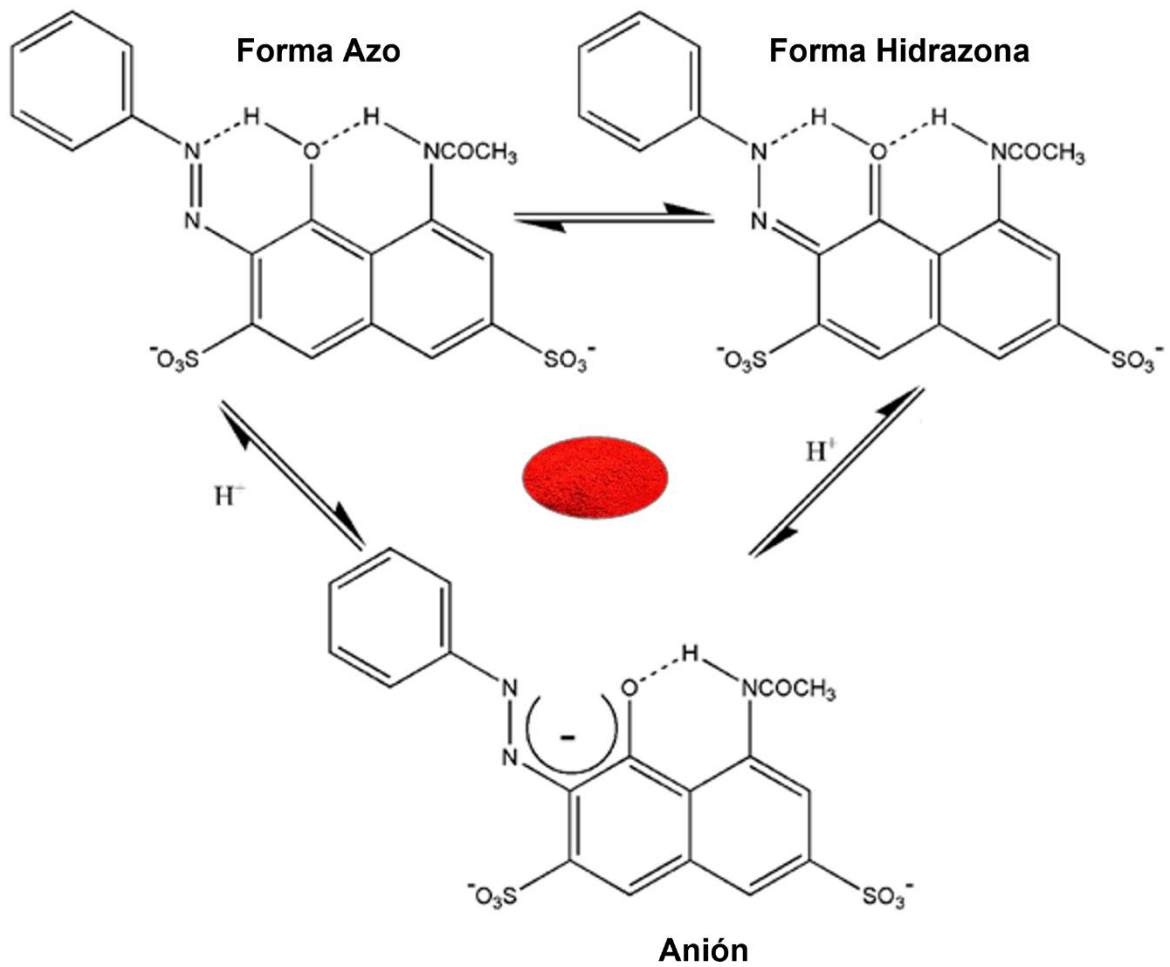


Figura 2.2. Tautomerismo del ácido rojo 1.

Fuente: Thomas et al., 2014.

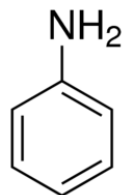


Figura 2.3. Estructura química de la anilina.

Fuente: adaptado de Merck, 2021.

En virtud de lo expuesto, se ha prohibido el uso del rojo 2G como aditivo de comidas en varios países desde hace varios años. Sin embargo, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (European Food Safety Authority o EFSA, por sus siglas en inglés), en la última actualización de la base de datos OpenFoodTox ², indica que las evaluaciones realizadas con el rojo 2G arrojan resultados ambiguos para categorizarse como un agente mutagénico, genotóxico y cancerígeno, por lo que se ha pedido al panel científico que reevalúe la sustancia colorante sintética para alimentos (EFSA, 2021).

Por otro lado, la anilina se ha encontrado en al menos 59 de los 1585 sitios de la “Lista de Prioridades Nacionales” identificados por la EPA. Estos lugares corresponden a sitios en Estados Unidos y sus territorios, donde las emisiones de sustancias peligrosas o contaminantes son de prioridad nacional (ATSDR, 2011).

Lo mencionado refleja que aún no se tiene información confiable acerca de la toxicidad del colorante E128 y que sus metabolitos no son removidos por técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales. De ahí que, la anilina y el rojo 2G están dentro del listado de la red NORMAN. ³

En la lista de la red NORMAN se hallan los contaminantes emergentes que se discuten con mayor frecuencia entre los integrantes de la red. Actualmente la lista contiene más de 100 000 sustancias químicas (<https://www.norman-network.com/nds/susdat/susdatSearchShow.php>). El ácido rojo 1 se encuentra con el nombre de disodio 5-acetilamino-4-hidroxi-3-(fenilazo) naftaleno-2,7-disulfonato.

² OpenFoodTox una base de datos que proporciona información relacionada con la salud humana, salud animal y peligros ecológicos de más de 4950 sustancias (EFSA, 2021).

³ La red NORMAN está conformada por un conjunto de laboratorios de referencia, centros de investigación y organizaciones afines para el seguimiento de sustancias ambientales emergentes. El proyecto permite mejorar el intercambio de información sobre sustancias emergentes y fomenta la validación y armonización de métodos de medición y herramientas de seguimiento para la evaluación y gestión de riesgos. Específicamente busca tanto promover como aprovechar las sinergias entre equipos de investigación de diferentes países en el campo de las sustancias emergentes (Norman, 2021).

2.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de tratamiento avanzado se dividen en procesos de oxidación – reducción avanzada, procesos de reducción avanzada y en procesos de oxidación avanzada. En la Figura 2.4 se muestran algunos ejemplos de estos procesos conforme a su clasificación.

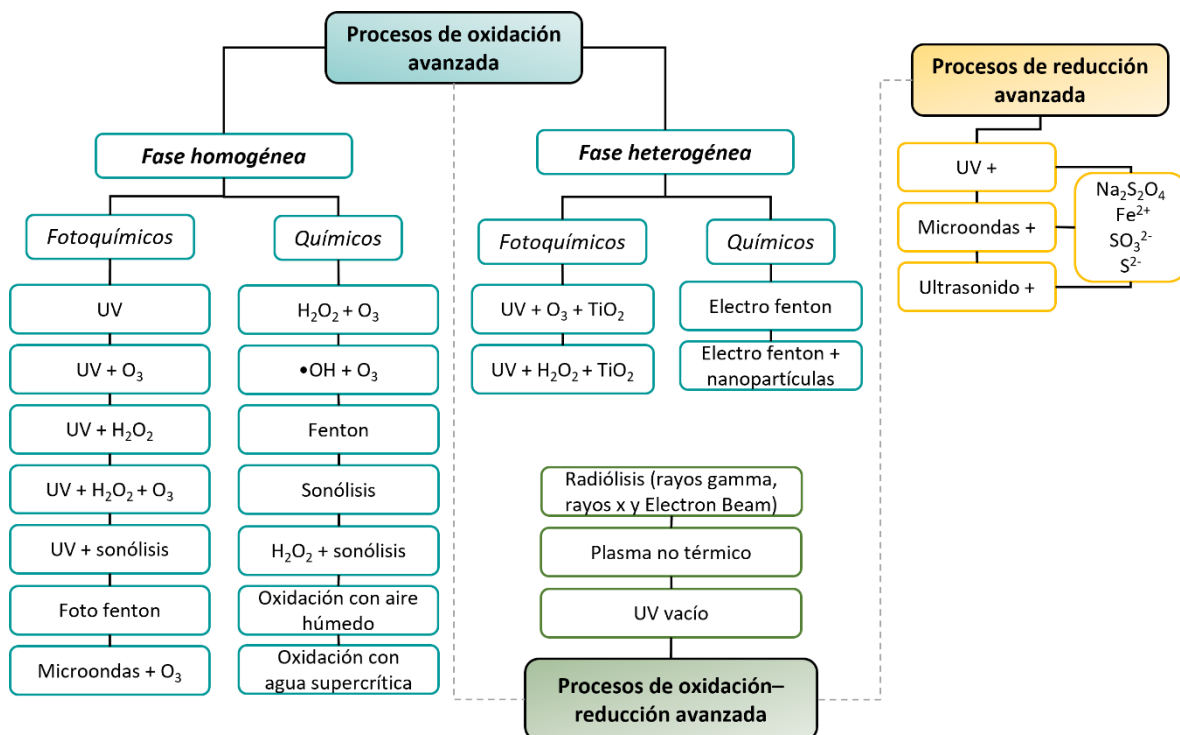


Figura 2.4. Procesos avanzados de tratamiento.

Fuente: adaptado de Capodaglio, 2020.

Específicamente para aguas una de las técnicas más estudiadas y utilizadas son los procesos de oxidación avanzada porque pueden convertir químicamente gran variedad de contaminantes e inclusive llegar a la mineralización completa de algunos de ellos.

Los procesos de oxidación avanzada son procesos que se caracterizan por la generación de radicales altamente reactivos ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, entre otros). Estos agentes oxidantes reaccionan con la materia orgánica presente en la matriz acuosa para convertirlos en productos de oxidación como cetonas, aldehídos o alcoholes, los cuales son degradados hasta su completa transformación en agua, dióxido de carbono y sales inorgánicas (Ameta, 2018; Capodaglio, 2020).

En el proceso también pueden convertirse compuestos no biodegradables en intermediarios más biodegradables o en algunas ocasiones se logra su mineralización. Asimismo, estos procesos logran la inactivación de organismos patógenos (Ameta, 2018; Capodaglio, 2020).

Generalmente, la eficiencia en la eliminación de compuestos presentes en una determinada matriz depende del POA seleccionado, así como de las propiedades físicas y químicas de los contaminantes y las condiciones de operación (Ameta, 2018). En la Figura 2.4 se puede ver que muchos implican el uso de agentes oxidantes fuertes como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3), catalizadores e irradiación (luz ultravioleta, ultrasonido) por separado o en combinación.

Los procesos de oxidación avanzada tienen asociados bajos costos de instalación, pero altos costos operativos debido a los requerimientos de reactivos químicos y energía. Para reducir los costos se utilizan a menudo como un tratamiento previo combinado con un tratamiento biológico o como tratamiento cuaternario (paso de pulido) para eliminar microcontaminantes de aguas residuales y para la desinfección del agua (Ameta, 2018).

Dentro de las ventajas principales enunciadas en la literatura para los POA se tienen (Ameta, 2018):

- Tienen altas velocidades de reacción.
- Tienen el potencial de reducir la toxicidad y mineralizar completamente los contaminantes orgánicos.
- No concentran los contaminantes para posteriores tratamientos como en las tecnologías de membrana o adsorción con carbón activado.
- No generan lodos como en el caso de los procesos físicos, químicos y biológicos.
- Son no selectivos por lo que se pueden tratar diferentes sustancias al mismo tiempo.

Dadas las razones anteriores los procesos de oxidación avanzada han sido y siguen siendo ampliamente investigados. Según Capodaglio (2020) en una búsqueda bibliográfica no exhaustiva se contabilizaron más de 20 000 trabajos publicados sobre la evaluación de POA para la eliminación de residuos farmacéuticos, disruptores endocrinos, materia orgánica natural,

compuestos bio-recalcitrantes y contaminantes específicos, así como patógenos del agua para consumo y las aguas residuales.

Las investigaciones relativas a la remoción del ácido rojo 1 de las aguas residuales empleando procesos de oxidación avanzada ofrecen resultados alentadores. Fahoul et al. (2022) prepararon un catalizador conformado por $ZnAl_2O_4$ y CuS , que mejoró la degradación fotocatalítica del colorante en comparación con el uso individual de ambas sustancias.

Mehrizad et al. (2019) reportaron la actividad sonocatalítica de nanotubos de sulfuro de zinc y dióxido de titanio en la degradación del ácido rojo 1 obteniendo una degradación de más del 75 % del colorante.

No obstante, es importante indicar que no todos los contaminantes emergentes detectados actualmente pueden ser mineralizados mediante procesos de oxidación avanzada. Se sabe que los compuestos halogenados responden mal y que los trihalometanos no son degradados en absoluto por oxidación. Asimismo, existe la posibilidad de que durante el proceso se dé la formación de subproductos peligrosos, los cuales causan o son precursores de cáncer. Por tanto, el potencial de oxidación es la fuerza motriz del proceso y, al mismo tiempo, el límite de los POA (Capodaglio, 2020).

Dado que la línea investigativa se centró en el uso de ozonización para la degradación de contaminantes emergentes, se profundizará solo en este POA.

2.3. Ozonización

El ozono (O_3) es un agente oxidante fuerte con un potencial de reducción estándar (E°) de 2,08 V. Dada su alta reactividad la ozonización ha sido ampliamente utilizada para el tratamiento de diferentes compuestos recalcitrantes, como pesticidas, productos farmacéuticos y de cuidado personal, detergentes, tintes, entre otros. Asimismo, se ha usado en la desinfección de agua potable, es decir, para la inactivación bacteriana, eliminación de olores y subproductos de desinfección (Khan et al., 2019). Su uso más reciente, producto de la pandemia, es la desinfección de espacios comunes cerrados.

Las reacciones de ozonización normalmente siguen a uno de los dos mecanismos comunes, es decir, vía directa o indirecta (ver Figura 2.5). El ozono reacciona directamente con sustratos mediante reacciones de oxidación – reducción o bien por medio de ataque electrófilo o nucleófilo debido a su estructura química única que involucra cuatro posibles formas de resonancia con tres átomos de oxígeno, los cuales le dan al ozono caracteres tanto electrofílicos como nucleofílicos. También puede reaccionar directamente con alquenos o compuestos aromáticos mediante reacciones de cicloadición (Beltrán, 2003; Khan et al., 2019)

Simultáneamente, puede reaccionar indirectamente con diversos contaminantes dado que el ozono se descompone y genera radicales como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual se utiliza en la oxidación del contaminante objetivo. Al ser el radical hidroxilo una especie no selectiva hace que las reacciones directas con ozono sean más selectivas que las indirectas (Beltrán, 2003; Gottschalk et al., 2010; Khan et al., 2019).

Gottschalk et al. (2010) proponen que el mecanismo de la cadena de radicales de ozono se puede dividir en tres pasos diferentes, la iniciación, propagación de la cadena y terminación.

El primer paso es la desintegración del ozono por medio de iniciadores tales como el ion hidroxilo (OH^-), para formar el anión superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) y radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), los cuales están en equilibrio ácido base.

En la propagación, el anión superóxido reacciona con ozono para formar el anión ozónido ($\text{O}_3\cdot^-$), el cual se descompone en radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) vía el radical trióxido de hidrógeno ($\text{HO}_3\cdot$). El radical hidroxilo puede reaccionar de dos formas, una con ozono para formar el radical tetraóxido de hidrógeno ($\text{HO}_4\cdot$), el cual se descompone en el radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), ocasionando que la fase de propagación inicie nuevamente, o bien, con moléculas orgánicas (R) que contenga grupos funcionales que reaccionen con el $\text{OH}\cdot$ y formen radicales R ($\text{R}\cdot$). El radical hidroxilo recupera su electrón faltante al eliminar un electrón de hidrógeno de la molécula orgánica para formar una molécula de agua. Si en el medio hay oxígeno, el radical R se transforma en radical peroxilo ($\text{ROO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$) que oxida moléculas orgánicas para convertirse en radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), ocasionando que la fase de propagación de la reacción en cadena se reanude (Gottschalk et al., 2010).

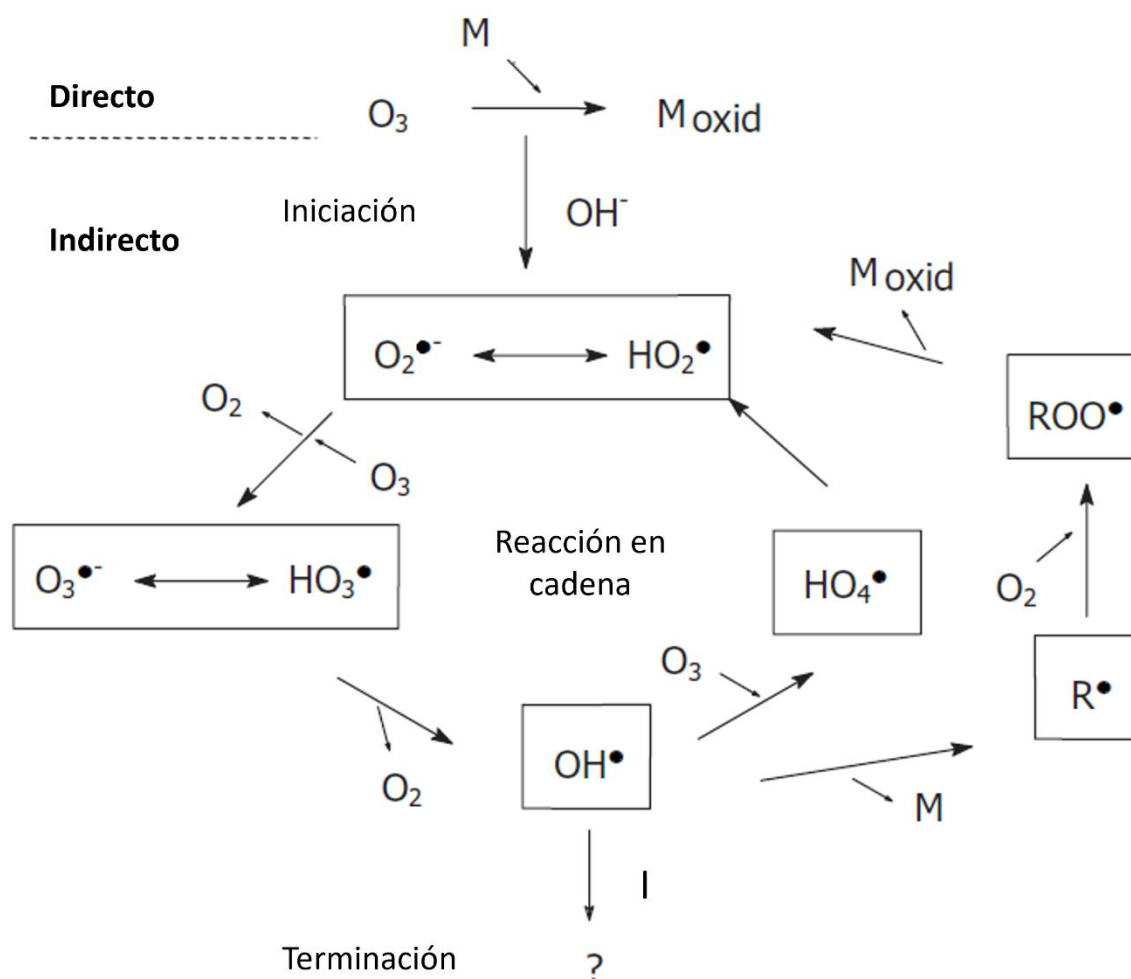


Figura 2.5. Mecanismo de reacción del ozono, **I** = inhibidor, **R** = moléculas orgánicas, **M** = microcontaminante.

Fuente: adaptado de Gottschalk et al., 2010.

Algunas sustancias orgánicas e inorgánicas reaccionan con el radical hidroxilo para formar radicales secundarios, cuyas reacciones no producen radicales superóxido ($HO_2^{\bullet}, O_2^{\bullet-}$). Estos inhibidores (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , carbono orgánico disuelto, terbutanol, p-clorobenzoato, entre otros) generalmente terminan la reacción en cadena e inhiben la descomposición del ozono. Otra forma de terminar la propagación de la reacción en cadena es mediante la reacción entre radicales, los cuales se neutralizan uno al otro, por ejemplo, la reacción del radical hidroxilo con el radical hidropéroxilo forman agua y oxígeno (Capodaglio, 2020; Gottschalk et al., 2010; Ikehata y Li, 2018).

Determinar la dosis de ozono correcta para alcanzar el objetivo es de suma importancia, ya que en matrices naturales, la presencia de carbonatos u otros consumidores de ozono como metales reductores o materia orgánica, es normal y estos pueden cambiar drásticamente los requerimientos de ozono para la reacción objetivo. Asimismo, la presencia de sustancias que modifican la tensión superficial o la fuerza iónica afectan la velocidad de transferencia del ozono al agua (Gottschalk et al., 2010).

El ozono, al igual que en otros procesos de oxidación avanzada, puede combinarse con otros reactivos químicos (H_2O_2) o luz ultravioleta para favorecer la formación de los agentes oxidantes y así las reacciones entre ellos. Chávez et al. (2016) descubrieron que muchos contaminantes emergentes, incluidos metoprolol, ibuprofeno, N, N-dietil-meta-toluamida y ácido clofbrico, fueron eficazmente degradados mediante ozonización asistida por irradiación de luz solar.

Igualmente, se han propuesto varios procesos de ozonización catalítica homogéneos y heterogéneos. En los procesos de ozonización catalítica se han estudiado muchos metales de transición como cobalto (II), níquel (II), cobre (II), hierro (II), manganeso (II) y zinc (II) como catalizadores homogéneos de la reacción. Asimismo, varios óxidos metálicos como el óxido de cobre (II) (CuO), dióxido de manganeso (MnO_2), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3); además el paladio y el carbón activado también han sido evaluados como catalizadores heterogéneos de la descomposición del ozono y la generación de radicales hidroxilo (Gottschalk et al., 2010; Ikehata y Li, 2018).

Finalmente, la adición de luz UV y peróxido de hidrógeno al catalizador homogéneo / heterogéneo se ha estudiado activamente y los resultados sugieren que este tipo de proceso oxidativo puede ser muy útil para el tratamiento de aguas residuales industriales y lixiviados (Ikehata y Li, 2018).

2.3.1. Ozonización catalítica heterogénea

La ozonización catalítica heterogénea ofrece las siguiente ventajas sobre la ozonización convencional en la remoción de compuestos disueltos en el agua (Gottschalk et al., 2010):

- Mejora la eficiencia de oxidación del compuesto objetivo, al requerir un menor consumo de ozono para llevar a cabo el proceso.

- Logra un mayor grado de mineralización, respecto a los productos finales altamente oxidados de los procesos de oxidación, como los ácidos carboxílicos. Esto es muy importante en las aplicaciones de agua potable ya que puede reducir o prevenir el recrecimiento bacteriano en los sistemas de distribución.
- Logra una oxidación más selectiva de los compuestos objetivo por la reacción superficial.
- Reduce la influencia de inhibidores o promotores de reacciones de radicales hidroxilo en condiciones inusuales, como en pH bajo.

Los beneficios indicados se alcanzan porque en los procesos de oxidación avanzada los catalizadores heterogéneos son el medio de contacto entre los contaminantes y los radicales, facilitando así la oxidación, dado que la formación de los radicales en muchos casos ocurre en la superficie del catalizador (Lee et al., 2013).

La remoción del contaminante objetivo se produce por la compleja interacción que se da entre este, el ozono y el catalizador, lo que implica procesos de transferencia de masa entre las tres fases (gas – agua, agua – sólido y gas – sólido) y una serie de reacciones químicas consecutivas o paralelas (Gottschalk et al., 2010).

En la literatura se describen tres mecanismos mediante los cuales se da la catálisis heterogénea: el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el mecanismo Eley-Rideal y el mecanismo precursor (Faheem et al., 2020). En la Figura 2.6 se representa gráficamente cada uno de estos.

En el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, dos moléculas diferentes se adsorben en la superficie del catalizador y reaccionan para dar origen a nuevos productos que finalmente se desorben. Se sabe que este mecanismo es el dominante para la oxidación del CO a CO₂ (Atkins y de Paula, 2008).

El mecanismo Eley-Rideal describe a una molécula que colisiona y reacciona con otra adsorbida en la superficie del catalizador. Una vez formado el producto de la reacción este se desorbe. Este mecanismo se da en el intercambio de hidrógeno-deuterio (Atkins y de Paula, 2008).

En el mecanismo precursor, una de las dos moléculas se adsorbe en la superficie. La otra molécula choca con la superficie del catalizador y se enlaza débilmente a este (a este estado de enlace débil

se le llama precursor móvil). Luego el precursor móvil y la molécula previamente adsorbida colisionan y reaccionan. Finalmente el producto de la reacción se desorbe (Masel, 1996).

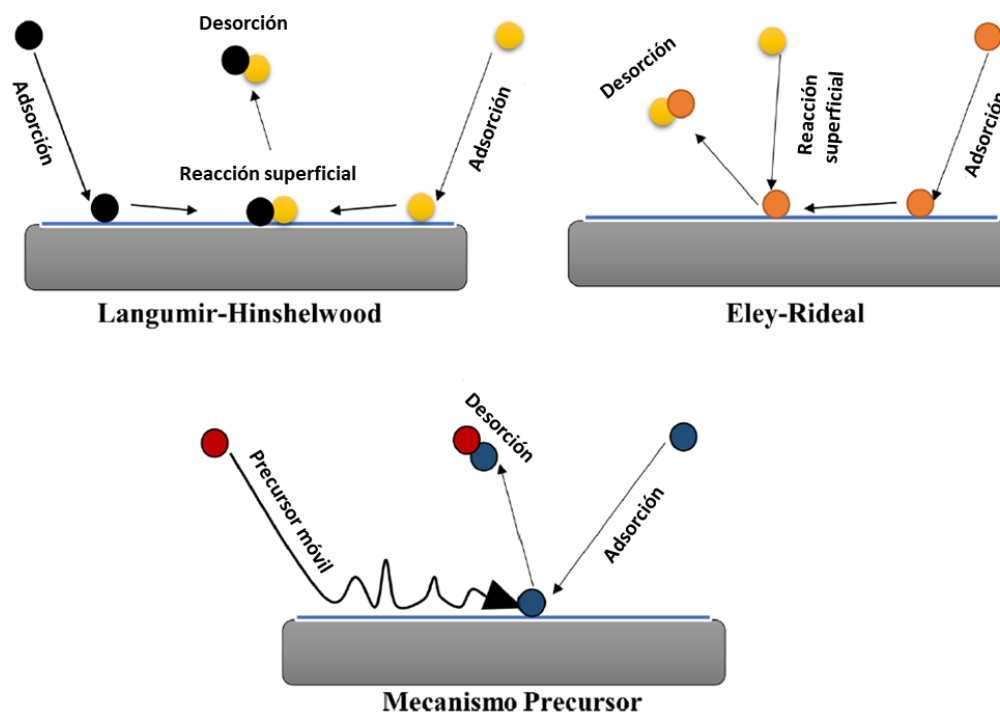


Figura 2.6. Mecanismos posibles de reacciones en superficie.

Fuente: adaptado de Faheem et al., 2020.

Específicamente para la ozonización catalítica heterogénea se propone que puede seguir el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood o el mecanismo Eley-Rideal. Para el mecanismo de Eley-Rideal se tienen dos posibilidades: la primera es la adsorción de ozono en la superficie del catalizador, donde se forman las especies de radicales activos, que luego reaccionan con los compuestos objetivo (M) en la fase acuosa, o bien, la adsorción del compuesto objetivo (M) en la superficie del catalizador seguida de la reacción con el ozono disuelto. En el caso del mecanismo Langmuir-Hinshelwood, tanto el ozono (disuelto o gaseoso) como el compuesto objetivo (M) se absorben en la superficie del catalizador y reaccionan a través de vías directas o indirectas en este (Gottschalk et al., 2010).

La velocidad de reacción, la selectividad y el consumo de ozono dependen en gran medida de las propiedades de la superficie del catalizador, tales como, área superficial, sitios activos, carga superficial, porosidad y volumen de poros. Pueden ocurrir problemas operativos graves por envenenamiento del catalizador, como por ejemplo, la adsorción de compuestos no objetivo. También, los procesos de desorción pueden influir negativamente en la eficiencia de oxidación (Gottschalk et al., 2010).

Los catalizadores comúnmente empleados abarcan a los óxidos metálicos (CuO, MnO₂, TiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃), paladio y el carbón activado (Gottschalk et al., 2010; Ikehata y Li, 2018). Huang et al. (2017) evaluaron la remoción del ácido oxálico acuoso mediante ozonización catalítica heterogénea con MnOx soportado en carbón activado derivado de lodos de depuradora como catalizadores, el cual mejoró la remoción del ácido oxálico de un 10,3 % a un 92,2 % en 60 minutos con respecto a la ozonización convencional.

Ma et al. (2004) experimentaron la degradación de nitrobenzeno por ozonización catalítica empleando carbón activado y carbón activado impregnado con manganeso como catalizadores. Los resultados obtenidos reflejan que el catalizador de carbón activado impregnado del metal logra que la eficiencia sea entre 1,5 – 2,0 veces mayor que la lograda en la ozonización catalizada por el carbón activado solo y entre 2,0 – 3,0 veces más que la alcanzada solo con la ozonización.

Otros estudios involucran el uso de soportes diferentes al carbón activado como por ejemplo zeolitas o arena volcánica como catalizadores del proceso para eliminar varias sustancias entre ellas contaminantes emergentes.

Chen et al. (2018), investigaron los procesos de ozonización catalítica que utilizan zeolitas impregnadas con óxidos metálicos (Ce, Fe o Mn) para eliminar el nitrobenzeno del agua. La eliminación de carbono orgánico total (COT) por el tratamiento con zeolitas aumentó la eficiencia de remoción entre un 6,7 % y 23,1 % respecto a la eficiencia del proceso de ozonización sin catalizador (39,2 %). Las zeolitas cargadas de óxidos de Ce, Fe o Mn aumentaron la actividad catalítica en relación con las zeolitas solas, siendo el material cargado con Ce el que obtuvo la mayor eliminación de COT (86,3 %).

Valdés et al. (2008) experimentaron sobre el efecto catalítico de la arena volcánica en la ozonización de benzotiazol, obteniendo que la arena favorece la autodescomposición del ozono en pH entre los 2 y 7, así como la del sustrato en estudio.

En Costa Rica, Sáenz et al. (2020) investigaron la factibilidad de remover cimetidina, ketoprofeno y naproxeno mediante ozonización catalítica heterogénea empleando arena volcánica a pH bajo en aguas sintéticas. Los resultados indican que la arena volcánica es un buen catalizador, inclusive después de varios ciclos de uso. El estudio también incluyó una prueba en aguas residuales reales para evaluar su efectividad en la eliminación de ketoprofeno, donde obtuvieron una remoción de 75,9 % después de 40 minutos de reacción.

Finalmente, también se han llevado a cabo investigaciones donde se emplean materiales generados a partir de biomasa como catalizadores, los cuales se describen más adelante.

2.4. Biomasa

La Real Academia Española (2021) define el término biomasa como “materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”. El *Reglamento de biocombustibles líquidos y sus mezclas* lo describe como:

toda la materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o de microorganismos, (hongos, bacterias, levaduras, microalgas, otros) la cual puede ser utilizada como recurso energético. Dentro de las principales fuentes de biomasa para la producción de biocombustibles están la caña de azúcar, la palma africana, la jatrofa, la soya, el coyol, la yuca, el sorgo, el maíz, mostaza, moringa, higuera, algas, residuos animales, cultivos maderables, desechos agroindustriales y urbanos, aguas residuales, entre otros.

En la Directiva 2009/28/CE desarrollada por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea en el 2009 referente al uso de fuentes renovables para la producción de energía, lo explican como:

la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen

animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biológica degradable de los residuos industriales y municipales.

Conforme a las definiciones enunciadas, se puede indicar que las fuentes de biomasa son diversas y que el concepto se asocia principalmente a la generación de energía. Sin embargo, esto no limita su uso para otros fines, puesto que la biomasa puede emplearse en la fabricación de otras sustancias químicas, cuyos usos sean tan importantes como el de los biocombustibles.

Thomas Jefferson, quien fue el presidente de los Estados Unidos entre 1801 y 1809 dijo en reiteradas ocasiones que el "mayor servicio que se puede prestar a cualquier país es agregar una planta útil a su agricultura" (Finlay, 2008).

Asimismo, posterior a la primera guerra mundial, un grupo de agricultores, científicos y líderes industriales dieron origen al término *chemurgy*, el cual aboga por el uso de productos químicos obtenidos de productos agrícolas para proporcionar a la industria las materias primas necesarias. Quienes acuñaron el término se propusieron como objetivos desarrollar nuevos productos no alimentarios utilizando los cultivos existentes y crear productos agrícolas de utilidad industrial que crecieran en zonas donde no se cultivan los productos básicos, además de encontrar usos rentables para diversos desechos y residuos agrícolas (Finlay, 2008).

Lo anterior refleja que desde el siglo XIV se tenía noción de la importancia de la biomasa para la economía y que desde hace casi 100 años los residuos agrícolas son considerados materia prima para generar productos químicos útiles.

2.4.1. Biomasa lignocelulósica

De manera general la biomasa vegetal está conformada por celulosa, hemicelulosa, lignina, humedad, materia mineral y componentes extraíbles como terpenos, taninos, ácidos grasos, aceites y resinas (White et al., 2011). A la biomasa constituida por lignocelulosa se le conoce como biomasa lignocelulósica. Ejemplo de este tipo de biomasa son los residuos agrícolas y forestales.

La lignocelulosa está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina, polímeros que forman la pared celular de las plantas (Cortes, 2011; Cuervo et al., 2009). El porcentaje de cada uno de estos polímeros presente en la pared celular varía de una especie a otra e incluso entre individuos de

La lignina es un polímero insoluble en agua formado de monómeros de unidades de alcoholes aromáticos, que además de dar soporte estructural a la planta, le brinda impermeabilidad y resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo (Perez et al., 2002). Para los residuos agrícolas el porcentaje oscila entre 10 % y 25 % (Azzaz et al., 2020).

La interacción entre estos tres polímeros se da de la siguiente manera: la celulosa se encarga de formar el “esqueleto” de la pared celular y el espacio interior es ocupado por la hemicelulosa y lignina, las cuales se unen a la celulosa por medio de puentes de hidrógeno, mientras que los enlaces entre la hemicelulosa y lignina son covalentes (Crocker y Andrews, 2010; Ruiz et al., 2013).

2.5. Tratamiento hidrotérmico de biomasa

Existen diversas tecnologías para la conversión de la biomasa en productos de alto contenido energético y valor químico. De manera general se clasifican en dos grupos, a saber: bioquímicas (utilizan enzimas y microorganismo para la conversión) y termoquímicas (utilizan calor para llevar a cabo la degradación). Entre los procesos termoquímicos están la pirólisis, procesos hidrotérmicos (gasificación, carbonización, licuefacción), combustión y calentamiento por microondas, los cuales varían en temperatura y duración (Tekin et al., 2014; Kumar et al., 2018; Xiang et al., 2020).

Una forma para reducir la cantidad de energía necesaria para convertir residuos agrícolas de alto contenido de humedad en productos químicos útiles es la carbonización hidrotérmica, técnica utilizada en este proyecto para fabricar hidrocarbón a partir de la broza de café.

El tratamiento hidrotérmico es un proceso que desintegra la biomasa usando agua caliente comprimida, es decir, es un proceso que implica el uso de agua a altas temperaturas y presiones (Kumar et al., 2018). Bajo las condiciones de reacción algunas propiedades físicas del agua (densidad, producto iónico y constante dieléctrica) cambian y favorecen la conversión de la biomasa en sólido (biocarbón), líquido (biocombustible o biocrudo) y en gas (Tekin et al., 2014; Kumar et al., 2018). Dichos productos tienen múltiples aplicaciones, en la Figura 2.8 se muestran algunos ejemplos.

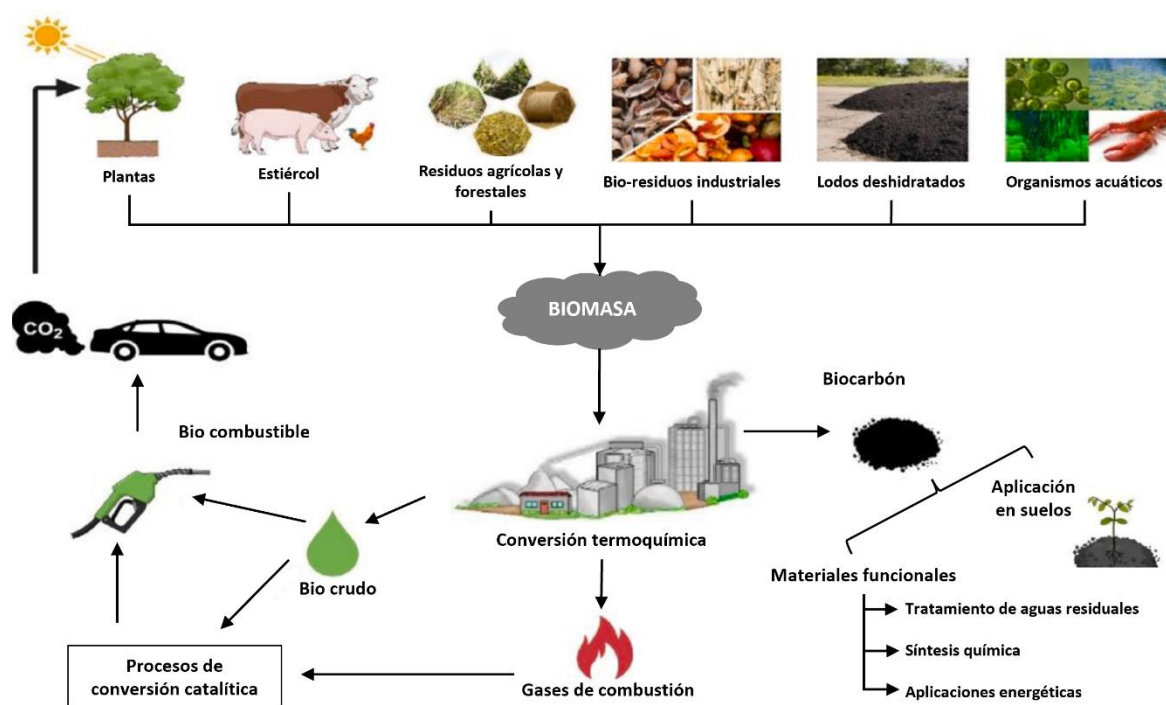


Figura 2.8. Concepto sustentable de la conversión termoquímica de biomasa.

Fuente: adaptado de Do Minh et al., 2020.

El cambio en las propiedades físicas del agua se debe a que las elevadas temperaturas reducen los puentes de hidrógeno por molécula, lo que provoca una disminución de la constante dieléctrica y la densidad, así como, el aumento del producto iónico (Ruiz et al., 2013).

El descenso en la constante dieléctrica permite que muchos compuestos orgánicos sean miscibles en agua. A 24 MPa y alrededor de los 200 °C, 300 °C y 500 °C, el agua tiene el mismo valor de constante dieléctrica que posee el metanol, la acetona y el hexano respectivamente a temperatura ambiente, en otras palabras, el agua se convierte en un disolvente orgánico (Kritzer y Dinjus, 2001; Savage et al., 2010; Kumar et al., 2018).

Asimismo, el crecimiento del producto iónico (K_w) con la temperatura incrementa las concentraciones de los iones H^+ y OH^- beneficiando así la transformación química de la biomasa (Kritzer y Dinjus, 2001; Savage et al., 2010; Kumar et al., 2018).

Sin embargo, el incremento en la región subcrítica (100 °C – 374 °C) de K_w y la disminución paulatina de la densidad y la constante dieléctrica terminan cuando se supera el punto crítico del agua ($T_c = 373$ °C y $p_c = 22,1$ MPa), ya que los tres valores caen drásticamente (Ruiz et al., 2013).

Los procesos hidrotérmicos se llevan a cabo en condiciones subcríticas o supercríticas. El estado se define respecto al punto crítico del agua. De manera general, el proceso inicia con la dispersión de la parte soluble de la biomasa en agua a 100 °C, luego la hidrólisis a 150 °C y de ahí en adelante se avanza a la carbonización, licuefacción o gasificación, según el producto deseado (Tekin et al., 2014; Kumar et al., 2018).

La hidrólisis en la degradación hidrotérmica de la biomasa exhibe una energía de activación más baja que la mayoría de las reacciones de descomposición pirolítica, lo que implica que los principales componentes de la biomasa son menos estable en condiciones hidrotérmicas y requieren de temperaturas más bajas para descomponerse (Libra et al., 2011).

En los procesos pirolíticos, la hemicelulosa se descompone entre (200 – 400) °C, la celulosa entre (300 – 400) °C y la lignina entre (180 – 600) °C, mientras que en los procesos hidrotérmicos la hemicelulosa se descomponen entre (180 – 200) °C, la mayoría de la lignina entre (180 – 220) °C y la celulosa por encima de los 220 °C aproximadamente (Libra et al., 2011).

La Figura 2.9 describe el proceso de transformación de la biomasa lignocelulósica durante los procesos hidrotérmicos. Algunos autores suelen utilizar el término biocarbón para referirse de manera general al sólido obtenido mediante cualquier proceso termoquímico cuya materia prima es biomasa. No obstante, este término, según la Iniciativa Internacional de Biocarbón (International Biochar Initiative, 2018) se relaciona más a los procesos de conversión termoquímica de biomasa con un suministro limitado de oxígeno (O_2) y a temperaturas relativamente bajas (< 700 °C). Por lo que es más común referirse al sólido obtenido de los procesos hidrotérmicos (carbonización o licuefacción) con el vocablo hidrocarbón (Xiang et al., 2020). Existe literatura donde cotejan al biocarbón y el hidrocarbón bajo diversos criterios, como, por ejemplo, Kambo y Dutta (2015) los comparan en términos de producción, propiedades y aplicaciones.

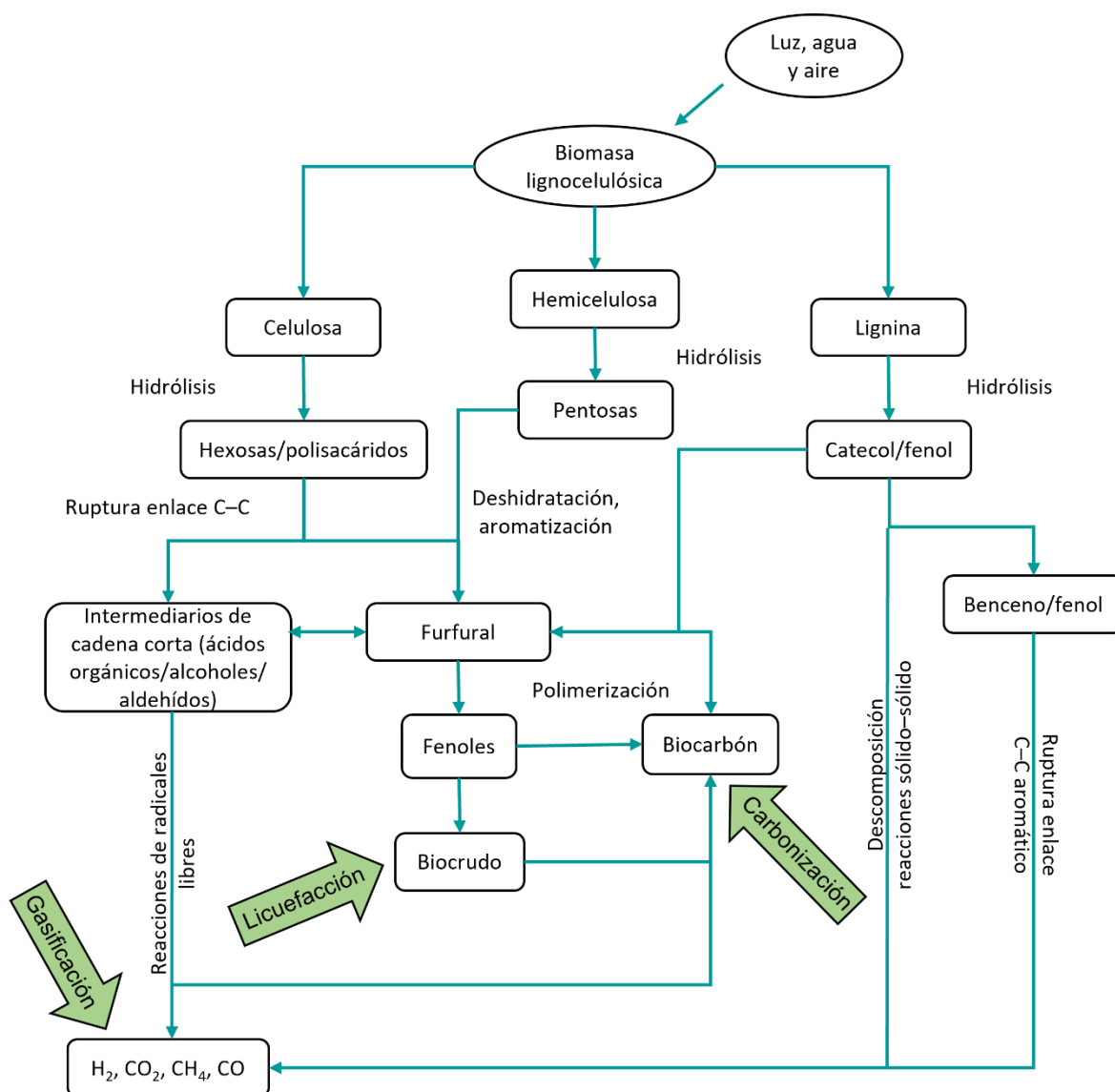


Figura 2.9. Proceso hidrotérmico de la biomasa lignocelulósica.

Fuente: adaptado de Kumar et al., 2018.

Las principales ventajas que ofrecen los procesos hidrotérmicos para el pretratamiento o tratamiento de biomasa son (Libra et al., 2011; Ruiz et al., 2013):

- El proceso no requiere la adición y recuperación de productos químicos diferentes del agua.
- Los problemas de corrosión con el equipo son limitados.
- La operación es simple y económica.

- Se obtienen productos químicos útiles para la industria.
- Contribuye a reducir la emisión de gases de efecto invernadero y la generación de olores por la descomposición de la biomasa.

Por tales razones el procesamiento hidrotérmico puede ser considerado un proceso de fraccionamiento respetuoso con el medio ambiente (Ruiz et al., 2013).

Dado que la línea investigativa se centró en el uso del hidrocarbón, en adelante se profundizará solo el proceso de carbonización hidrotérmica, ya que favorece su formación.

2.5.1. Carbonización hidrotérmica de biomasa lignocelulósica

Los procesos de carbonización hidrotérmica se realizan a relativamente bajas temperaturas (180 °C – 250 °C) y presiones saturadas (2 MPa – 10 MPa) durante periodos cortos de tiempo (5 min – 240 min), por lo que se favorece la conversión de la biomasa en sólido. También se obtiene una fase líquida y otra gaseosa, donde la mayoría de los compuestos orgánicos disueltos tienen forma de carbono (Kambo y Dutta, 2015; Kumar et al., 2018). La relación entre los productos obtenidos es (50 – 80) % sólido, (2 – 5) % gas y (5 – 20) % líquido (Libra et al., 2011; Ambaye et al., 2020).

La carbonización hidrotérmica se emplea para transformar los recursos lignocelulósicos en hidrocarbón, el cual es un material poroso carbonoso de alto contenido de energía, fácilmente pulverizable y de alta hidrofobicidad. (Libra et al., 2011; Kumar et al., 2018).

Las propiedades físicas y químicas del hidrocarbón dependen de la materia prima empleada, de los pretratamientos (trituration, molienda, secado) o tratamientos posteriores que reciba (molienda, modificación) y de la temperatura, relación agua:biomasa, tiempo de residencia y pH durante el tratamiento (Libra et al., 2011; Kumar et al., 2018). En el Cuadro 2.1 se muestra el efecto de algunos parámetros sobre las propiedades del hidrocarbón.

Cuadro 2.1. Factores que afectan las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón.

Parámetro	Área superficial y porosidad	Rendimiento de masa del sólido	Grado de deshidratación y descarboxilación (C/H y C/O)
Altas temperaturas de reacción	Decrece a temperaturas superiores a los 230 °C	Decrece	Incremento
Velocidad de calentamiento	-	-	-
Tiempo de reacción	Incremento	Decrece	Incremento
Presión	Decrece	Incremento	-
Modificación física o química en un paso	Incremento	Decrece	Incremento
Forma del reactor	-	-	-
Contenido de humedad de la materia prima	No afecta	No afecta	El proceso por sí mismo requiere agua
Pretratamiento (tamaño de partícula)	Afectación menor que otros procesos	Decrece (efecto insignificante)	-
Carga del sólido (agua:biomasa)	Decrece	Decrece	Decrece
Postratamiento (modificación en dos pasos)	Incremento	Decrece	Aumenta contenido de C

Fuente: adaptado de Kambo y Dutta, 2015.

Generalmente, el proceso requiere que se adicione agua, la cantidad a añadir depende del contenido de humedad de la biomasa. Es por ello que, una ventaja del proceso de carbonización hidrotérmica es que no requiere que la materia prima se seque previamente, ya que la humedad del material forma parte del proceso como solvente y catalizador de las reacciones (Kambo y Dutta, 2015; Xiang et al., 2020).

El mecanismo y la cinética involucrada en el proceso de formación del hidrocarbón aún no es completamente entendida. Sin embargo, un buen acercamiento se describe a continuación: el primer paso es la hidrólisis de la lignocelulosa. Los iones hidronio actúan como catalizadores para la degradación de los azúcares presentes en la materia prima en monosacáridos, los cuales sufren una serie de reacciones que implican la ruptura de los enlaces C–C del anillo y su deshidratación para formar furfurales. Los compuestos generados se descomponen para formar aldehídos, ácidos y fenoles, los cuales experimentan condensación y polimerización. Este fenómeno de reacción también provoca la aromatización del polímero. A medida que su concentración se acerca al punto crítico de sobresaturación, se produce la nucleación, que crece aún más por difusión en la superficie de las especies químicas que están unidas mediante grupos hidroxilo, carboxílico y carbonilo. Debido a estas interacciones y enlaces, como resultado de las reacciones de hidrólisis, deshidratación, descarbonización, descarboxilación, polimerización, condensación, entre otras; se producen microesferas carbonosas conocidas como hidrocarbón (Kumar et al., 2018; Román et al., 2018; Wang et al., 2018; Maniscalco et al., 2020; Khan et al., 2021).

El hidrocarbón obtenido puede ser utilizado en los procesos de generación de energía, recuperación de suelos, recuperación de fósforo, aplicaciones médicas, en la producción de adsorbentes en soluciones líquidas (carbón activado) y en la fabricación de catalizadores y materiales para electrodos en superconductores (Arellano et al., 2016; Román et al., 2018; Fang et al., 2018; Maniscalco et al., 2020; Khan et al., 2021). Inclusive puede ser modificado física o químicamente para mejorar su desempeño para alguna aplicación en específico (Do Minh et al., 2020).

2.5.2. Funcionalización del hidrocarbón

La modificación del hidrocarbón puede proporcionarle características que facilitan el contacto de los contaminantes y los radicales en la fase acuosa, facilitando así su degradación. El hidrocarbón se puede funcionalizar de dos formas. Uno es agregar productos químicos directamente en el reactor cuando se realiza el proceso de carbonización hidrotérmica de la materia prima (un paso) y el otro método es someter al hidrocarbón a una sustancia química después del HTC (dos pasos). Para el último método, el hidrocarbón puede usarse tal cual después de enjuagar con agua

desionizada, o puede activarse adicionalmente mediante tratamiento con calor en un ambiente inerte (Fang et al., 2018).

En la activación física, la materia prima se activa con un gas ligeramente oxidante como el CO₂, O₂, vapor o tratamientos basados en ondas (microondas y ultrasonido). La activación física generalmente se realiza para mejorar las propiedades porosas y reducir la heterogeneidad superficial del hidrocarbón. Aunque la activación física requiere más energía que la activación química, tiende a crear mayor área superficial y volumen de poros en la mayoría de las circunstancias (Fang et al., 2018; Azzaz et al., 2020).

Los productos químicos comúnmente utilizados para la activación química del hidrocarbón incluyen HCl, HNO₃, H₃PO₄, ZnCl₂, KOH, NaOH, KMnO₄ y H₂O₂. Estos productos químicos son agentes deshidratantes cuando se mezclan con biomasa carbonizada, por lo que favorecen la eliminación de agua haciendo que este sea más poroso (Fang et al., 2018; Xiang et al., 2020). También han utilizado surfactantes para hacer la modificación (Faheem et al., 2020).

Los tratamientos ácidos en el hidrocarbón generalmente mejoran la concentración en la superficie de grupos funcionales oxigenados y disminuyen el valor de punto de carga cero.⁴ El tratamiento alcalino del hidrocarbón aumenta el punto de carga cero y la presencia de grupos funcionales hidrófilos en la superficie de la materia prima (es decir, hidroxilo, grupos carboxílicos y amina), causando una hinchazón en la matriz del sólido y potenciando así, la incorporación de elementos metálicos en la estructura sólida. Este tratamiento también aumenta el contenido de cenizas en el hidrocarbón final y reduce la pérdida de material volátil (Azzaz et al., 2020).

⁴ El punto de carga cero (PCC), se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. Dado que el PCC corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material adsorbente, valores de pH mayores que PCC generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que PCC una superficie cargada positivamente. De allí que la determinación de este parámetro sea de gran ayuda para establecer las condiciones propicias en cuanto al valor de pH que permite alcanzar una remoción eficiente de un contaminante (Amaringo y Hormaza, 2013).

Otra forma de funcionalizarlos es realizar impregnaciones de metales (hierro, cobalto, entre otros), para crear así una superficie activa y sitios de unión (Do Minh et al., 2020). Khataee et al. (2017), utilizaron el método de dos pasos para funcionalizar el hidrocarbón generado a partir de desechos de café con Fe_3O_4 . La superficie específica del hidrocarbón aumentó de $17,2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $34,7 \text{ m}^2/\text{g}$ después de cargarle nanopartículas de Fe_3O_4 y se mejoró el proceso de degradación del sustrato en estudio.

La modificación utilizando H_2O_2 se conoce como un método ecológico y relativamente rentable, ya que después de la funcionalización quedan pocos residuos remanentes en la superficie porque la mayor parte de peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua. Los resultados de Xue et al. (2012) muestran que la modificación con H_2O_2 aumentó los grupos funcionales que contienen oxígeno, particularmente los grupos carboxilo, en la superficie del hidrocarbón. Como resultado, el hidrocarbón modificado mostró una mayor capacidad de adsorción de plomo con una capacidad de adsorción de $22,82 \text{ mg/g}$, que era comparable a la del carbón activado comercial y era más de 20 veces mayor que la del hidrocarbón sin tratar ($0,88 \text{ mg/g}$).

El mejoramiento no solo se puede realizar en un hidrocarbón, sino en los biocarbones en general. Entre los posibles agentes químicos a utilizar, el lavado con ácido es un método eficaz para mejorar la acidez superficial y la estructura porosa de los biocarbones y al mismo tiempo, eliminar las impurezas metálicas presentes (Faheem et al., 2020). El biocarbón derivado de la paja de trigo modificado por Li et al. (2014) con diferentes concentraciones de HCl (1 M y 6 M) desarrolló una estructura porosa más heterogénea en comparación con las muestras no tratadas. Guan et al. reportaron en el 2015 que el tratamiento con ácido fosfórico (H_3PO_4) provocó un mayor desarrollo de porosidad en el biocarbón derivado de pino escocés de Mongolia debido a la formación de fosfato y polifosfato, los cuales actúan como una especie de puente transversal para minimizar la contracción durante la descomposición de los materiales lignocelulósicos, aromáticos y alifáticos.

Sin embargo, no siempre la funcionalización mejora las características. Los resultados de Yakout (2015) muestran que al tratar el biocarbón generado a partir de paja de arroz con HNO_3 disminuyó la superficie total debido a la ruptura de la pared de los poros y la expansión de los microporos en meso o macroporos durante la erosión de ácido. De manera similar, Liu et al. (2012) observaron

una tendencia a la disminución en la porosidad del biocarbón entre el 10 % y el 40 % cuando se aplicó H_2SO_4 como tratamiento.

A diferencia de la modificación ácida, el tratamiento alcalino de los biocarbones mejora no solo las propiedades químicas sino también las físicas, ya que la condensación de la materia orgánica (celulosas y lignina) genera mayor área superficial. Asimismo el tratamiento alcalino aumenta el carácter hidrofóbico del material por incremento de grupos aromáticos y los grupos OH^- o $-NH_2$ se coordinarán con la superficie del biocarbón para acelerar así la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos y contaminantes cargados negativamente en las aguas residuales (Faheem et al., 2020).

Por tanto, la adición de compuestos químicos a los biocarbones o a los hidrocarbones puede traer efectos positivos y negativos sobre las propiedades fisicoquímicas del material y por ende en la remoción de los contaminantes (Faheem et al., 2020).

2.5.3. Uso de hidrocarbón como catalizador

Dada la necesidad de encontrar nuevas rutas amigables con el ambiente para la síntesis de materiales o la degradación de sustancias peligrosas, los hidrocarbones han sido estudiados como soportes catalíticos.

En la literatura se pueden encontrar estudios sobre el uso de hidrocarbón como catalizador en la formación de hidrógeno. Los resultados muestran un mejoramiento en la producción de hidrógeno (Safari et al., 2016; Shang et al., 2017).

Asimismo, se han realizado investigaciones empleando el hidrocarbón como catalizador de la degradación de compuestos orgánicos. Gai et al. (2017) estudiaron el hidrocarbón preparado a partir de aserrín de pino funcionalizado en uno o dos pasos con hierro para remover fenol, obteniendo que la funcionalización en un solo paso brinda mejores características al hidrocarbón para la descomposición del contaminante objetivo. Prasannan e Imae (2013) emplearon cáscara de naranja para generar un hidrocarbón modificado con óxido de zinc para degradar el colorante naftol azul negro, alcanzando una remoción cercana al 100 % después de 45 minutos bajo irradiación de luz ultravioleta.

También se ha valorado el uso de biocarbón como catalizadores en procesos de ozonización catalítica heterogénea para la remoción de contaminantes emergentes. Chen et al. (2019), evaluaron la eficiencia del biocarbón generado a partir de los lodos generados en el tratamiento de aguas residuales de una refinería, para tratar esas aguas residuales mediante ozonización catalítica, logrando incrementar la remoción del carbono orgánico total en un 100 % respecto a la ozonización convencional.

Moussavi y Khosravi (2012) valoraron el potencial catalítico del biocarbón generado con cáscara de pistacho para la ozonización de contaminantes recalcitrantes del agua, empleando como contaminante modelo el colorante rojo reactivo 198. Como resultado de la investigación obtuvieron una remoción del 71 % del carbono orgánico total.

Adicionalmente, se ha explorado el uso de biocarbón en procesos de oxidación avanzada para la remoción del colorante ácido rojo 1. Rubeena et al. (2018) funcionalizaron los biocarbones generados de cáscara de arroz y médula de coco con hierro y los emplearon como catalizadores en los procesos Fenton obteniendo remociones de un 97,6 % y 99,1 % del colorante para el biocarbón de cáscara de arroz y médula de coco, respectivamente.

Finalmente, tal y como se indicó en la introducción, no se encontraron antecedentes referentes a la generación de hidrocarbón y a su evaluación como catalizador en procesos de tratamiento avanzado u otros usos en Costa Rica.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En aras de cumplir con los objetivos planteados, se siguió el procedimiento que se describe en este apartado. De manera general la fase de experimentación se divide en tres etapas las cuales se observan en la Figura 3.1:



Figura 3.1. Etapas de la fase experimental.

3.1. Materiales

Las sustancias químicas empleadas durante la elaboración y modificación del hidrocarbón, así como para la preparación de las disoluciones utilizadas en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, se enuncian en el Cuadro 3.1:

Cuadro 3.1. Sustancias químicas utilizadas durante la fase experimental.

Nombre	Fórmula	Fabricante	Pureza
Tiosulfato de sodio pentahidratado	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,5 %
Cloroformo	CHCl_3	Laboratorios Químicos ARVI S.A.	Grado técnico
Almidón	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Sigma	
Ácido clorhídrico	HCl	Laboratorios Químicos ARVI S.A.	Grado técnico
Naranja de metilo	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	Fisher Scientific Company	
Carbonato de sodio decahidratado	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Merck	99 %
Yodato de potasio	KIO_3	Merck	99,5 %
Yoduro de potasio	KI	Merck	99,5 %
Dihidrógenofosfato de potásico	KH_2PO_4	Merck	99,5 %
Hidrógenofosfato disódico	Na_2HPO_4	Merck	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Merck	(95 – 97) %
Hidróxido de sodio	NaOH	LABQUIMAR	99,5 %
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	
Cloruro de hierro (II) tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99 %

Cuadro 3.1. Sustancias químicas utilizadas durante la fase experimental (continuación).

Nombre	Fórmula	Fabricante	Pureza
Amoníaco	NH ₃	Riedel-de Haën AG	25 %
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Proporcionado por la Escuela de Ingeniería Química, UCR.	
Diclorometano	CH ₂ Cl	J.T.Baker	99,5 %
Oxígeno	O ₃	INFRA	Industrial
Ácido rojo 1	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ Na ₂ O ₈ S ₂	LABQUIMAR	60 %

3.2. Equipos

Los equipos requeridos durante la elaboración y modificación del hidrocarbón, así como para el proceso de ozonización catalítica heterogénea, se enlistan en el Cuadro 3.2:

Cuadro 3.2. Equipos utilizados durante la fase experimental.

Nombre	Marca	Modelo	Ámbito
Reactor de alta temperatura y presión	Parr®	4848	(0 – 800) °C
Colorímetro portátil de mano para hierro	Hanna Instruments	Checker® HC HI 721	(0 – 5) ppm
Generador de ozono	Triogen	LAB2B	(2 – 10) g O ₃ /h
Controlador de agitación	Applikon Biotechnology	ADI1032	(0 – 200) rpm
Motor de agitador tipo hélice	Applikon Biotechnology	P100-310	(0 – 1000) rpm
Reactor	Chemglass Life Sciences	CLS-1380-01	(1 – 3) L
Balanza granataria	Ohaus corporation	Scout Pro SP6000	(0 – 6000) g

Cuadro 3.2. Equipos utilizados durante la fase experimental (continuación).

Nombre	Marca	Modelo	Ámbito
Balanza analítica	Vibra	AJ – 320CE	(0 – 320) g
Estufa	Blue M		(0 – 320) °C
pHmetro	Oakton®	pH 5+	(0 – 14) pH
Espectrómetro FTIR	Thermo Scientific	Nicolet IS20	(7800 – 350) cm ⁻¹
Analizador elemental	Thermo Scientific	FlashSmart	
Analizador termogravimétrico	TA Instruments	SDT 650 Discovery	(0 – 1500) °C
Espectrómetro de fluorescencia de rayos x	Bruker	S8 Tiger	
Incubadora	Lab-Line Instruments	4628	(15 - 500) rpm
Espectrofotómetro UV/vis	Thermo Scientific	Evolution 220	(190 – 1100) nm

3.3. Procedimiento para la generación y modificación del hidrocarbón

La Figura 3.2 muestra los pasos generales de la metodología que a continuación se describe:

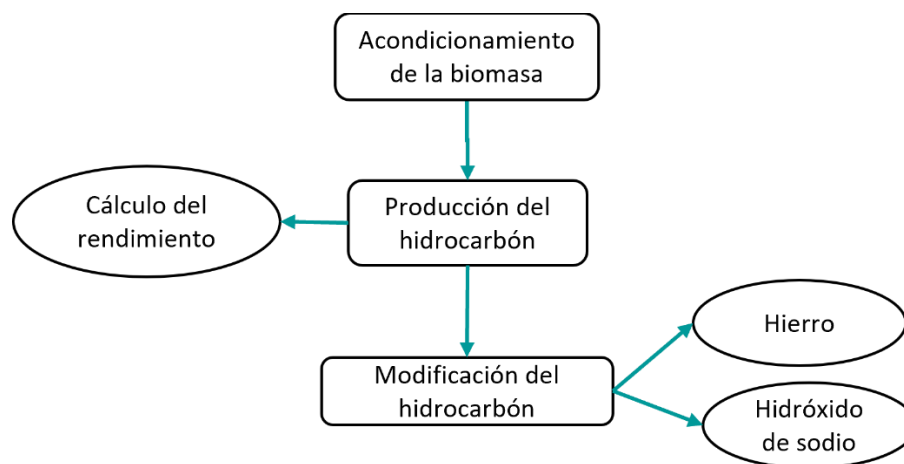


Figura 3.2. Procedimiento para la generación y modificación del hidrocarbón.

3.3.1. Acondicionamiento de la biomasa

La materia prima se obtuvo de un beneficio ubicado en Palmichal de Acosta. La broza de café se lavó con agua destilada, se escurrió y se trituró en una licuadora. Una vez escurrida y triturada se refrigeró a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su uso.

3.3.2. Producción del hidrocarbón

El hidrocarbón se generó utilizando un reactor de alta temperatura y presión Parr®, modelo 4848 (ver Figura 3.3). En este se mezcló cierta cantidad de agua destilada con la biomasa para tener una relación de broza de café:agua igual a 1:10 g/mL. Según la literatura dicha relación favorece la obtención del hidrocarbón (Orozco, 2019; Afolabi et al., 2020) y en una búsqueda rápida se encontró que en 7 de 11 referencias relacionadas con la producción de hidrocarbón era la relación utilizada por los autores (ver apéndice A).



Figura 3.3. Reactor de alta temperatura y presión.

Se realizaron dos corridas empleando la biomasa húmeda y tres con la biomasa seca. En el caso de la biomasa húmeda, dado que inicialmente se desconocía el contenido de humedad de ésta, se tomó los datos reportados por trabajos anteriormente realizados con broza de café para

determinar la cantidad de agua adicional requerida para la mantener proporción de 1:10 g/mL en las corridas (ver apéndice B).

Mientras se realizaba las corridas con biomasa húmeda, se determinó la humedad real de la biomasa utilizada. Para ello, se pesó cierta cantidad de biomasa húmeda y se puso en una estufa a 105 °C por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se pesó nuevamente y se calculó la humedad. La biomasa seca resultante se empleó en las siguientes corridas a fin de no desperdiciar la materia prima.

Una vez colocada la biomasa y la cantidad de agua requerida conforme al contenido de humedad de la broza de café, se cerró herméticamente el reactor y se creó una atmósfera inerte dentro del mismo. Para ello se abrió las válvulas de entrada y salida de gases y se dejó circular una corriente de N₂ conectada a la válvula de entrada durante unos minutos para purgar el aire que había quedado dentro. Luego se cerró la corriente de N₂ y las válvulas para garantizar la estanqueidad del reactor.

Seguidamente, se encendió el agitador y mientras se agitaba la mezcla de agua y biomasa se inició el calentamiento hasta alcanzar los 220 °C. La elección de la temperatura final es conforme a la recomendaciones de la literatura referente al tema (Gao et al., 2016; Azzaz et al., 2020; Afolabi et al., 2020).

Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se dejó reaccionar la mezcla por 4 horas. De igual manera que la temperatura final, en la literatura referente al tema se recomienda dicho tiempo de reacción (Gao et al., 2016; Azzaz et al., 2020; Ronix et al., 2017; Jung et al., 2020). Cuando se alcanzó el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta que alcanzó la temperatura ambiente.

El hidrocarbón obtenido se lavó con agua destilada y luego con diclorometano, se secó en un horno a 105 °C durante 24 horas, se morterizó, se determinó la granulometría de las partículas empleando el método del tamizado y se almacenó en un desecador.

El hidrocarbón generado en las cinco corridas fue suficiente para continuar con la fase experimental por lo que no se realizaron corridas empleando biomasa húmeda y calculando la

cantidad de agua a adicionar empleando el valor de humedad obtenido experimentalmente. Sin embargo, dicho valor si se utilizó en el cálculo del rendimiento del hidrocarbón.

3.3.2.1. Rendimiento del hidrocarbón

Con la ecuación 3.1 se calculó el rendimiento del hidrocarbón (H_r).

$$H_r = \frac{\text{Masa del hidrocarbón seco}}{\text{Masa de broza seca}} * 100 \quad 3.1$$

Para obtener la “masa de broza seca” de las corridas realizadas con biomasa húmeda se utilizó el valor de la humedad de la broza de café utilizada obtenido experimentalmente.

3.3.3. Modificación del hidrocarbón producido con hidróxido de sodio (NaOH) e hierro (Fe).

Se realizaron sólo modificaciones químicas ya que requieren de menor energía que las modificaciones físicas. Entre las opciones para realizar la modificación alcalina se escoge el NaOH ya que su costo es menor en comparación al KOH. Para la modificación con metales se escoge el hierro, debido a su bajo costo respecto a otros metales como el cobalto.

Para realizar las modificaciones de los diferentes reactivos, se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente, el cual consiste en poner en contacto un material con una disolución de concentración conocida del reactivo con el cual se desea hacer la modificación química o impregnación. La preparación de las disoluciones utilizadas se puede ver en el apéndice C.

3.3.3.1. Modificación con hidróxido de sodio

Para producir el hidrocarbón modificado con NaOH (HCCOH = Hidrocarbón de broza de café modificado con hidróxido de sodio), se empleó el procedimiento descrito por Ferrentino et al. (2020) y Petrović et al. (2016) modificando el hidróxido utilizado. Se mezcló 30 g de polvo de hidrocarbón (mezcla del hidrocarbón generado en las cinco corridas) con 3000 mL de una solución de NaOH 2 M y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente con un agitador magnético. Una vez transcurrido el tiempo se centrifugó, el líquido se decantó y el sólido se extrajo de los viales con agua destilada. Empleando papel filtro Whatman™ grado 5, se filtró al vacío el hidrocarbón, se lavó con más agua destilada y se secó durante 20 horas a 105 °C.

3.3.3.2. Modificación con hierro

Para preparar el hidrocarbón modificado con hierro (HCCFe = Hidrocarbón de broza de café modificado con hierro), se siguió el procedimiento descrito por Khataee et al. (2017) y Çatlıoğlu et al. (2020). Se mezclaron 150 mL de HCl 5 M, 1200 mL de agua y 150 mL de etanol. Se añadió 400 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 596 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la disolución anterior. Mientras se agitaba con un agitador magnético, se calentó a 40 °C para completar la disolución de las sales. A pesar de que la solubilidad de los haluros metálicos es muy superior a la cantidad adicionada, no se logró la disolución completa de estas, por lo que se filtró al vacío la disolución previo a su uso.

Luego, se añadió 30 g de la mezcla del hidrocarbón generado en las cinco corridas a 1050 mL de la disolución preparada y se agitó por 2 horas a temperatura ambiente con un agitador magnético. La suspensión preparada se filtró al vacío con papel filtro Whatman™ grado 5 y se lavó con agua destilada. Luego se transfirió a una disolución de amoníaco 1 M. Después de 2 horas de agitación en una capilla a temperatura ambiente con un agitador magnético, se filtró al vacío con papel filtro Whatman™ grado 5, se lavó con agua destilada para eliminar rastros de amoníaco y se secó durante 20 horas a 105 °C.

3.4. Procedimiento para la determinación de las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón sin tratar y los modificados

La Figura 3.4 indica las técnicas analíticas utilizadas para determinar las propiedades físicas y químicas de los hidrocarbones:

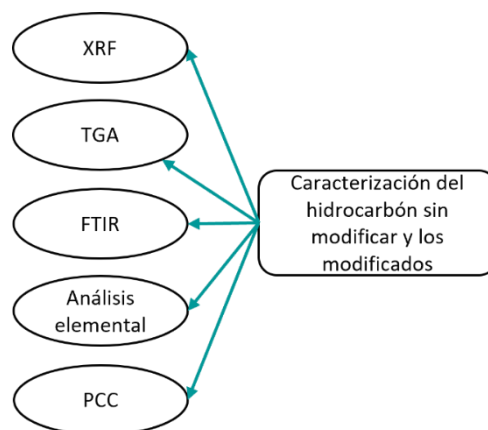


Figura 3.4. Técnicas analíticas para la caracterización de los hidrocarbones.

3.4.1. Análisis elemental

En los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica se llevó a cabo el análisis elemental de los hidrocarburos empleando un equipo de la marca Thermo Scientific, modelo FlashSmart con multiválvula. El análisis químico elemental se basa en la oxidación total de la muestra mediante una combustión instantánea y completa.

Para el análisis se siguió el procedimiento descrito en la norma ISO 16948-2015. Para ello se prepararon cilindros pequeños con papel de estaño y en cada uno se colocó 3 mg de la muestra y 8 mg de óxido de vanadio(V), se dobló el papel utilizando pinzas hasta formar un pequeño paquete que impidiera la fuga de la muestra. El equipo utiliza helio como gas de arrastre y el detector es de conductividad térmica. El Cuadro 3.3 muestra las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó la determinación.

Cuadro 3.3. Condiciones experimentales para el desarrollo del análisis elemental.

Condiciones	Método CHNS	Método OXYGEN
Temperatura del reactor (°C)	950	1060
Temperatura del horno (°C)	65	65
Flujo de gas de arrastre (mL/min)	140	100
Flujo de gas de referencia (mL/min)	100	100
Flujo de oxígeno (mL/min)	250	---
Ciclo (tiempo de corrida) (s)	720	500
Sample delay (s)	12	0
Inyección de oxígeno (s)	5	0
Patrón curva de calibración	BBOT	Ácido aspártico
Patrón QC	BBOT	Ácido aspártico

3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica se llevó a cabo el análisis termogravimétrico del hidrocarbón sin modificar utilizando un equipo marca TA

Instruments, modelo SDT 650 Discovery. El equipo de análisis termogravimétrico utiliza una balanza que mide la variación de peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo.

En el software se programó un proceso isotérmico a 26 °C por 1 min y seguidamente un proceso dinámico cuyo rango va desde los 26°C hasta los 900 °C (Arellano et al., 2016), con una rampa de 15 °C/min y con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min. La prueba se realizó por duplicado, con muestras de 4,548 mg (corrida 1) y 5,335 mg (corrida 2).

3.4.3. Espectroscopia IR por transformada de fourier (FTIR)

Para investigar los grupos funcionales se utilizó espectroscopia en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). El análisis se ejecutó en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, con un equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet IS20.

Para ello se pesó cierta cantidad de muestra del hidrocarbón sin modificar y se colocó en el portaobjetos del equipo. Las condiciones experimentales se enlistan a continuación:

- Número de escaneos: 64
- Resolución: 4
- Rango de medición: (4000 a 550) nm
- Velocidad óptica: 0,4747 cm/s
- Tipo de cristal: ZnSe
- Detector: DTGS KBr (Deuterated triglycine sulfate detector)
- Accesorio: Smart ATR

El procedimiento se repitió para el hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio e hierro.

3.4.4. Fluoroscopia de rayos x (XRF)

En los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica se llevó a cabo el análisis de fluorescencia de rayos x utilizando un equipo marca Bruker, modelo S8 Tiger. Para ejecutar el ensayo se utilizó el método Full Analysis-ATMHe34mm, para ello se colocó cierta

cantidad del hidrocarbón en un portamuestras y luego éstas fueron irradiadas para determinar la composición elemental de las muestras.

3.4.5. Punto de carga cero (PCC)

Se siguió el procedimiento descrito por Amaringo y Hormaza (2013). Se colocó 50 mL de agua destilada en erlenmeyers de 125 mL, se ajustó el pH de cada disolución entre 3 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M. A estas disoluciones se añadió 0,5 g de muestra del hidrocarbón sin modificar y se dejó 48 horas bajo agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se midió el valor del pH final. El PCC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal. El procedimiento se repitió para el hidrocarbón modificado con hierro y con hidróxido de sodio.

3.5. Procedimiento para la ozonización de agua sintética y una matriz de aguas residuales empleando los hidrocarbones como catalizadores

Para cotejar la utilidad de los hidrocarbones generados como catalizadores en los procesos de ozonización catalítica heterogénea se realizó el montaje de los elementos mostrados en la Figura 3.5 y 3.6. Para la ejecución del experimento se requirió de las sustancias químicas y disoluciones que se enlistan a continuación (ver preparación y valoración en apéndices C y D):

- Tiosulfato de sodio, 0,1 mol/L.
- Almidón, 1 %.
- Ácido clorhídrico, 0,1 mol/L.
- Indicador de naranja de metilo.
- Carbonato de sodio, 0,02 mol/L.
- Yodato de potasio.
- Yoduro de potasio.
- Buffer de KI (Yoduro de potasio, Dihidrógenofosfato de potasio y Hidrógenofosfato disódico).
- Ácido sulfúrico, 4,5 mol/L.
- Yoduro de potasio, 2 % m/v.
- Hidróxido de sodio, 0,1 mol/L.
- Ácido rojo 1, 10 mg/L.

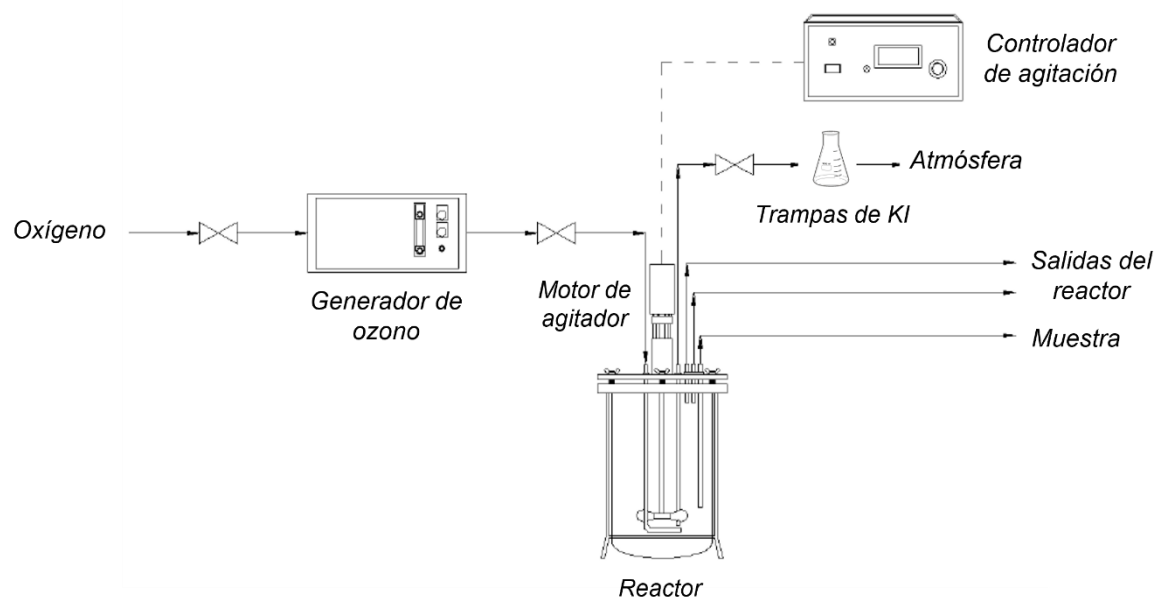


Figura 3.5. Diagrama de los elementos que componen el sistema utilizado para realizar los experimentos de ozonización catalítica heterogénea.

Fuente: adaptado de Fajardo, 2020.

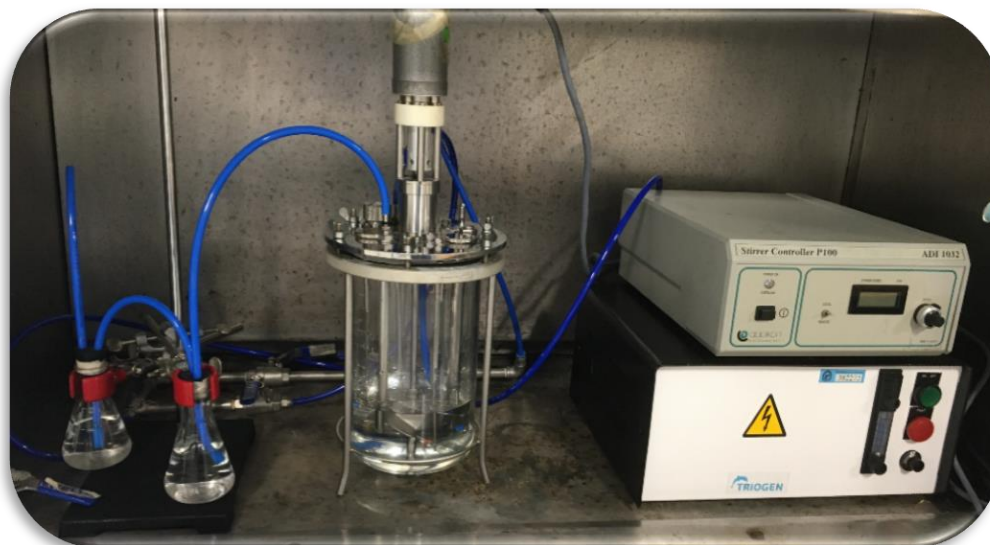


Figura 3.6. Montaje experimental usado para realizar las corridas de ozonización catalítica heterogénea.

La Figura 3.7 muestra los pasos generales de la metodología que a continuación se describe:

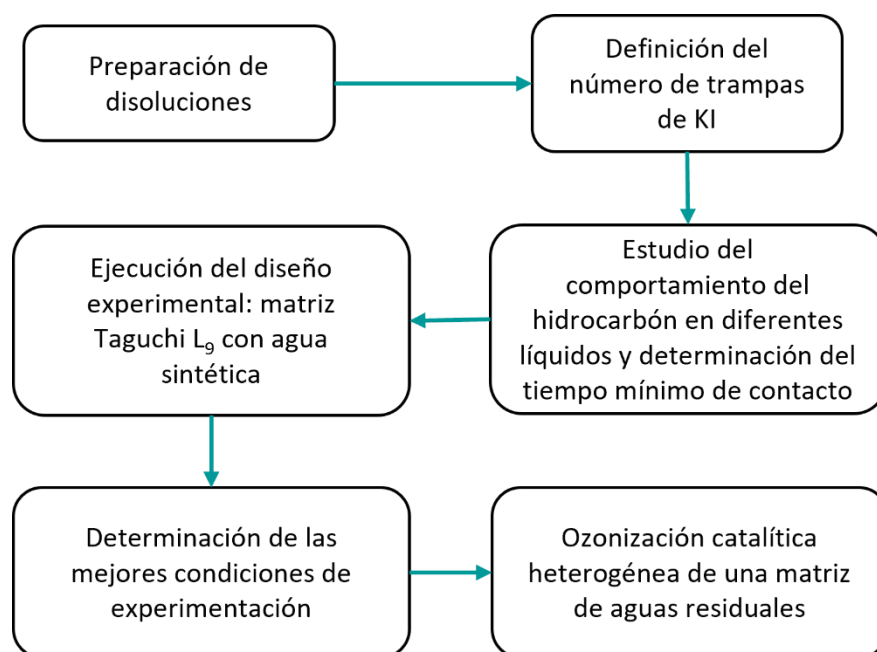


Figura 3.7. Procedimiento para el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

3.5.1. Determinación del número de trampas de KI a utilizar

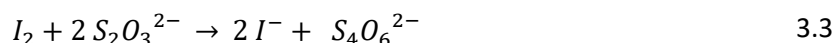
Se conectó dos erlenmeyer (uno cerrado y el otro no) con 100 mL del buffer de KI directamente al flujo de ozono. Se fijó el flujo de oxígeno hacia el generador de ozono en 5 L/min y se ajustó para una producción de 4,8 g/h de ozono.

Seguidamente, se siguió el procedimiento descrito por Mora (2016), donde indica que se debe hacer fluir directamente a los erlenmeyer la corriente de ozono y se comprueba visualmente el tiempo de saturación del buffer de KI, a fin de saber el tiempo máximo de reacción que se tendría en caso de que nada del ozono reaccionará dentro del reactor.

Mediante la determinación de ozono en corriente gaseosa y junto al tiempo de reacción para alcanzar la saturación del buffer se estableció si dos o más trampas son necesarias para evitar que el ozono salga a la atmósfera.

3.5.2. Determinación de ozono en corriente gaseosa

Se siguió el procedimiento descrito por la Asociación Internacional del ozono (IOA). La ecuación 3.2 y 3.3 muestran las reacciones involucradas en la determinación del ozono en la corriente gaseosa utilizando una disolución de tiosulfato.



Se tomó uno de los erlenmeyer que conforman la trampa de ozono, se agregó 5 mL de H₂SO₄ y se valoró lentamente con la disolución de tiosulfato hasta que aparezca el color amarillo (IOA, 1996).

Se agregó 2 mL de la disolución de almidón y se continuó la valoración hasta que desapareció el color. Con la ecuación 3.4 se calcula la cantidad de ozono.

$$O_3 \text{ (mg)} = \frac{V * Cn_{Na_2S_2O_3} * MM}{2} \quad 3.4$$

Donde:

V = volumen de Na₂S₂O₃ (mL).

Cn Na₂S₂O₃ = concentración de Na₂S₂O₃ (mol/L).

MM = masa molar del O₃ (48 g/mol).

2 = factor de conversión de tiosulfato a ozono $\left(\frac{1 \text{ mol } O_3}{1 \text{ mol } I_2} * \frac{1 \text{ mol } I_2}{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}\right)$.

Se repitió el proceso con la otra trampa y la cantidad de ozono en la corriente gaseosa corresponde a la sumatoria de la cantidad de ozono en cada trampa, como se muestra en la ecuación 3.5.

$$O_3 \text{ en corriente gaseosa (mg)} = O_3 \text{ trampa 1} + O_3 \text{ trampa 2} \quad 3.5$$

3.5.3. Validación de la técnica

Previo a la determinación del tiempo de contacto mínimo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción es necesario estudiar si la técnica escogida, espectrofotometría UV-visible, permite cuantificar fiablemente el contaminante modelo seleccionado. Para ello se puso en contacto el hidrocarbón sin modificar con agua destilada y una disolución de ácido rojo 1 (10 mg/L).

La selección del agua se debe a que su absorbancia en la región ultravioleta y visible es nula y el colorante porque es el contaminante modelo para cuantificar y este tiene su máxima absorbancia en la región visible.

3.5.3.1. Ensayo con agua destilada

Empleando agitación magnética se puso en contacto el hidrocarbón sin modificar en una concentración de 1 g/L con agua destilada y se tomó muestras a los (10, 20 y 30) min. Para filtrar las muestras se utilizó filtros de jeringa de 0,20 μm . Al término de los 30 min, se filtró al vacío el hidrocarbón empleando papel filtro Whatman™ grado 5 y se volvió a poner en contacto con agua destilada y se repitió el procedimiento descrito. Nuevamente, pasados los 30 minutos, se repitió los pasos mencionados. En total se realizaron 3 ciclos de 30 minutos cada uno.

Finalmente, a las muestras recolectadas y al agua destilada se les realizó un barrido que abarcó la región visible y ultravioleta.

3.5.3.2. Ensayo con ácido rojo 1

Mediante agitación magnética se puso en contacto el hidrocarbón sin modificar (concentración de 1 g/L) con la disolución del colorante y se tomaron muestras a los (0, 10, 20 y 30) min. Una parte de la muestra fue filtrada con los filtros de jeringa de 0,20 μm y otra parte con papel filtro Whatman™ grado 5 al vacío.

Finalmente, a la muestra en el tiempo 0 min filtrada con papel filtro Whatman™ grado 5 se le realizó un barrido desde los 200 nm a los 750 nm para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia. A todas las muestras recolectadas se les midió la absorbancia a la longitud de onda

obtenidas, que en este caso fueron dos: 505 nm y 531 nm y se realizó un análisis de varianza para determinar la influencia del tipo de papel y la longitud de onda en la absorbancia.

3.5.4. Tiempo mínimo de contacto

El tiempo mínimo de contacto es un lapso en el cual el contaminante modelo y el hidrocarbón deben estar en contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción. Su determinación es importante para definir el momento en el cual se debe medir la absorbancia inicial para la cuantificación de la remoción del contaminante modelo de la matriz empleando solamente ozonización catalítica heterogénea.

Para determinar el tiempo mínimo de contacto se utilizaron los resultados del estudio sobre la validación de la técnica.

3.5.5. Ozonización catalítica heterogénea de agua sintética

3.5.5.1. Diseño experimental

Para poder corroborar y comparar entre los hidrocarbones su potencial como catalizadores en los procesos de ozonización catalítica heterogénea para eliminar contaminantes emergentes, se seleccionó el colorante ácido rojo 1 como contaminante modelo. La razón principal de su elección fue la facilidad para determinar los cambios en la concentración empleando espectrofotometría visible.

Para la evaluación de las condiciones de remoción del contaminante modelo se escogió un diseño Taguchi L_9 , ya que permite evaluar cuatro factores a tres niveles ejecutando solamente nueve experimentos; reduciendo así, el tiempo y costo para encontrar las mejores condiciones experimentales. Los factores y niveles se muestran en el Cuadro 3.3.

El Cuadro 3.4 muestra el diseño Taguchi L_9 empleado en la determinación de las mejores condiciones de remoción del contaminante modelo utilizado.

Cuadro 3.4. Factores y niveles estudiados en el diseño experimental.

	Factores	Niveles		
		1	2	3
A	Tiempo (min)	10	20	30
B	Tipo catalizador	Sin modificar	Modificado con -OH	Modificado con Fe
C	Concentración del catalizador (g/L)	0,25	0,5	1
D	pH del medio	4	7	10

Cuadro 3.5. Condiciones de cada corrida estudiada en el diseño experimental.

Experimento	Tiempo (min)	Tipo de catalizador	Concentración del catalizador (g/L)	pH
1	10	Sin modificar	0,25	4
2	10	Modificado con -OH	0,5	7
3	10	Modificado con hierro	1	10
4	20	Sin modificar	0,5	10
5	20	Modificado con -OH	1	4
6	20	Modificado con hierro	0,25	7
7	30	Sin modificar	1	7
8	30	Modificado con -OH	0,25	10
9	30	Modificado con hierro	0,5	4

En la evaluación de los resultados obtenidos se utilizó el análisis de medias, la cual se define como: “la respuesta promedio para cada combinación de los niveles de los factores de control en un diseño estático de Taguchi” (Minitab®, 2019a).

Para el cálculo se utilizan los resultados (β) de la variable respuesta (porcentaje de remoción) de cada experimento ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8$ y β_9). La forma de calcular el promedio de todos los factores correspondientes a los niveles del diseño se muestra en el Cuadro 3.5 (Dar y Anuradha, 2017).

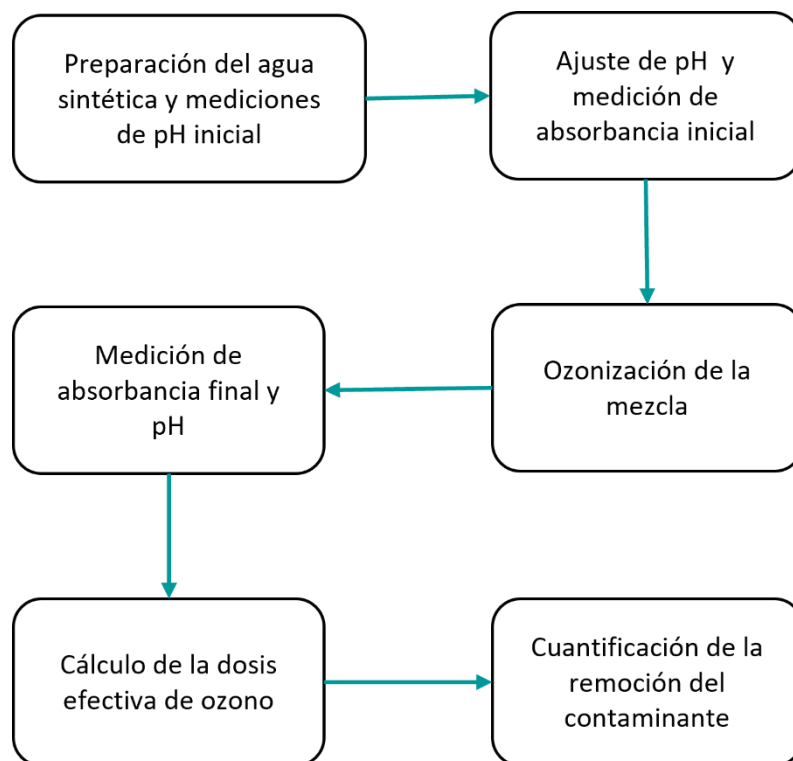
Cuadro 3.6. Cálculo de media para todos los niveles y factores.

Niveles	Tiempo	Tipo de catalizador	Concentración del catalizador	pH
1	$(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)/3$	$(\beta_1 + \beta_4 + \beta_7)/3$	$(\beta_1 + \beta_6 + \beta_8)/3$	$(\beta_1 + \beta_5 + \beta_9)/3$
2	$(\beta_4 + \beta_5 + \beta_6)/3$	$(\beta_2 + \beta_5 + \beta_8)/3$	$(\beta_2 + \beta_4 + \beta_9)/3$	$(\beta_2 + \beta_6 + \beta_7)/3$
3	$(\beta_7 + \beta_8 + \beta_9)/3$	$(\beta_3 + \beta_6 + \beta_9)/3$	$(\beta_3 + \beta_5 + \beta_7)/3$	$(\beta_3 + \beta_4 + \beta_8)/3$

En este caso, se desea maximizar la remoción del contaminante modelo, por lo que la meta es determinar el nivel que arroja el mayor valor en cada uno de los factores para que en conjunto maximicen la media.

3.5.5.2. Corridos experimentales

La Figura 3.8 describe los pasos generales para la ejecución de cada experimento del diseño experimental:

**Figura 3.8.** Procedimiento para cada corrida del diseño experimental.

Antes de iniciar cada experimento se preparó la disolución del contaminante con una concentración de 10 mg/L y se midió su pH. Luego se colocó la disolución preparada y la cantidad de catalizador requerido en el reactor. Se agitó la mezcla y se midió el pH para ajustarlo en función de cada corrida del diseño experimental. El ajuste del pH se realiza al finalizar el tiempo de contacto para evitar variaciones en equilibrio de adsorción por acidificación o basificación del medio.

Una vez ajustado el pH se extrajo una pequeña cantidad de la disolución, se filtró al vacío con papel filtro Whatman™ grado 5 y se midió la absorbancia de la mezcla en las dos longitudes de máxima absorbancia en la región visible del ácido rojo 1: 505 nm y 531 nm. En los casos donde no se pudo realizar la determinación de manera inmediata, la muestra se refrigeró a -3 °C.

Paralelo al proceso descrito, se preparó el sistema para la ozonización de la mezcla. Para ello se fijó el flujo de salida del cilindro de oxígeno hacia el generador de ozono en 5 L/min, se encendió el generador y se esperó 10 minutos a que se estabilizará el sistema.

Una vez transcurrido el tiempo de estabilización del sistema, el ozono generado fue burbujeado dentro del reactor y al termino del tiempo de ozonización establecido para cada corrida, se apagó el generador de ozono y se cerró la válvula de oxígeno.

Se procedió a tomar una muestra, la cual se filtró al vacío con papel filtro Whatman™ grado 5 y se le adicionó dos gotas de la disolución de KI al 2 % m/v para detener la reacción. Seguidamente, se midió el pH final de la mezcla de reacción.

Luego, mediante valoración de las trampas de KI con la disolución de tiosulfato de sodio se determinó la cantidad de ozono que no reaccionó, es decir, el ozono en la corriente gaseosa. Con dicho resultado, junto a la cuantificación del ozono alimentado al reactor, se calculó la dosis efectiva de ozono.

Consecuentemente, se midió la absorbancia de la muestra a las longitudes de onda indicadas anteriormente. En los casos donde no se pudo realizar la determinación de manera inmediata, la muestra se refrigeró a -3 °C.

En los experimentos donde se utilizó el hidrocarbón modificado con hierro se midió el hierro lixiviado. Para ello se tomó una pequeña cantidad de muestra del reactor, se filtró al vacío con papel filtro Whatman™ grado 5 y con un colorímetro portátil Checker® HC HI 721, de la marca Hanna Instruments, se midió la concentración de hierro en la mezcla de reacción final.

Finalmente, las pruebas se realizaron por duplicado para cada experimento del diseño experimental.

3.5.5.3. Cuantificación del ozono alimentado al reactor

El ozono total alimentado al reactor se calcula con la ecuación 3.6.

$$O_3 \text{ alimentado (mg)} = \text{Flujo de } O_3 * \text{tiempo de ozonización} \quad 3.6$$

3.5.5.4. Determinación de ozono en corriente gaseosa

Se repitió los cálculos descritos en el apartado 3.5.2.

3.5.5.5. Cálculo de la dosis efectiva de ozono

Empleando los resultados obtenidos en la cuantificación del ozono alimentado al reactor y la determinación de ozono en corriente gaseosa en las ecuaciones 3.7 y 3.8, se calculó la dosis efectiva de ozono.

$$\text{Dosis efectiva de } O_3 \text{ (mg)} = O_3 \text{ alimentado} - O_3 \text{ en corriente gaseosa} \quad 3.7$$

$$\text{Dosis efectiva de } O_3 \text{ (mg/L)} = \frac{O_3 \text{ alimentado} - O_3 \text{ en corriente gaseosa}}{\text{volumen de fase líquida en reactor}} \quad 3.8$$

3.5.5.6. Cuantificación de la remoción del contaminante modelo

Con los datos de absorbancia inicial y final de cada corrida y la ecuación 3.9, se determina el porcentaje de reducción de la cantidad de ácido rojo 1.

$$\text{Remoción (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Absorbancia final}}{\text{Absorbancia inicial}} \right) * 100 \quad 3.9$$

3.5.5.7. Corridas de verificación

Con los resultados de remoción del contaminante modelo a 531 nm de cada uno de los experimentos se determinó la mejor configuración de los factores estudiados en el diseño experimental para maximizar su eliminación.

Para ello se utilizó el análisis de medias, donde la respuesta promedio mayor para cada combinación de los niveles de cada factor era el mejor valor.

Una vez establecidos los mejores valores se realizó una corrida para verificar que efectivamente con dicha configuración se obtenían las mayores remociones del contaminante modelo. Asimismo, para evaluar el efecto del catalizador en la remoción del colorante, se ejecutaron corridas con el tiempo de ozonización y pH que arrojaron las medias más altas, pero sin el catalizador. Cabe mencionar, que en cada corrida se siguió el procedimiento descrito desde el apartado 3.5.5.2 hasta el punto 3.5.5.6.

3.5.5.8. Cálculo de la constante de velocidad

Durante las corridas de verificación se tomó muestras del reactor en diferentes tiempos hasta los 5 minutos para determinar la constante de velocidad de reacción. A cada muestra se le agregó una gota de la disolución de KI al 2 % m/v para detener la reacción y se midió la absorbancia a 531 nm.

Empleando las ecuaciones 3.10 y 3.11 se determina la ley bajo la cual hay un mejor ajuste de los datos. La deducción de cada ecuación se puede ver en el apéndice L, así como las unidades de la constante de las reacción de segundo orden.

- Primer orden

$$\ln A_t = \ln A_0 - kt \quad 3.10$$

- Segundo orden

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + k't \quad 3.11$$

Donde:

A_t = Absorbancia a cualquier tiempo (adim).

A_0 = Absorbancia a tiempo cero (adim).

k = Constante de velocidad (min^{-1}).

k' = Constante de velocidad dividida entre la absorptividad molar y la trayectoria de la celda (min^{-1}).

t = Tiempo (min).

Para comprobar la validez del ajuste de los datos, es decir, que el valor de la pendiente calculada mediante la regresión lineal es confiable, se verificó el supuesto de normalidad de los datos y la no autocorrelación.

El cumplimiento del supuesto de normalidad indica que los estimadores de coeficientes tienen la mínima varianza y carecen de sesgo. Mediante la prueba de Anderson-Darling se puede comprobar el cumplimiento de este supuesto (Minitab®, 2019b).

El supuesto de no autocorrelación permite confirmar que el error estándar no fue subestimado, es decir, confirma si existe autocorrelación entre la variable dependiente e independiente. Para su determinación se utiliza la prueba de Durbin-Watson (Minitab®, 2019c).

3.5.6. Ozonización catalítica heterogénea de una matriz de aguas residuales

Las muestras de aguas residuales se tomaron de la salida de una planta de tratamiento de aguas residuales de un establecimiento de salud.

Las muestras fueron enriquecidas con el contaminante modelo para obtener una concentración de 10 mg/L en la matriz de aguas residuales y fueron sometidas al proceso descrito entre los apartados 3.5.5.2 y 3.5.5.8 para la matriz de agua sintética.

Finalmente, las muestras iniciales y finales para las corridas con y sin catalizador se entregaron al Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica para la caracterización del carbono orgánico total.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Proceso de carbonización hidrotérmica de la broza de café

En conjunto con el estudiante de Licenciatura en Ingeniería Química Leonardo Santamaría, se realizó la caracterización de la broza de café utilizada en ambas investigaciones (ver Figura 4.1) en el Centro de Investigación en Nutrición Animal (CINA). Los resultados indican que la broza de café empleada para generar el hidrocarbón se compone de un $(24,0 \pm 1,1)$ %, $(18,5 \pm 0,8)$ % y $(12,9 \pm 0,8)$ % de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

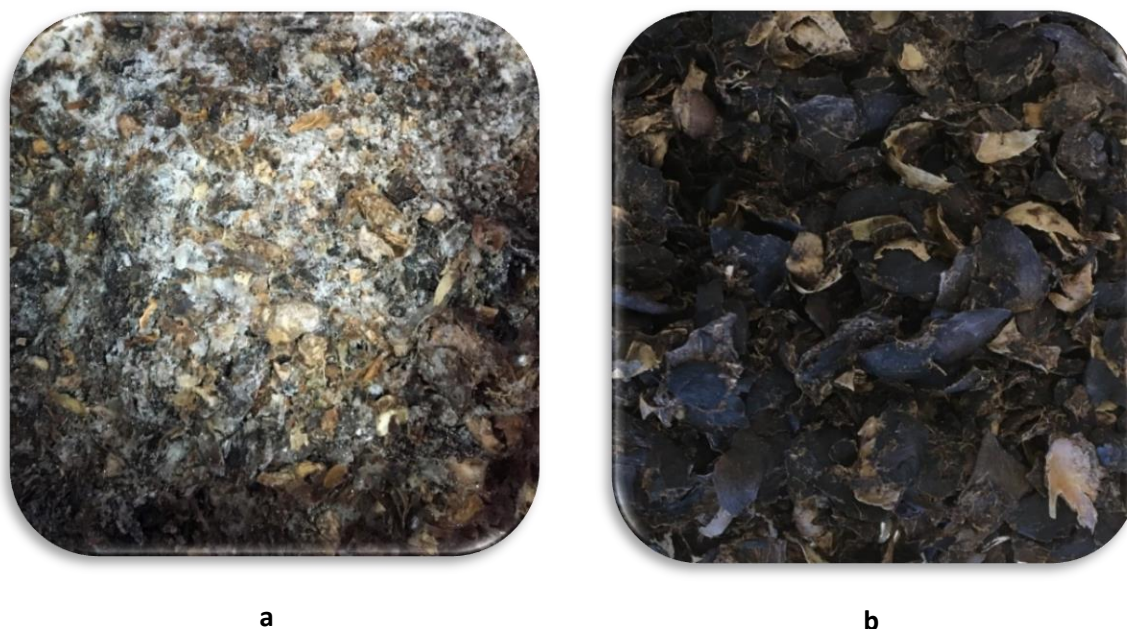


Figura 4.1. Broza de café utilizada (a) congelada (b) seca.

Gómez (2018) estudio los componentes estructurales de muestras de broza café provenientes de San Marcos de Tarrazú, Miramar y Turrialba, obteniendo que el contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina varían entre $(11,7 - 14,2)$ %, $(18,1 - 23,4)$ % y $(8,9 - 12,7)$ %, respectivamente. Por lo que la broza de café obtenida del beneficio de Acosta posee solo una mayor cantidad de hemicelulosa que la obtenida de otros beneficios del país.

Dicha biomasa fue sometida a una temperatura de trabajo de (220 ± 8) °C durante un tiempo de residencia de 4 horas (240 min), donde la presión máxima que se alcanzó en el reactor fue de 2,58 MPa (374 psi). En el apartado de fundamentos teóricos se indicó que los procesos de carbonización hidrotérmica se realizan a relativamente bajas temperaturas (180 °C – 250 °C) y presiones saturadas (2 MPa – 10 MPa) durante periodos cortos de tiempo (5 min – 240 min); por lo que las condiciones de trabajo se encuentran dentro de los rangos establecidos y por ende favorecen la formación del sólido. El acrecentamiento en la presión dentro del reactor se debe al aumento en la presión de vapor.

Durante la experimentación se obtuvo un hidrocarbón color café, fácilmente pulverizable (ver Figura 4.2). La textura del hidrocarbón sugieren que este puede utilizarse en forma de polvo o compactado en diversas aplicaciones, y en este caso se utilizó como catalizador en el proceso de ozonización.

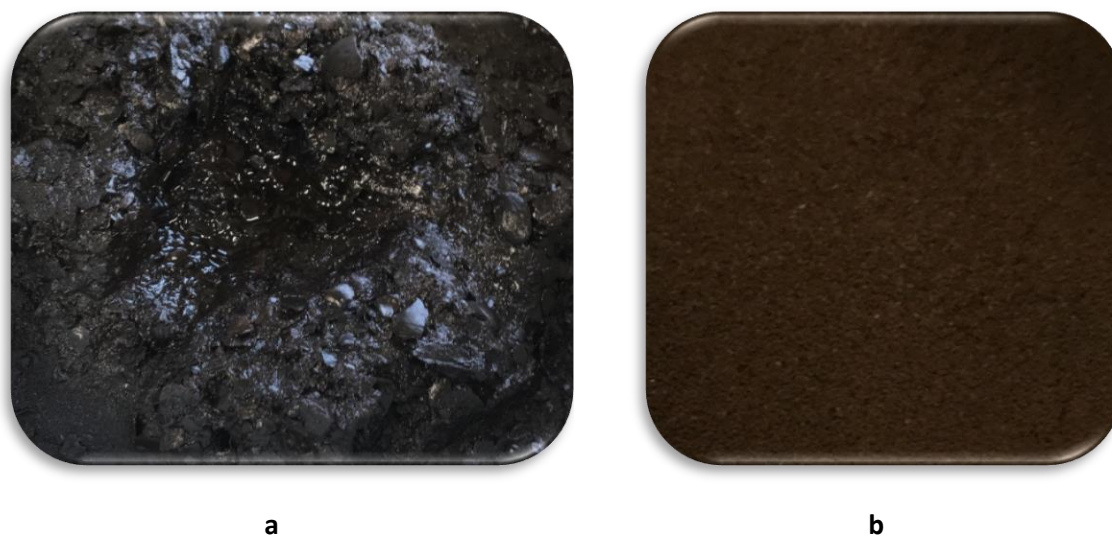


Figura 4.2. Hidrocarbón generado (a) salida del reactor (b) seco y mortarizado.

4.2. Granulometría del hidrocarbón

Para la determinación de la granulometría de las partículas se utilizaron diversas mallas que van desde la N° 40 hasta la N° 270, obteniéndose que las partículas atravesaban la malla N° 50 y quedaban retenidas entre la malla N° 100 y N° 200. Por tanto, los tamaños de las partículas del hidrocarbón son inferiores a los 300 μm y superiores a los 75 μm .

Sin embargo, durante el proceso había muchas partículas suspendidas en el aire e inclusive muchas de ellas atravesaban las mascarillas quirúrgicas, por lo que el hidrocarbón también se conforma de partículas tan finas con tamaños inferiores a los 30 μm , tamaño medio de poro reportado para las mascarillas quirúrgicas de una capa (Sharma et al., 2021).

4.3. Rendimiento del hidrocarbón

El rendimiento promedio obtenido es del 47 % (ver apéndice E). En la literatura se reportan rendimientos que van desde el 21 % al 83 % para hidrocarbones generados de diferentes fuentes de biomasa. Los valores presentados para hidrocarbones producidos con material lignocelulósico de la industria del café están entre (21 – 68) %. Si bien, el rendimiento promedio obtenido se encuentra dentro del rango, los valores reportados se calculan sin realizar la extracción del biocrudo, ya que en la mayoría de los casos emplean agua destilada para lavar el hidrocarbón posterior a su generación (ver apéndice F), por lo que no es posible utilizar dichos valores para confrontarlos con el rendimiento obtenido.

De manera general, el rendimiento del hidrocarbón está en función del tiempo de reacción y de la temperatura empleada porque estos factores afectan el grado de descomposición de los componentes de la biomasa residual.

Dado que en los procesos hidrotérmicos la hemicelulosa se descomponen entre (180 – 200) °C, la lignina entre (180 – 220) °C y la celulosa por encima de los 220 °C (Libra et al., 2011), la transformación total o parcial de los polímeros a 220 °C (temperatura de trabajo) en otras especies químicas distribuidas en las tres fases resultantes del proceso (sólido, líquido y gaseosa), justifica la pérdida de masa respecto a la biomasa inicial.

En la literatura se muestra que la relación entre los productos obtenidos del proceso de carbonización hidrotérmica es (50 – 80) % sólido, (2 – 5) % gas y (5 – 20) % líquido (Libra et al., 2011; Ambaye et al., 2020); por lo que no es posible convertir toda la biomasa residual en hidrocarbón. Asimismo, Maniscalco et al. (2020) indican que durante el proceso de carbonización hidrotérmica sustancias inorgánicas, así como compuestos oxigenados volátiles (furanos y ácidos grasos de bajo peso molecular) que forman parte de la materia prima se mueven hacia la fase acuosa, lo que disminuye el rendimiento.

Adicionalmente, los rangos de temperatura indicados reflejan que tanto la celulosa como parte de la lignina de la biomasa empleada forman parte de la estructura del hidrocarbón. En el caso de la celulosa Ruiz et al. (2013) enuncian estudios donde el decrecimiento en la cantidad de celulosa, respecto a la materia prima inicia a partir de los 240 °C y es descompuesta totalmente a los 295 °C. Por tanto, en la carbonización hidrotérmica realizada a 220 °C se alcanzó una nula o parcial descomposición de la celulosa.

Respecto a la hemicelulosa, su rango de descomposición muestra que, a la temperatura de trabajo, esta se transforma en productos solubles, lo que implica que el sólido generado en los procesos hidrotérmicos esté enriquecido con celulosa y lignina (Ruiz et al., 2013).

En el caso de la lignina, durante el proceso hidrotérmico, los enlaces con la hemicelulosa se rompen y se da una relocalización de la lignina en la superficie del sólido (Kristensen et al., 2008). Durante los procesos hidrotérmicos, la ruptura de los enlaces entre polímeros facilita la despolimerización de la lignina, lo que implica que fragmentos de lignina se disuelvan rápidamente. Estos fragmentos disueltos reaccionan lentamente entre ellos hasta polimerizarse (Garrote et al., 1999). La despolimerización parcial de la lignina, aunado a la ruptura de los enlaces entre polímeros producen los compuestos aromáticos que se pueden encontrar en la fase líquida del proceso hidrotérmico. Al ser la lignina aromática soluble, posee grupos que absorben fuertemente luz ultravioleta entre los 205 nm y 280 nm, es por ello, que la espectrofotometría se utiliza para cuantificar la lignina soluble (Ruiz et al., 2013).

En virtud de lo anterior, el grado de descomposición de los polímeros se da en el siguiente orden: lignina < celulosa < hemicelulosa (Wang et al., 2018) y tiene influencia directa sobre el rendimiento del hidrocarbón.

Por otro lado, como se indicó en la metodología se realizaron corridas con biomasa seca y húmeda. Los mayores rendimientos se obtuvieron con biomasa húmeda. Sin embargo, la extracción del sólido de las aspas y serpentín del reactor fue mucho más sencilla cuando se empleaba biomasa seca como material de partida, ya que este era más compacto, mientras que cuando se utilizaba biomasa húmeda, se debía retirar el sólido con ayuda de una espátula.

Dado que el objetivo principal de la investigación se centra en evaluar el uso del hidrocarbón como catalizador para la remoción de contaminantes emergentes mediante ozonización catalítica heterogénea y no en la optimización del proceso de generación del hidrocarbón, el análisis del comportamiento descrito queda fuera del alcance de esta investigación. No obstante, este se reporta a fin de fomentar nuevas investigaciones sobre el tema, puesto que no se encontró ningún estudio donde se aborde el tema del rendimiento en la producción de hidrocarbón con biomasa seca y húmeda.

4.4. Modificación del hidrocarbón

Como se mencionó en el apartado de fundamentos teóricos, las modificaciones buscan mejorar las propiedades de los hidrocarbones. En este caso se realizó una modificación con hidróxido de sodio y otra con hierro. El hidrocarbón utilizado en las modificaciones corresponde a la mezcla de los hidrocarbones generados en cada una de las corridas ejecutadas. Los hidrocarbones resultantes del proceso de modificación se muestran en la Figura 4.3:

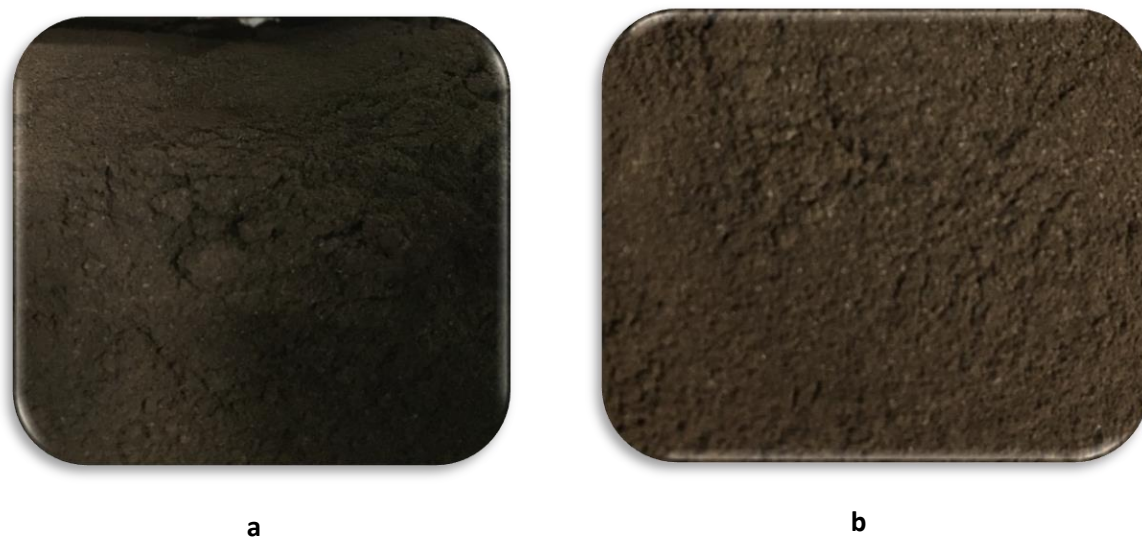
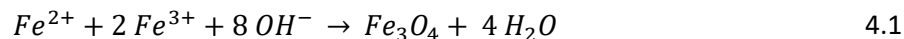


Figura 4.3. Hidrocarbones modificados (a) Hidróxido de sodio (b) Hierro.

En la metodología se indicó que para llevar a cabo las modificaciones se utilizaron 30 g del hidrocarbón generado. Tanto para el hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio (HCCOH) como para el hidrocarbón modificado con hierro (HCCFe) se logró recuperar 25 g. La preparación

del hidrocarbón modificado con hierro involucra la reacción mostrada en la ecuación 4.1 (Çatlioğlu et al., 2020):



Sin embargo, cabe la posibilidad, de que en el hidrocarbón modificado con hierro estén presentes varias fases de óxidos de hierro (Fe_xO_y) e hidróxido de hierro ($Fe_x(OH)_y$) generadas durante el proceso de formación de la magnetita, las cuales pueden reducir la saturación magnética del material (Cukierman et al., 2019). La presencia de estas fases podría verificarse utilizando difracción de rayos x en caso de ser requerido en algún estudio posterior.

Por otro lado, en ambos casos la cantidad de hidrocarbón modificado fue menor que la cantidad inicial, esto a pesar de emplear papel filtro Whatman™ grado 5, el cual retiene partículas de hasta 2,5 μm . La pérdida de masa se asocia a las partículas que quedaban retenidas en el papel filtro y a la disolución de compuestos presentes en el hidrocarbón en las disoluciones empleadas para la modificación.

Los sólidos resultantes de los procesos hidrotérmicos muestran mayor susceptibilidad a la deslignificación con disoluciones alcalinas y disolventes orgánicos. Garrote et al. (1999), enuncia una serie de estudios donde se utilizan diferentes solventes orgánicos (acetona, etanol, dimetrilsulfóxido, etér, dioxano, entre otros) y disoluciones de NaOH en diversas concentraciones, para la remoción de la lignina soluble del sólido residual de los procesos hidrotérmicos. Concluyendo que los valores más altos (remociones de más del 90 %) se alcanzan con las disoluciones de hidróxido de sodio entre 1 % m/m y 2 % m/m.

El párrafo anterior, es claro al indicar que al poner en contacto el hidrocarbón con algún disolvente se induce la deslignificación de este. Esta situación se profundiza en el apartado 4.6, donde se demuestra que el contacto del hidrocarbón con agua u otro líquido incita la liberación de sustancias que se mantienen en el seno del disolvente a pesar de utilizar filtros con capacidad de retener partículas de hasta 0,20 μm .

4.5. Caracterización del hidrocarbón sin modificar y los modificados

4.5.1. Análisis elemental

Mediante los resultados de la técnica se pueden calcular las relaciones O/C y H/C. La relación O/C es un criterio importante para estimar el grado de desoxigenación del material durante el proceso de carbonización hidrotérmica de la biomasa. La relación H/C provee información acerca del contenido aromático del hidrocarbón, si se tienen relaciones altas, el contenido aromático es bajo (Tekin et al., 2014; Wang et al., 2018). El Cuadro 4.1 muestra los resultados obtenidos tras realizar el ensayo.

Cuadro 4.1. Análisis elemental y relaciones atómicas H / C y O / C para diferentes materiales.

Muestra	Componente elemental (%)					Razón atómica	
	C	H	N	S	O*	O/C	H/C
Broza de café	43,1 ± 0,8	6 ± 1	2,6 ± 0,6	0,16 ± 0,01	30,17	0,70	0,14
HCC	61,5 ± 0,7	5,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,10 ± 0,01	26,52	0,43	0,09
HCCOH	51 ± 3	4,5 ± 0,3	1,9 ± 0,2	< 10 mg/kg	19,88	0,39	0,09
HCCFe	61,3 ± 0,3	5,2 ± 0,4	3,0 ± 0,2	0,10 ± 0,01	26,93	0,44	0,08

* Calculado por diferencia utilizando los datos de humedad y cenizas para cada material (anexo 2)

Según la literatura, los hidrocarbones exhiben mayor contenido de carbono aromático y menores relaciones de H/C y O/C respecto a la materia prima que le dio origen, debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación que se dan durante el proceso de carbonización hidrotérmica, las cuales remueven hidrógeno y oxígeno del sólido en forma de H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄, NO_x y NH₃ (Libra et al., 2011; Fang et al., 2018; Azzaz et al., 2020).

Específicamente para residuos agrícolas de la industria del café, Afolabi et al. (2020) caracterizaron mediante análisis elemental el hidrocarbón generado con granos de café a diversas temperaturas (180 °C, 200 °C y 220 °C) y tiempos de reacción (1 h, 3 h y 5 h), obteniendo de igual manera que el contenido de carbono es mayor y el contenido de oxígeno es menor, respecto a la materia prima.

Los resultados obtenidos corroboran lo indicado en la literatura y lo reportado para hidrocarbones generados a partir de residuos de la industria de café.

El contenido de azufre para todos los hidrocarbones es menor respecto a la materia prima, dado que durante la carbonización hidrotérmica se convierten en óxidos solubles (Fang et al., 2018).

La poca o nula variación del contenido de nitrógeno entre la materia prima y los hidrocarbones se puede explicar con el estudio realizado por Kruse et al. (2016) quienes evaluaron el destino del nitrógeno durante los procesos de carbonización hidrotérmica, concluyendo que durante el proceso la partición de nitrógeno entre la fase acuosa y sólida, así como de la naturaleza de estas depende del tipo de biomasa. Asimismo, indican que la eliminación completa de nitrógeno en el hidrocarbón no es posible, ya que la biomasa con un bajo contenido de nitrógeno puede incorporar nuevos compuestos de nitrógeno al sólido. Por tanto, el hidrocarbón puede exhibir mayores, iguales o menores cantidades de nitrógeno respecto a la materia prima. En el caso de los hidrocarbones obtenidos, prácticamente tienen la misma cantidad de nitrógeno que la broza de café utilizada.

El “aumento” en el contenido de nitrógeno en el hidrocarbón modificado con hierro, puede deberse a lo expuesto en el párrafo anterior, donde se explica que hay posibilidades de generar hidrocarbón enriquecido con nitrógeno y que este haya sido utilizado en la modificación. Otra posibilidad se debe a los reactivos utilizados en la modificación, ya que los haluros de hierro empleados contenían impurezas de nitrógeno o bien por el tratamiento con amoníaco.

El HCCOH presenta menores valores de relación H/C y O/C respecto a la materia prima debido a la remoción de compuestos que contenían oxígeno durante el tratamiento con hidróxido (Ferrentino et al., 2020).

4.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 4.4 muestra la curva (TGA) y la primera derivada (DTG) del análisis termogravimétrico del hidrocarbón sin modificar. Las curvas reflejan las temperaturas a las cuales se da la descomposición de cada uno de los componentes del hidrocarbón. En el apartado del rendimiento del hidrocarbón se explicó que en los procesos hidrotérmicos, dependiendo de la temperatura de

trabajo, así será la descomposición, total o parcial, de los polímeros; es por ello que en las tres fases que a continuación se describen están relacionadas con estos.

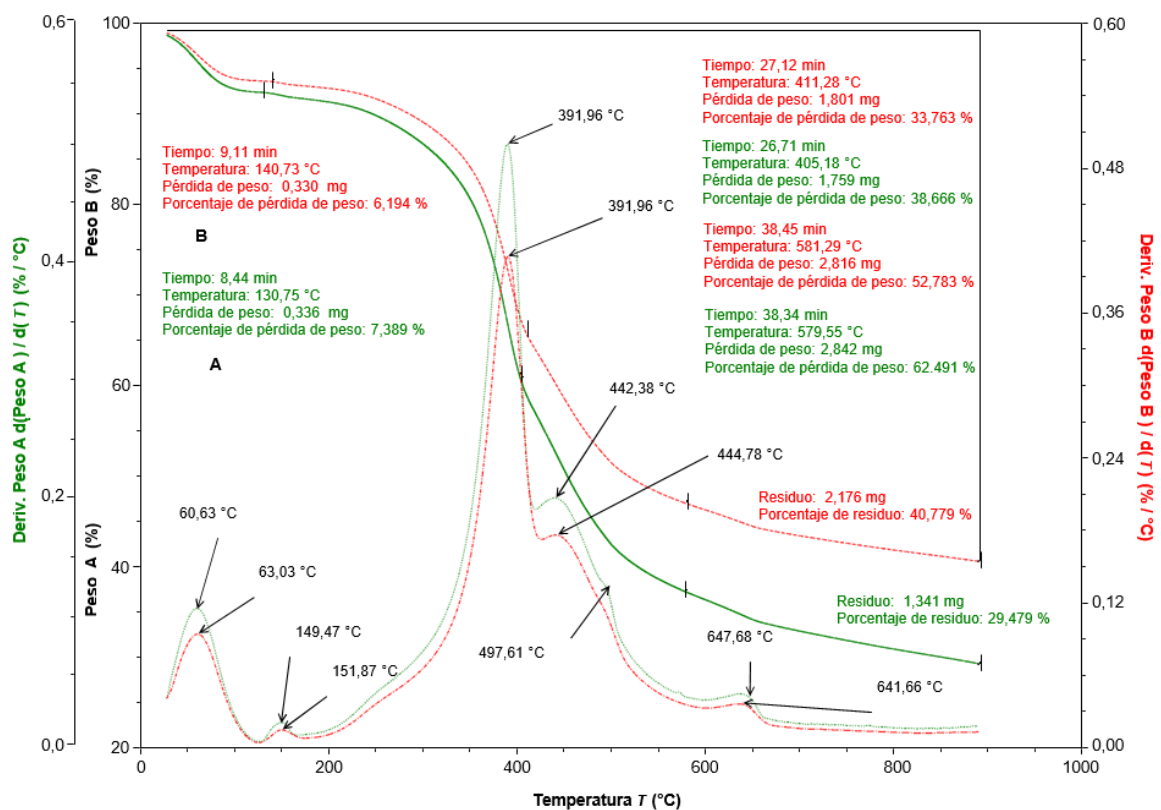


Figura 4.4. Curvas TGA Y DTG del hidrocarbón sin modificar (a) corrida 1 (b) corrida 2.

La fase I (temperatura entre los 25 °C y 180 °C) corresponde a la zona de pérdida de humedad, materiales volátiles, liberación de CO y CO₂, así como a la descomposición de los componentes extraíbles. En la fase II (temperatura entre los 180 °C y 600 °C) se da la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina. La fase III (temperatura entre los 600 °C y 900 °C) concierne a la descomposición de la lignina. Finalmente, los residuos (cenizas) corresponden a materiales minerales (Arellano et al., 2016; Manals et al., 2011).

Entre los 200 °C y los 600 °C se tiene el mayor decrecimiento de la curva TGA y el pico máximo de la curva DTG, es decir, la mayor pérdida de masa. Dado que la hemicelulosa se descompone entre (200 – 400) °C, la celulosa entre (300 – 400) °C y la lignina entre (180 – 600) °C (Libra et al., 2011), la pérdida de masa corresponde principalmente a la descomposición de hemicelulosa y celulosa y

una parte de la lignina. Los picos por encima de los 600 °C se atribuyen a los componentes de la lignina que se descomponen a temperaturas superiores.

En términos de descomposición del hidrocarbón, se puede decir, que el 8 %, 49 % y el 8 % se descompone en fase I, fase II y fase III, respectivamente; por lo que, el residuo corresponde aproximadamente al 35 % de los componentes del hidrocarbón. Entre los 200 °C y 400 °C se pierde el 28 % y en el rango de los 400 °C y 580 °C se pierde el 21 %.

Lo anterior refleja que el hidrocarbón, no sufre cambios considerables a temperaturas por debajo de los 100 °C, es decir, que puede ser utilizado en diversos procesos que no implique temperaturas superiores al valor indicado.

4.5.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En función de determinar los grupos funcionales presentes en el hidrocarbón sin modificar y los modificados se obtuvo el espectro FTIR. En la Figura 4.5 se pueden observar los espectros obtenidos para cada hidrocarbón.

De manera general, las bandas presentes a $(3700 - 3000) \text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de estiramiento O – H debido a la presencia de ácidos carboxílicos, fenoles y alcoholes en el hidrocarbón. La banda del hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio es más profunda, justamente por la sustancia química empleada en la modificación.

Las bandas a $(2950 - 2800) \text{ cm}^{-1}$ representan el estiramiento C – H de aldehídos. Las bandas referentes a la presencia de carbonos (sp^3) como los grupos metilo también se dan a esas longitudes de onda, por lo que los hidrocarbones podrían tener grupos alquilo en su estructura.

En el caso del hidrocarbón sin modificar y el modificado con hierro entre los $(1750 - 1500) \text{ cm}^{-1}$ se tienen tres picos. La banda $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ representa el estiramiento C = O y las bandas a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de estiramiento C = C y C = C aromático. Para el hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio hay una banda entre los $(1600 - 1500) \text{ cm}^{-1}$ asociada a la vibración de estiramiento C = C y C = C aromático. La “ausencia” de la banda a $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ obedece a la remoción de compuestos que contenían oxígeno durante la modificación, es por ello que en el análisis elemental este hidrocarbón tiene los menores valores de O y C.

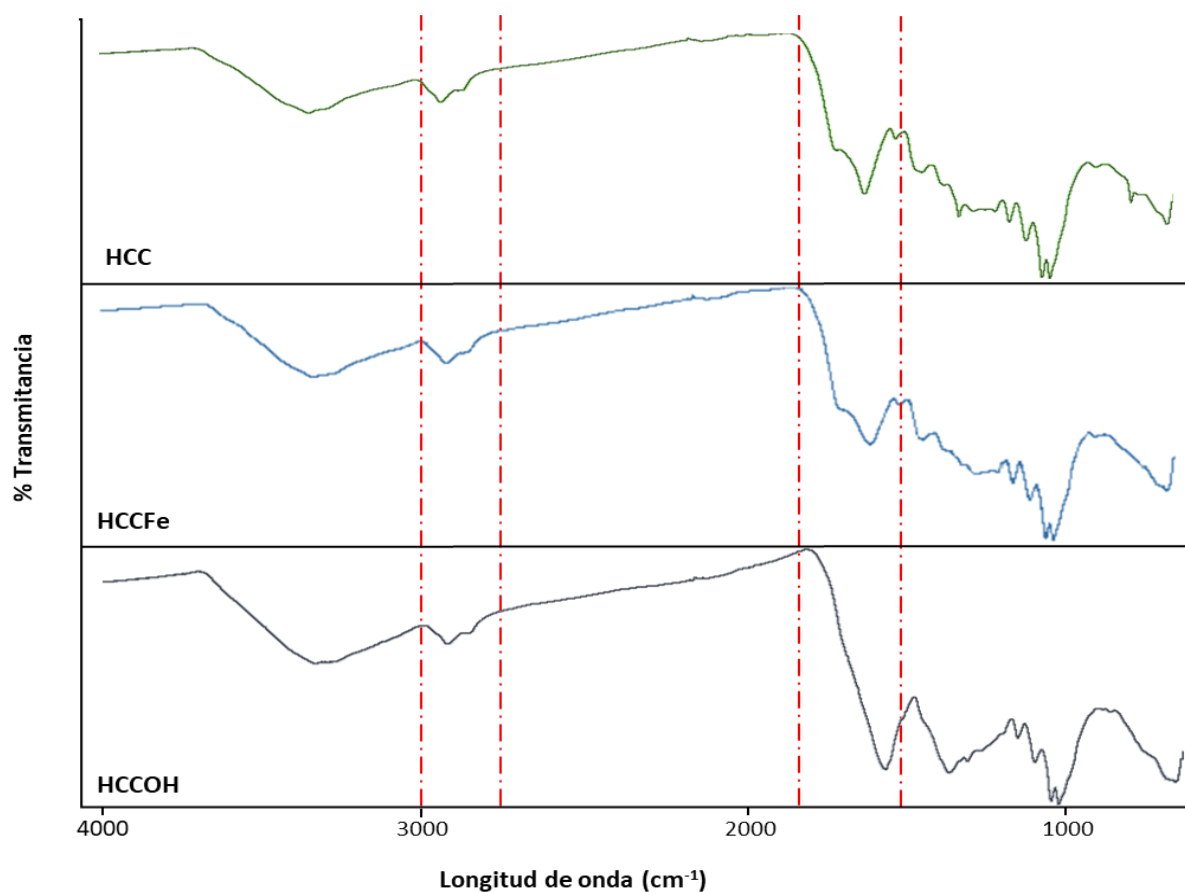


Figura 4.5. Espectros IR para los hidrocarbones.

Las bandas por debajo de los 1500 cm^{-1} hasta los 600 cm^{-1} son un poco diferentes para los tres hidrocarbones. Dicha zona corresponde a la región dactiloscópica, la cual es característica de cada compuesto.

De manera general, los picos entre los $(1450 - 1250)\text{ cm}^{-1}$ se asocian con flexiones de los enlaces C – H y O – H. Las bandas a $(1200 - 900)\text{ cm}^{-1}$ se relacionan con estiramientos C – O y C – N. La banda ancha alrededor de 600 cm^{-1} representa la flexión de enlace C – H aromático.

En virtud de lo expuesto, aún persisten la presencia de señales de alifáticos, aromáticos y grupos oxigenados, los cuales confirman la descomposición parcial de los polímeros que conforman la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina (Breulmann et al., 2018).

Por otro lado, el espectro del hidrocarbón modificado con hierro debería presentar adicionalmente una banda $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ que representa al enlace Fe – O de la fase magnetita (Fe_3O_4) [Palacios, 2012; Çatlıoğlu et al., 2020], lo cual es un indicativo de la incorporación del hierro en los grupos funcionales superficiales. Sin embargo, es posible que el pico se encuentre traslapado con la banda correspondiente a flexión de enlace C – H aromático, dada la anchura de esta.

Para corroborar la presencia de hierro en el hidrocarbón, según MacDermid et al. (2021) se puede comparar la intensidad de la banda asociada al estiramiento C = O. Los cationes de hierro pueden inducir reacciones de deshidratación, por ende, la cantidad de enlaces C = O disminuye, al igual que la intensidad de pico. En el caso del espectro modificado con hierro la intensidad de esta banda es menor respecto a los otros dos hidrocarbones, siendo un indicativo de la presencia de hierro en el hidrocarbón.

4.5.4. Fluorescencia de rayos x (XRF)

La fluorescencia de rayos x es un análisis cuantitativo de los elementos que componen la muestra. En el Cuadro 4.2 se enuncian los elementos presentes en cada hidrocarbón y su concentración en diferentes unidades.

Cuadro 4.2. Composición elemental de diferentes hidrocarbones.

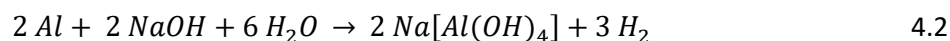
Muestra	Porcentaje (%)													
	<i>Rh</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Sr</i>	<i>Cl</i>	<i>Si</i>	<i>Na</i>	<i>Cu</i>			
HCC	6,9	4,75	1,46	0,442	0,427	0,349	0,138	-	-	-	-			
HCCOH	21	3,54	1,59	0,273	0,334	-	0,128	-	-	0,415	0,113			
HCCFe	4,4	0,351	6,03	0,422	0,147	-	-	0,193	0,125	-	-			
	Partes por millón (ppm)													
	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Cl</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Mg</i>	<i>Mo</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>K</i>	<i>Pb</i>	<i>Ru</i>	<i>Sr</i>
HCC	884	670	495	362	342	287	277	225	176	85,6	-	-	-	-
HCCOH	-	550	-	303	348	189	339	-	588	90,0	296	551	407	-
HCCFe	510	199	-	416	320	107	364	222	196	99,8	157	402	-	86,5

Los resultados reflejan que las modificaciones realmente cambiaron la composición del hidrocarbón, ya que se incorporaron nuevos elementos o bien se eliminaron. Asimismo, se modificó el contenido de otros.

Como ejemplo de los nuevos elementos incorporados se tiene al plomo para el hidrocarbón modificado con hierro e hidróxido de sodio. Dado que el hidrocarbón sin modificar carece de este metal, se puede inferir que los reactivos utilizados para hacer las modificaciones lo contenían.

En el caso del hidrocarbón modificado con hierro se confirma que el proceso de impregnación funcionó, ya que el contenido de este metal es superior respecto a los otros hidrocarbones. De igual manera, hay presencia de sodio solamente en el hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio.

El contenido de los otros elementos es variable. Sin embargo, cabe destacar la eliminación del aluminio y el cloro del hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio. El aluminio reacciona con el hidróxido desprendiendo hidrógeno y formando aniones aluminato (ecuación 4.2), los cuales son solubles en agua (Housecroft y Sharpe, 2006).



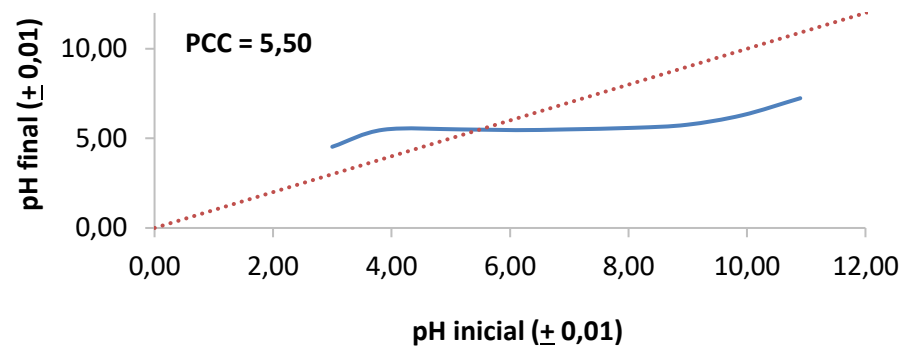
Respecto al cloro, el ion cloruro es una base más débil que el grupo hidroxilo, por lo que es fácilmente desplazado por este último mediante reacciones de sustitución (Bruice, 2008).

4.5.5. Punto de carga cero (PCC)

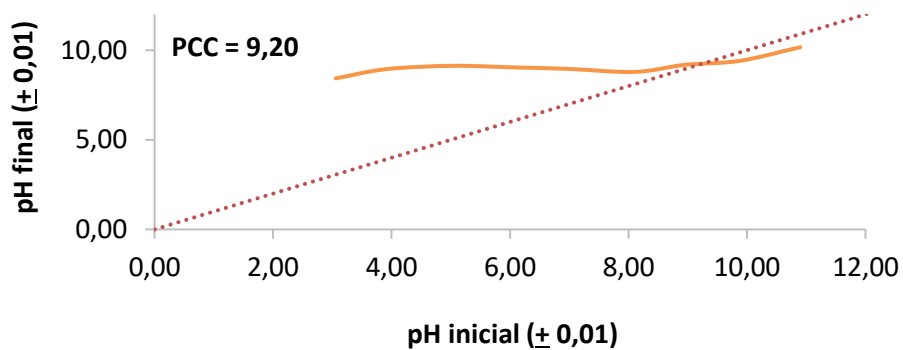
La Figura 4.6 muestra el valor del PCC para cada uno de los hidrocarbones evaluados. Los datos experimentales se muestran en el apéndice G.

Al comparar las gráficas se tiene que el hidrocarbón sin modificar y el modificado con hierro son materiales muy similares entre sí. Las diferencias se presentan en la zona donde los valores de pH se encuentran entre 3 y 4,5; ya que la gráfica del hidrocarbón modificado con hierro crece más expedito que la gráfica del hidrocarbón sin modificar. Sin embargo, ambos hidrocarbones presentan un PCC muy similar, lo que refleja que la modificación con hierro no afecta al material original desde el punto de vista de equilibrio de cargas.

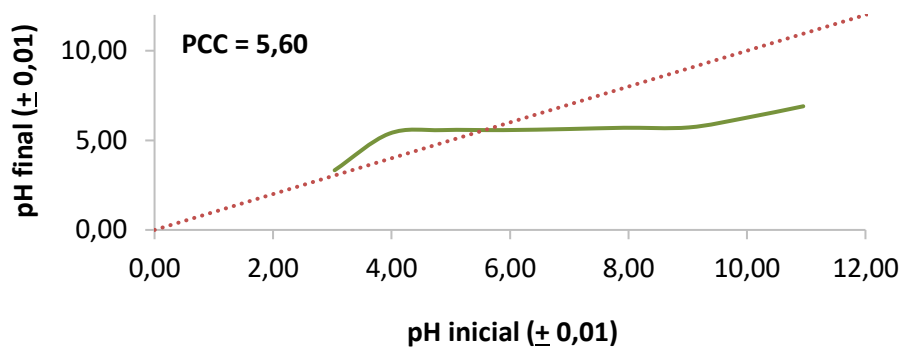
El PCC del hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio es superior al de los demás hidrocarbones, por tanto, el tratamiento alcalino genera cambios en el hidrocarbón respecto al material original.



a



b



c

Figura 4.6. PCC de hidrocarbones (a) sin modificar (b) modificado con hidróxido de sodio (c) modificado con hierro.

4.6. Validación de la técnica

4.6.1. Ensayo con agua destilada

Los valores obtenidos al medir el área bajo la curva entre los (200 – 750) nm en diferentes tiempos y contactos entre el hidrocarbón sin modificar con el agua destilada utilizando el método de Simpson 3/8 se exponen en el Cuadro 4.3.

Cuadro 4.3. Área bajo la curva en diferentes tiempos y contactos con agua destilada.

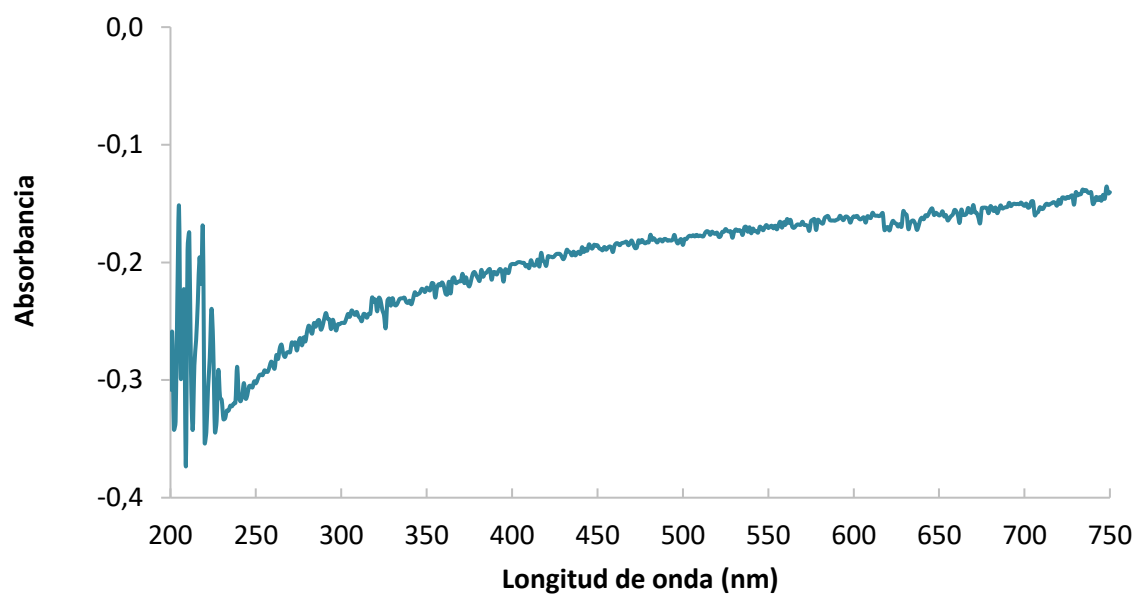
Contacto	Tiempo (min)		
	10	20	30
1	78,0933008	85,3587724	88,3765189
2	36,6344498	37,8377479	39,785934
3	30,5823994	28,5573495	32,7617666

Los valores de área calculados a los 10 minutos disminuyen cada vez que se hace el cambio de agua. La mayor disminución se da entre el primer y segundo contacto, es decir, en el primer cambio de agua.

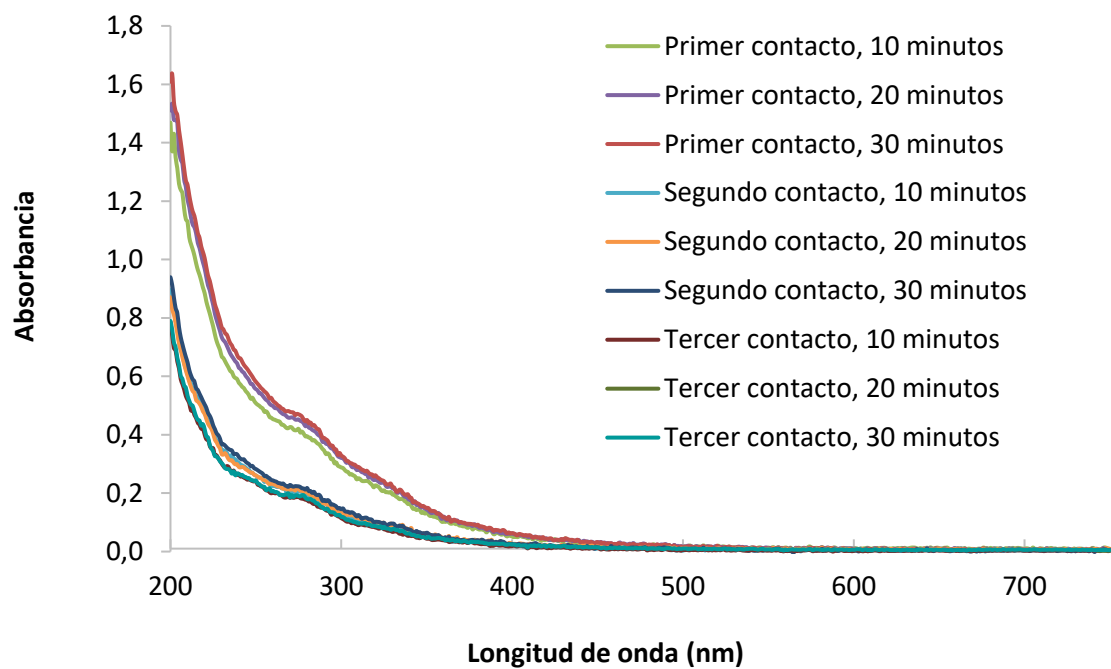
La Figura 4.7.a corresponde al espectro realizado al agua destilada (blanco), donde se ve que tanto para la región visible como ultravioleta los valores de absorbancia son negativos, por lo que no hay interferencia del agua en los resultados que se muestran.

La Figura 4.7.b ejemplifica los barridos realizados en la región ultravioleta y visible del agua destilada en contacto con el hidrocarbón sin modificar. La totalidad de los espectros se muestran en el apéndice I para cada contacto y tiempo medido por separado.

En los barridos realizados se puede ver como la presencia del hidrocarbón sin modificar induce cambios significativos en la forma del espectro. Este genera que exista valores positivos de absorbancia principalmente en la región ultravioleta y que aumenten con el paso del tiempo, tal y como se puede ver en las áreas calculadas que se muestran en el Cuadro 4.3.



a



b

Figura 4.7. Espectro de absorción en la región visible y ultravioleta (a) agua destilada (b) agua destilada en diversos contactos con el hidrocarbón sin modificar a diferentes tiempos.

Lo anterior muestra que al poner en contacto el hidrocarbón con algún líquido, este desprende sustancias que absorben principalmente en la región ultravioleta, dado que el espectro del agua destilada muestra absorbancias negativas en todo el espectro.

Al considerar que este ensayo se inició con una concentración de 1 g/L de hidrocarbón sin modificar y que al cabo del tercer contacto aún se aprecia el efecto de las sustancias desprendidas por el catalizador en la región ultravioleta, es sumamente costoso tratar de eliminar las interferencias por completo.

Respecto a la región visible los espectros muestran que podría no existir interferencia de las sustancias disueltas, en especial entre los 500 nm y 550 nm, rango donde se encuentra la máxima absorbancia del contaminante modelo seleccionado. Por tanto, cabe la posibilidad de utilizar la técnica de espectrofotometría UV-Visible para cuantificar la remoción de los contaminantes que absorben en la región visible.

4.6.2. Ensayo con ácido rojo 1

La Figura 4.8 muestra el espectro de absorción de la muestra de la disolución de colorante tomada en diferentes tiempos. En el apéndice I se presentan los barridos realizados por separado para cada tiempo.

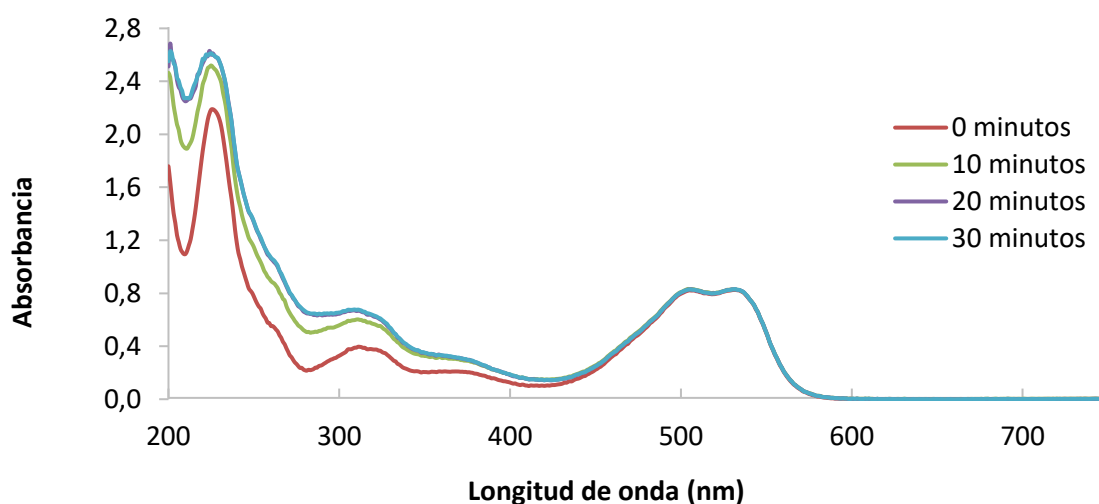


Figura 4.8. Espectro de absorción del ácido rojo 1 (10 mg/L) en contacto con el hidrocarbón sin modificar a diferentes tiempos.

En los espectros se puede observar que en la región visible se tienen dos longitudes de onda de máxima absorción aproximadamente a los 505 nm y 531 nm correspondientes a los tautómeros azo e hidrazona, tal y como se refirió en el marco teórico.

En este ensayo se decidió utilizar las longitudes de onda de la región visible, además de dos diferentes filtros, para ver si se presentaba la misma tendencia de las pruebas realizadas con agua destilada.

Los resultados de la absorbancia medida a las dos longitudes de onda indicadas, expuestos en el Cuadro 4.4, muestran que la tendencia obtenida con el agua destilada no se presenta con la disolución del colorante, puesto que se tienen aumentos y disminuciones en las absorbancias medidas.

Cuadro 4.4. Absorbancia de la disolución de ácido rojo 1 en diferentes tiempos de contacto con el hidrocarbón sin modificar.

Tiempo (min)	Tipo de papel filtro	Absorbancia ($\pm 0,001$)	
		505 nm	531 nm
0	Filtro jeringa	0,824	0,828
10		0,821	0,824
20		0,830	0,832
30		0,832	0,833
0	Filtro Whatman™ grado 5	0,831	0,835
10		0,829	0,831
20		0,832	0,834
30		0,830	0,831

4.6.2.1. Análisis de varianza

Para determinar si existe alguna diferencia entre la absorbancia medida en cada longitud de onda y el tiempo, se efectuó el análisis de varianza de dos factores con una sola muestra para cada filtro con un nivel de confianza del 95 %, cuyos resultados se muestran en los Cuadros 4.5 y 4.6.

Cuadro 4.5. Análisis de varianza para el filtro Whatman™ grado 5.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Valor de P
Tiempo	1,5375E-05	3	5,125E-06	0,07967018
Longitud de onda	1,0125E-05	1	1,0125E-05	0,03738607
Error	2,375E-06	3	7,9167E-07	
Total	2,7875E-05	7		

El análisis de varianza para el filtro Whatman™ grado 5 arrojó un valor de P para el tiempo superior a 0,05; lo que indica que no existe diferencia entre la absorbancia medida a los (0, 10, 20 o 30) min, más si existe diferencia entre los valores reportados a 505 nm y 531 nm.

Cuadro 4.6. Análisis de varianza para el filtro de jeringa.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Valor de P
Tiempo	0,000127	3	4,2333E-05	0,00452713
Longitud de onda	0,0000125	1	0,0000125	0,03046629
Error	2,5E-06	3	8,3333E-07	
Total	0,000142	7		

En el análisis de varianza para el filtro de jeringa se tienen valores de P tanto para el tiempo como para las longitudes de onda estudiadas, inferiores a 0,05; lo que revela que existe diferencia entre la absorbancia medida a los (0, 10, 20 y 30) min y entre las longitudes de onda.

Conforme a lo descrito, para la cuantificación de la remoción del contaminante modelo se debe emplear una sola longitud de onda y el filtro Whatman™ grado 5.

Los resultados obtenidos con ambos tipos de filtro indican que hay diferencia entre las absorbancias medidas a los 505 nm y 531 nm, por lo que en el cálculo de la remoción del

contaminante modelo (ecuación 3.9), la absorbancia inicial y final deben ser medidas a la misma longitud de onda.

Respecto al papel filtro, al no existir diferencia entre las absorbancia medidas en diferentes tiempos para el filtro Whatman™ grado 5, no hay interferencia de las sustancias desprendidas por el hidrocarbón en la cuantificación del contaminante modelo; esto a pesar de que los valores de absorbancia aumenten o disminuyan a como transcurre el tiempo. Paralelamente refleja que no hubo adsorción de este en la superficie del hidrocarbón y que puede existir o no, previo al proceso de ozonización un tiempo de contacto mínimo.

4.6.3. Evidencias de la interferencia del hidrocarbón en el análisis espectrofotométrico

De lo comentado hasta ahora se tiene que al realizar los ensayos empleando agua destilada y una disolución del contaminante modelo, el hidrocarbón desprende sustancias con el paso del tiempo que afectan la cuantificación de compuestos por medio de espectrofotometría UV-Visible que tiene su máxima absorbancia en la región ultravioleta.

Los compuestos que contienen enlaces múltiples (dobles y triples) y electrones no enlazantes pueden absorber radiación ultravioleta o radiación visible. La lignina absorbe en las regiones UV y visible con más fuerza que la celulosa o la hemicelulosa (Machmudah et al., 2015).

Garrote et al. (1999) exponen que los sólidos resultantes de los procesos hidrotérmicos muestran mayor susceptibilidad a la deslignificación con disoluciones alcalinas y disolventes orgánicos. Las palabras “mayor susceptibilidad” implican que la deslignificación se puede dar en presencia de disolventes pero que se favorece con los enunciados.

Debido a la estructura aromática de la lignina, además de los pocos compuestos alifáticos insaturados que la componen, se tienen dos bandas características en el espectro de la lignina en (200 – 230) nm y (260 – 280) nm. Sin embargo, para cuantificar la lignina se recomienda emplear la longitud de onda alrededor de 205 nm, ya que sus productos de degradación tienen máximos de absorbancia alrededor de 280 nm. Por ejemplo, la absorción de UV entre 270 nm y 290 nm es un indicador de grupos aldehído como furfural e hidroximetilfurfural (Jahan y Mun 2007; Machmudah et al., 2015).

En virtud de lo expuesto, los aumentos de absorbancia en la región ultravioleta observados para el ensayo con agua destilada tienen su origen en la deslignificación del hidrocarbón y la presencia de productos de descomposición de los polímeros. Asimismo, este fenómeno ocasiona la pérdida de masa reportada para la modificación de los hidrocarbones.

Por tanto, si se considera que en los procesos hidrotérmicos la temperatura de trabajo define la descomposición total o parcial de los polímeros, que la deslignificación del hidrocarbón se induce al contacto de este con disolventes y que algunos de los compuestos disueltos permanecen en el seno del disolvente aún después de utilizar filtros con capacidad de retener partículas de $0,20\ \mu\text{m}$; la pérdida de masa de los hidrocarbones modificados; así como las dificultades para realizar mediciones de contaminantes que absorben en la región ultravioleta son resultados coherentes con la literatura.

Por otro lado, el fenómeno reportado para la región ultravioleta parece no tener impactos significativos en la región visible. Los resultados reflejan que las sustancias que se desprenden absorben principalmente en la región ultravioleta, por lo que realizar mediciones en la región visible es factible.

Finalmente, el ensayo realizado con el colorante demuestra que para la cuantificación de la remoción del contaminante modelo se debe emplear una sola longitud de onda ($505\ \text{nm}$ o $531\ \text{nm}$) y el filtro Whatman™ grado 5. Esto porque hay diferencia entre las absorbancias medidas a una y otra longitud de onda, por lo que no pueden ser mezcladas en el cálculo de la remoción del contaminante modelo.

Asimismo, el análisis de varianza de las determinaciones de absorbancia realizadas empleando el papel filtro Whatman™ grado 5, indica que no existe diferencia entre las absorbancia medidas en diferentes tiempos, por ende, no hay interferencia de las sustancias desprendidas por el hidrocarbón en la cuantificación del contaminante modelo a lo largo del tiempo; esto a pesar de que los valores de absorbancia aumenten o disminuyan a medida que pasan los minutos.

4.7. Ozonización catalítica heterogénea de aguas sintéticas empleando ácido rojo 1 como contaminante emergente modelo

4.7.1. Adsorción del ácido rojo 1 en la superficie del hidrocarbón

El estudio de la validación de la técnica demostró que para la cuantificación de la remoción del ácido rojo 1 se debe emplear una sola longitud de onda (505 nm o 531 nm) y el filtro Whatman™ grado 5.

Al someter al análisis de varianza las absorbancias medidas en diferentes tiempos empleando el papel filtro Whatman™ grado 5, se obtuvo que no existe diferencia entre las absorbancia medidas en el tiempo 0 minutos hasta los 30 minutos de contacto (ver apartado 4.6.2.1).

Por tanto, al no existir diferencia significativa en las absorbancia medidas con un 95 % de confianza, con ese mismo nivel de confianza se puede indicar que no hubo adsorción del colorante en la superficie del hidrocarbón y por ende puede haber o no, previo al proceso de ozonización un tiempo de contacto mínimo.

Finalmente, a pesar de que durante la ejecución de las actividades asociadas a la validación de la técnica no se realizaron mediciones de pH, un buen acercamiento para explicar la ausencia de adsorción del contaminante modelo en el hidrocarbón es por medio del PCC del hidrocarbón sin modificar (PCC del HCC = 5,50) y el pH de las disoluciones. Se puede suponer que el pH nunca fue mayor a la pka del ácido rojo 1 (10,5), dado que no se empleó ninguna base en la experimentación, por lo que el contaminante modelo siempre se encontraba de forma neutra y por ende, no hubo atracción entre el ácido rojo 1 y el hidrocarbón sin modificar. Cabe destacar, que este resultado solo se pudo analizar una vez finalizada toda la experimentación, ya que la caracterización de los hidrocarbones se realizó de manera simultánea al proceso de ozonización catalítica heterogénea.

4.7.2. Determinación del número de trampas de KI

Del estudio de la determinación del número de trampas de KI (ver apéndice H) se tiene que dos trampas son suficientes para atrapar el ozono que no reaccionó. En la ejecución de los

experimentos se obtuvo que en la segunda trampa el consumo de tiosulfato era despreciable respecto a la primera trampa.

4.7.3. Corridas experimentales

El diseño experimental descrito en la metodología arrojó los porcentajes de remoción del contaminante modelo que se muestran en el Cuadro 4.7. Cabe aclarar que en las corridas a diferentes pH no se utilizó buffers para evitar introducir otros compuestos que puedan inhibir la reacción o consumir ozono en su degradación.

Cuadro 4.7. Porcentaje de remoción del contaminante modelo para cada experimento del diseño experimental.

Experimento	Corrida 1	Corrida 2	Promedio de remoción
1	97,58	98,67	98,12
2	81,13	81,63	81,38
3	97,02	99,03	98,03
4	95,82	99,02	97,42
5	88,97	90,81	89,89
6	98,58	96,88	97,73
7	95,22	91,45	93,33
8	93,10	97,17	95,14
9	93,10	95,78	94,44

El valor máximo y mínimo de remoción del contaminante modelo es de un 98,12 % y 81,38 %, respectivamente. El porcentaje de incremento de degradación entre las corridas de mayor y menor remoción es de un 20,57 %. La media del promedio de remoción obtenido para los nueve experimentos ejecutados es de 93,94 %.

Con los resultados de los porcentajes promedio de remoción a 531 nm se realizó el análisis de medias de medias (ver apéndice J). La Figura 4.9 muestra la gráfica de las respuestas para las medias:

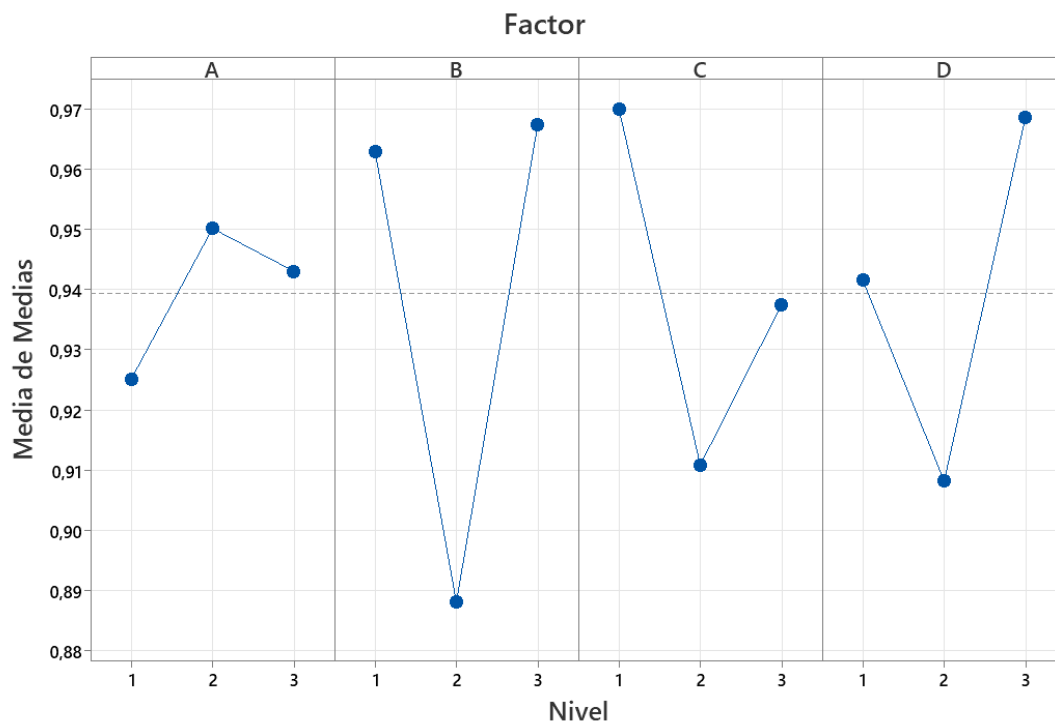


Figura 4.9. Efectos principales para medias, medias de datos, **A** = Tiempo, **B** = Tipo de catalizador, **C** = Concentración del catalizador y **D** = pH del medio.

De la Figura 4.9 se obtiene que las mejores condiciones para la remoción del contaminante modelo son:

- Tiempo: 20 minutos
- Tipo de catalizador: modificado con hierro
- Concentración del catalizador: 0,25 g/L
- pH: 10

4.7.3.1 Anova y determinación de mejores condiciones

Con los datos obtenidos en la remoción del contaminante modelo para las dos corridas por experimento se realizó el análisis de varianza y se determinó la significancia de cada factor, cuyos resultados se muestran en el Cuadro 4.8 y Figura 4.10.

Cuadro 4.8. Análisis de varianza para la remoción del contaminante modelo obtenido mediante ozonización catalítica heterogénea.

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Razón de varianza	Valor de P	Contribución (%)
Tiempo	2	0,00200	0,00100	2,99564	0,10065	3,96162
Tipo de catalizador	2	0,02385	0,01193	35,79788	0,00005	47,34141
Concentración del catalizador	2	0,01053	0,00526	15,80414	0,00114	20,90041
pH del medio	2	0,01101	0,00550	16,51876	0,00097	21,84547
Error	9	0,00300	0,00033			5,95109
Total	17	0,05038				100,0000

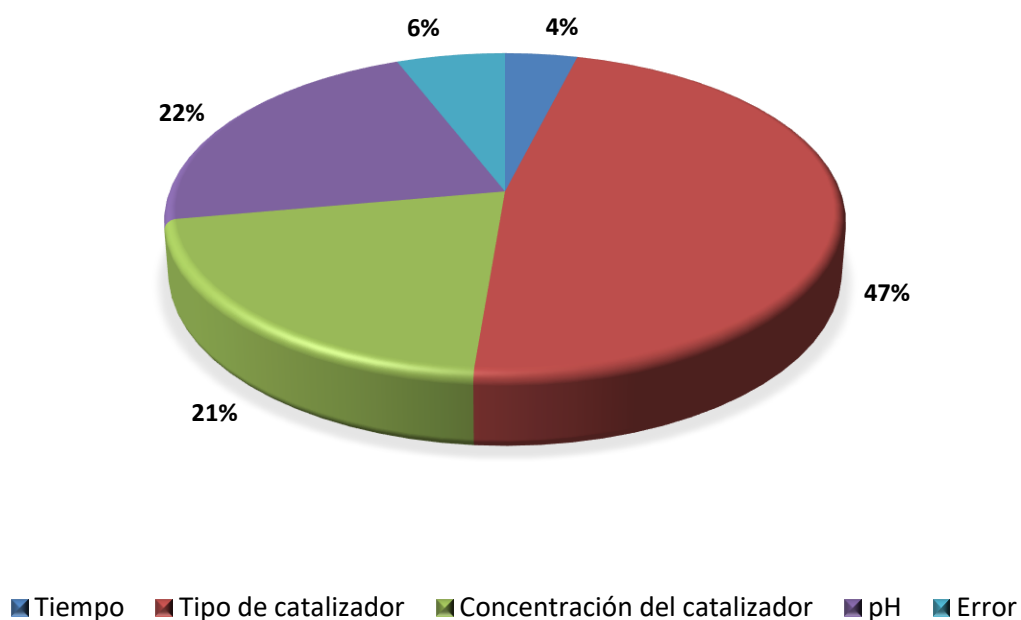


Figura 4.10. Significancia de cada factor evaluado en el diseño Taguchi.

El análisis de varianza indica que el tiempo no es un factor significativo en el estudio. Al tener un valor de P superior al valor de α (0,05) se puede concluir que no existe diferencia significativa entre los valores de remoción obtenidos para los diferentes tiempos.

Dado que no existe diferencia entre la remoción obtenida a los (10, 20 y 30) min, se selecciona el menor tiempo evaluado, 10 minutos, generando así ahorros en tiempo e insumos en las evaluaciones posteriores.

Para los demás factores si se presentan diferencias significativas con un 95 % de confianza y sus significancias en el estudio superan el 20 %; siendo el tipo de catalizador el de mayor impacto.

Con los valores de remoción del contaminante modelo de las dos corridas realizadas para cada uno de los experimentos (Cuadro 4.7) donde se utilizó el hidrocarbón sin modificar y modificado con hierro se realizó un análisis de varianza. Los resultados obtenidos se exponen en el Cuadro 4.9.

Cuadro 4.9. Análisis de varianza del tipo de hidrocarbón para la remoción del contaminante modelo.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Valor de P
Entre hidrocarbones	0,0000585	1	0,0000585	0,76590683
En cada hidrocarbón	0,00624906	10	0,00062491	
Total	0,00630756	11		

Los resultados revelan que no existe diferencia entre el porcentaje de remoción cuando se utiliza el hidrocarbón sin modificar y el modificado con hierro, con un 95 % de confianza. Este resultado se puede asociar a que ambos hidrocarbones presentan PCC prácticamente iguales, por lo que serían materiales muy similares entre sí.

En las corridas realizadas con el hidrocarbón modificado con hierro se midió la concentración de hierro presente en el seno de la disolución para conocer si existía liberación de hierro por parte del

hidrocarbón durante el proceso de ozonización catalítica heterogénea. Los resultados se muestran en el Cuadro 4.10.

Cuadro 4.10. Concentración de hierro (ppm) en el seno de la disolución.

Experimento	Corrida 1	Corrida 2	Promedio
3	0,05	0,09	0,07
6	0,14	0,16	0,15
9	0,38	0,32	0,35

La lixiviación de hierro por parte de catalizadores no es nuevo y genera inconvenientes tales como: agotamiento de los sitios catalíticos a través de la lixiviación de la superficie sólida y una menor actividad catalítica a través del sistema heterogéneo a largo plazo (Soon y Hameed, 2011). Adicionalmente, la liberación de hierro da como resultado la formación de lodos al final del proceso de tratamiento y crea una contaminación secundaria (Rubeena et al., 2018).

En virtud de lo expuesto, es mejor utilizar el hidrocarbón sin modificar dado que este no libera hierro al seno de la disolución y en una eventual aplicación práctica no se tendría que remover los lodos generados por la lixiviación de este metal. Por tanto, se tiene que las mejores condiciones son:

- Tiempo: 10 minutos
- Tipo de catalizador: sin modificar
- Concentración del catalizador: 0,25 g/L
- pH: 10

4.8. Remoción del contaminante modelo empleando las mejores condiciones

Para determinar si las condiciones indicadas generaban mayores porcentajes de remoción se realizaron otros experimentos empleando el catalizador y sin él. El Cuadro 4.11 resume las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos.

Cabe destacar, que para las corridas donde hay ausencia de catalizador se realizaron a todos los pH estudiados y adicionalmente se realizó otro experimento con el catalizador de hierro para definir las mejores condiciones de experimentación con la matriz real.

Cuadro 4.11. Condiciones de cada experimento adicional ejecutado con agua sintética.

Experimento	Tiempo (min)	Tipo de catalizador	Concentración del catalizador (g/L)	pH
10	10	Sin modificar	0,25	10
11	10	Sin catalizador	Sin catalizador	10
12	10	Sin catalizador	Sin catalizador	4
13	10	Sin catalizador	Sin catalizador	7
14	10	Modificado con Hierro	0,25	10

En todos los experimentos la remoción fue del 100 % al término del tiempo de ozonización a excepción del experimento con el hidrocarbón modificado con hierro donde se tiene un valor promedio de remoción de 99,51 %. Los datos completos se muestran en el apéndice J.

Los resultados indican que efectivamente se obtienen valores superiores de remoción bajo las mejores condiciones seleccionadas. Se obtuvo un incremento de 6,45 % en la remoción del contaminante modelo respecto al promedio del diseño experimental y de 1,91 % sobre el máximo reportado. Sin embargo, la presencia del hidrocarbón no produce mejores resultados que los obtenidos en el proceso de ozonización convencional.

El hecho de que el hidrocarbón no genere mejores resultados en la remoción del contaminante se puede explicar por la relación entre el valor de PCC del hidrocarbón sin modificar (PCC del HCC = 5,50) y el pH de trabajo. En las corridas 10 y 11, dado el valor de pH de trabajo, el hidrocarbón se encuentra cargado negativamente. Asimismo, a un pH igual a 10, el contaminante modelo se encuentra en su forma neutra (pka del ácido rojo 1 es 10,5). Por tanto, no hay atracción entre el contaminante modelo y el hidrocarbón.

Cabe destacar que, la falta de interacción entre el hidrocarbón y el contaminante modelo no interfiere en la descomposición de este, como lo demuestran los resultados expuestos.

Como se comentó en el marco teórico, el ozono puede reaccionar de manera directa o indirecta (formación de radicales) con la materia orgánica (Beltrán, 2003; Gottschalk et al., 2010). Trabajar a pH 10 indica que la concentración de iones hidroxilo (OH^-) en el medio de reacción es mayor. Este compuesto inicia la descomposición del ozono hasta formar radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), una especie no selectiva, que reacciona con el grupo azo ($-\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}-$) del colorante (Thomas et al., 2014; Sarayu et al., 2007) ocasionando que, al paso de los diez minutos de ozonización, no se observe absorción en la visible región, de ahí que se reporten remociones del 100 %.

La remoción del ácido rojo 1 es en realidad una decoloración debido a la ruptura del grupo azo que es el grupo cromóforo de la molécula del colorante (Thomas et al., 2014). Por lo general, la ozonización rara vez produce mineralización completa a CO_2 y H_2O , pero conduce a productos de oxidación parcial tales como ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas. En el caso del rojo 2G también se produce anilina (ver apartado 2.1.1). Por lo que la ausencia de absorción en la región visible de los espectros UV-Vis de las muestras de agua sintética sometidas a ozonización indica la transformación completa del colorante en intermedios orgánicos que tienen electrones π (Sarayu et al., 2007; Bruice, 2008).

A fin de verificar lo mencionado en el párrafo anterior, a cada una de las corridas de los experimentos 10 y 11 se les realizó un barrido en todo el espectro visible y ultravioleta para calcular el área bajo la curva y determinar si existe alguna diferencia en las especies químicas presentes entre los 190 nm y 750 nm. El Cuadro 4.12 muestra el resumen de las áreas utilizando el método de Simpson 3/8.

Los datos obtenidos reflejan un incremento en el área bajo la curva al finalizar el tiempo de ozonización y que los mayores aumentos se obtienen cuando no se utiliza el hidrocarbón.

Una posible explicación para el incremento del área es que durante el proceso de ozonización el colorante, las sustancias desprendidas por el hidrocarbón o bien el mismo hidrocarbón forman intermediarios que contienen electrones π (anilina, ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas) que no son mineralizados, ocasionando que existan una mayor cantidad de especies químicas en el seno de la disolución con electrones π , aumentando así el área bajo la curva.

Cuadro 4.12. Diferencia de áreas bajo la curva para cada experimento empleando las mejores condiciones con agua sintética.

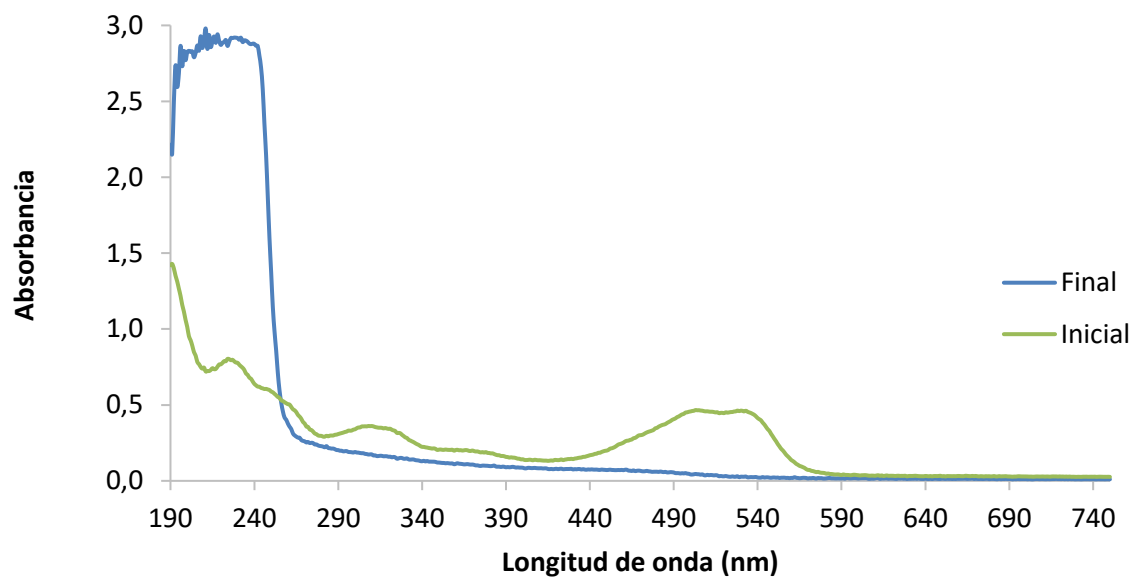
Experimento	Área	Diferencia de áreas (%)	Diferencia promedio (%)
10.1 (inicial)	158,010054	27,86	+ 32,13
10.1 (final)	202,024377		
10.2 (inicial)	137,351826	36,40	
10.2 (final)	187,345651		
11.1 (inicial)	81,2398577	103,98	+ 83,61
11.1 (final)	165,712494		
11.2 (inicial)	104,662136	63,25	
11.2 (final)	170,859292		

El hecho de que en el experimento 11 el pH se mantiene prácticamente invariable (ver apéndice M) sugiere que el ozono ataca al colorante, ocasionando la ruptura del grupo azo y formando intermediarios más pequeños con electrones π (anilina), pero que no son especies químicas capaces de modificar el pH del medio; dado que este mismo comportamiento se presentó en los ensayos realizados sin el hidrocarbón a un pH de 4 y 7. Por lo que la hipótesis es que el colorante no origina intermediarios capaces de modificar el pH de medio, pero si una la cantidad grande de sustancias químicas con electrones π que se disuelven en agua.

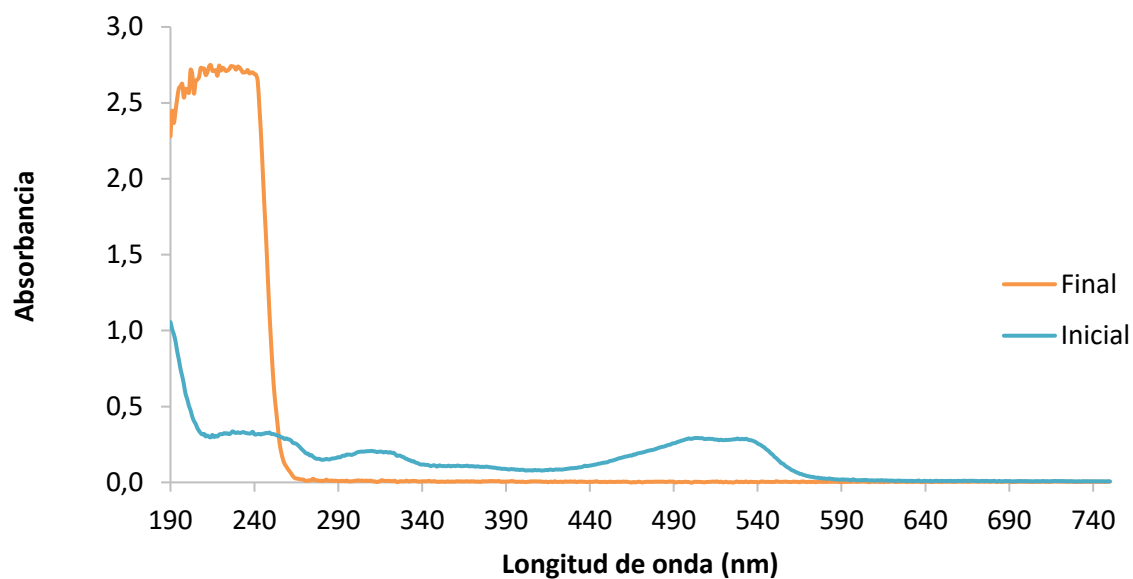
En el caso del experimento 10 donde los productos de degradación formados si bajan el pH, puede deberse a que las sustancias desprendidas por el hidrocarbón o bien el hidrocarbón en sí, forman intermediarios con electrones π tales como: aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos y que el ozono se ocupa mayoritariamente en degradar estas sustancias que, al colorante, de ahí que el aumento en el área bajo la curva sea mucho menos respecto al experimento donde no se utiliza hidrocarbón.

En los espectros de las corridas 10.1 y 11.1 mostrados en la Figura 4.11 se puede observar que al término del tiempo de ozonización los intermediarios formados, tanto con la presencia como con la ausencia del hidrocarbón, absorben principalmente en la región ultravioleta. Las longitudes de

onda de máxima absorción conforme a la transición de algunos posibles intermediarios se enuncian en el Cuadro 4.13.



a



b

Figura 4.11. Espectros de absorción inicial y final (a) corrida 10.1 (b) corrida 11.1.

Cuadro 4.13. Longitud de onda de máxima absorción para diferentes compuestos.

Compuesto químico	Transición	Longitud de onda (nm)
Cetona ⁺	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
	$n \rightarrow \pi^*$	280
Aldehído ⁺	$\pi \rightarrow \pi^*$	190
	$n \rightarrow \pi^*$	290
Ácido carboxílico ⁺	$n \rightarrow \pi^*$	205
Anilina	$\pi \rightarrow \pi^*$	230
	$\pi \rightarrow \pi^*$	280

⁺ Cromóforo aislado

Fuente: Universidad de Granada, 2002; Zhang et al., 2015.

4.9. Ozonización catalítica heterogénea de una matriz de agua residuales

El Cuadro 4.14 muestra las condiciones bajo las cuales se realizó la experimentación con la matriz de aguas residuales:

Cuadro 4.14. Condiciones de cada corrida ejecutada con aguas residuales.

Experimento	Tiempo (min)	Tipo de catalizador	Concentración del catalizador (g/L)	pH
15	10	Sin modificar	0,25	10
16	10	Sin catalizador	Sin catalizador	10

Para determinar la remoción del contaminante modelo en la matriz de aguas residuales se realizó el mismo procedimiento descrito para aguas sintéticas. Cabe destacar, que el blanco utilizado corresponde a una pequeña cantidad de la matriz de aguas residuales, cuyo pH fue ajustado a 10.

Las remociones obtenidas para el contaminante modelo (apéndice K) tanto para las corridas con el hidrocarbón y sin él, son de un 98 %. Era de esperar que la degradación del compuesto modelo en aguas residuales sea menor que la obtenida en aguas sintéticas, dada la presencia de otras

sustancias susceptibles a la oxidación mediante el ozono, o bien, por compuestos que actúan como inhibidores del proceso.

Según Gottschalk et al. (2010), en las reacciones donde se utiliza el ozono como oxidante de materia orgánica se puede reducir la absorbancia a 254 nm entre (20 – 50) % del valor inicial. En este caso se logró disminuir la absorbancia a 254 nm entre un (46 – 58) % tanto para las corridas con hidrocarbón como las ejecutadas sin el catalizador (apéndice K).

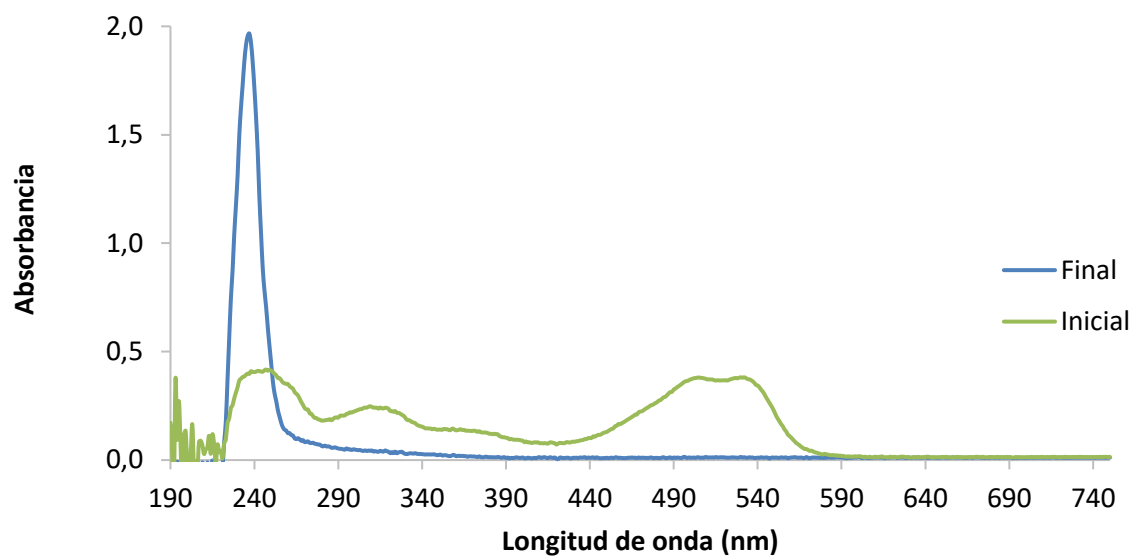
Por otro lado, los datos mostrados en el Cuadro 4.15 y en la Figura 4.12 (espectros de las corridas 15.1 y 16.1) reflejan que hay una disminución en el área bajo la curva al cabo de los diez minutos de ozonización y que no hay diferencia cuando se utiliza el hidrocarbón.

Cuadro 4.15. Diferencia de áreas bajo la curva para cada experimento con aguas residuales.

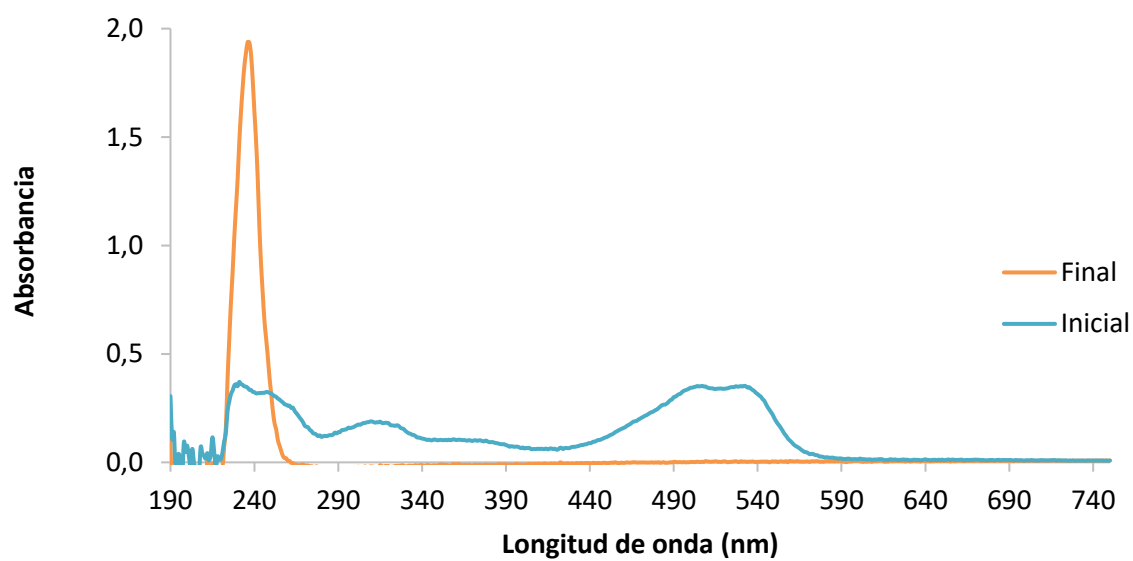
Experimento	Área	Diferencia de áreas (%)	Diferencia promedio (%)
15.1 (inicial)	81,5845427		
15.1 (final)	41,1183894	- 49,60	
15.2 (inicial)	78,3127682		- 49,48
15.2 (final)	39,6517958	- 49,37	
16.1 (inicial)	67,7564854		
16.1 (final)	31,3758439	- 53,69	
16.2 (inicial)	67,8547974		- 49,27
16.2 (final)	37,4182121	- 44,86	

En el caso de la matriz de aguas residuales, la disminución en el área bajo la curva podría atribuirse a la menor presencia de especies químicas con electrones π en el seno de la disolución. Esto insinúa que el efecto del colorante o el hidrocarbón presentando en la matriz de aguas sintéticas no es importante cuando se trata de aguas residuales.

La relación $DBO_{5,20}/DQO$ calculada empleando los reportes operaciones de los meses de febrero a agosto de 2021 (apéndice K) da como resultado un valor de 0,64 indicativo de que las aguas residuales utilizadas en la fase experimental son biodegradables.



a



b

Figura 4.12. Espectros de absorción inicial y final (a) corrida 15.1 (b) corrida 16.1.

Lo anterior sugiere que el ozono es consumido principalmente por los componentes de las aguas residuales más que por el colorante o las sustancias dependidas por el hidrocarbón, de ahí que el

área bajo la curva disminuya casi un 50 % sin importar si está presente el hidrocarbón o no y que la descoloración del colorante sea del 98 % y no del 100 % como se alcanzó para aguas sintéticas.

Al observar los resultados del análisis de carbono orgánico total (COT), mostrados en el Cuadro 4.16, se evidencia que la disminución del área bajo la curva se debe a una menor presencia de compuestos con electrones π al finalizar el proceso de ozonización sin importar la presencia o ausencia del hidrocarbón, pero que existe una mineralización de las especies químicas cuando no hay catalizador.

Cuadro 4.16. Carbono orgánico total de diferentes muestras de aguas residuales enriquecidas con ácido rojo 1.

Muestra	COT (mg/L)	COT promedio (mg/L)	Diferencia (%)
Inicial para el experimento 15	17,49	17,49	
Final del experimento 15.1	19,08	19,19	+ 9,72
Final del experimento 15.2	19,30		
Inicial para el experimento 16	12,93	12,93	
Final del experimento 16.1	11,72	12,11	- 6,38
Final del experimento 16.2	12,49		

Las pruebas de COT indican que la reacción sin catalizador induce cambios moleculares en los componentes de la matriz de aguas residuales y la mineralización de algunas especies. Para las reacciones con el hidrocarbón, los resultados reflejan que la liberación de sustancias por parte del hidrocarbón aumenta la concentración del COT de la disolución en un 9,72 %. En el apartado referente a la validación de la técnica se puede observar que a medida que transcurría el tiempo el hidrocarbón continuaba desprendiendo sustancias.

Finalmente, la diferencia en los resultados mostrados al calcular el área bajo la curva o la absorbancia a una longitud de onda específica respecto a la determinación del COT, se debe a que en las dos primeras se considera los compuestos que absorben a una longitud de onda o en todo el rango comprendido entre los (190 – 750) nm dejando por fuera las sustancias químicas que

absorben a longitudes de onda inferiores a los 190 nm o que carezcan de electrones π ; compuestos si cuantificados mediante determinaciones de COT. De ahí que para la determinación del área bajo la curva o de la absorbancia a los 254 nm se tenga una disminución de las especies presentes con o sin el hidrocarbón; mientras que para las pruebas de COT se evidencia la influencia de las sustancias lixiviada por el hidrocarbón en los resultados.

Entonces es importante considerar que, dependiendo de la aplicación, utilizar la absorbancia a una longitud de onda o el área bajo la curva podría inducir a afirmar que hubo una reducción o eliminación de los contaminantes presentes, cuando en realidad hubo una transformación de las especies químicas, como se dio en los experimentos donde se empleó el hidrocarbón.

4.10. Velocidad de reacción en experimentos con agua sintética y aguas residuales

La determinación de la velocidad de reacción permite evaluar la degradación de los compuestos objetivo y comparar métodos de tratamiento. Muchos de los métodos de tratamiento hacen uso de sustancias químicas que son poco selectivos pero sí altamente reactivos, los cuales logran transformar los contaminantes en otros compuestos más simples o inoocuos, aunque la formación de los subproductos peligrosos no pueden excluirse a priori (Capodaglio, 2020).

El Cuadro 4.17 resume los valores para las constantes de velocidad obtenidos, cuyos datos experimentales se muestran en el apéndice L. Cabe aclarar que, la pendiente obtenida para las rectas de mejor ajuste empleando la ley de segundo orden corresponden a la constante de velocidad dividida entre la absortividad molar y la trayectoria de la celda (ver apéndice L)

Cuadro 4.17. Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con agua sintética y aguas residuales, con y sin hidrocarbón.

Reacción	Primer orden		Segundo orden	
	k (min^{-1})	R^2	K' (min^{-1})	R^2
Agua sintética con hidrocarbón	0,4534	0,9860	3,5263	0,8732
Agua sintética sin hidrocarbón	1,1149	0,9246	36,0826	0,6712
Aguas residuales con hidrocarbón	0,5360	0,9618	7,0738	0,7268
Aguas residuales sin hidrocarbón	0,7766	0,9359	9,5609	0,7422

El coeficiente de determinación es una medida que indica que tanto la ecuación de regresión estimada se ajusta a los datos. Tanto para las reacciones con hidrocarbón y sin hidrocarbón de las diferentes matrices, los datos se ajustan mejor al modelo cinético de primer orden, por tanto, la rapidez es proporcional a la concentración de un reactivo y siempre fue mayor cuando no se utilizó el hidrocarbón para ambos tipos de aguas.

Al realizar las pruebas estadísticas de Anderson-Darling y Durbin-Watson (apéndice L) se obtiene que los residuos se distribuyen normalmente y que para las reacciones de primer orden no hay autocorrelación entre la variable dependiente e independiente o bien no se tiene la certeza de que exista, lo que confirma que los resultados obtenidos son confiables.

4.11. Variaciones de pH en experimentos con agua sintética y aguas residuales

Los valores de pH obtenidos antes de poner el agua sintética y aguas residuales se pueden ver en el apéndice M. Respecto a las corridas del diseño experimental, donde el agua sintética estaba en contacto con el hidrocarbón se tiene que cuando se trabaja a pH 4 este se mantiene durante el tiempo de ozonización, mientras que cuando se ajustó el pH inicial a 10 al término del proceso de ozonización esté siempre bajo a valores alrededor de 7. Cuando se trabajó a pH de 7 en algunas ocasiones se mantuvo o bajaba a valores alrededor de 5.

Normalmente, la ozonización da como resultado la formación de subproductos orgánicos, ya que raramente ocurre la mineralización. Los tipos de subproductos formados dependen de la materia orgánica presente en el medio, pero generalmente estos son ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas (Gottschalk et al., 2010; Ikehata y Li, 2018). Dado que estos compuestos orgánicos tienden a bajar el pH del medio, esto justifica que para los experimentos del diseño experimental el pH final fue de 7 o menor.

En las corridas con agua sintética donde no se utilizó el catalizador, el pH solo varió en el experimento 13, donde el pH inicial era 7 y al final bajó a un valor alrededor de 5. La razón es que ante la ausencia del hidrocarbón, no se tienen cantidades significativas de subproductos orgánicos que generen variaciones de pH.

Para los ensayos con la matriz de aguas residuales, el pH no varió durante el proceso de ozonización. Esto se debe a que posiblemente algunas de las sustancias presentes en la matriz de aguas residuales funcionaban de buffer, manteniendo el pH constante a pesar de la generación de subproductos orgánicos que pueden hacer que el valor descendiera.

4.12. Dosis efectiva de ozono en experimentos con agua sintética y aguas residuales

Los resultados obtenidos indican que para el agua sintética se tiene que un 96,71 % del ozono generado se consumió al utilizar el hidrocarbón y cuando no se utilizó el consumo descendió a un 86,66 %. Mientras que para las aguas residuales el consumo fue de un 92,11 % con hidrocarbón y de 82,41 % sin este (ver apéndice N). Es decir, los valores de mayor consumo se asocian a los experimentos realizados con el hidrocarbón, tanto para agua sintética como para aguas residuales y que independientemente de si se utiliza o no el hidrocarbón, el consumo de ozono para las aguas residuales es menor.

Que exista mayor consumo de ozono cuando se encuentra el hidrocarbón indica que hay una mayor cantidad de especies químicas en el seno de la disolución capaces de reaccionar con el ozono disuelto. La presencia de otros compuestos adicionales cuando se utiliza el hidrocarbón se explica por las sustancias lixiviadas por este.

La diferencia entre el consumo de ozono en agua sintética y aguas residuales se debe a que en las aguas residuales al haber otras sustancias disueltas dificultan la solubilidad del gas en la matriz y, por ende, se tendrá una mayor cantidad de ozono en la corriente gaseosa, es decir, una dosis efectiva menor.

Bajo la premisa de que hay más ozono en la corriente gaseosa cuando no se utiliza el hidrocarbón, se tiende a pensar que, al prescindir de este, se podría disminuir el flujo de ozono al sistema de reacción y generar ahorros en este insumo. Sin embargo, a pesar de que en ambos tipos de agua la degradación del contaminante modelo es similar, la degradación de otras sustancias no lo es. Por lo que el ajuste de la dosis de ozono es una actividad que se realiza *in situ* en los sistemas de tratamiento, ya que depende de los procesos que se puedan dar a lo largo del día y de las características de las aguas residuales, considerando además la calidad de vertido requerida y la

solubilidad del gas en la matriz. Por lo que nunca se debe considerar únicamente la cantidad de ozono que no reacciona.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La caracterización de los componentes estructurales de la broza de café utilizada en este trabajo indica que está solo posee una mayor cantidad de hemicelulosa respecto a la broza de café generada en otros beneficios del país.

El rendimiento de hidrocarbón generado a partir de broza de café fue de un 47 %. Dado que, en el proceso de carbonización hidrotérmica se obtienen productos en estado sólido, líquido y gaseoso; era de esperar que el rendimiento del sólido disminuyera. Cabe destacar que, el valor reportado corresponde al valor promedio obtenido posterior a los lavados para la extracción del biocrudo.

El hidrocarbón producido es un sólido fácilmente pulverizable, cuyo polvo resultante se compone de partículas entre los (300 – 375) μm y de otras más finas que pueden atravesar las mascarillas quirúrgicas de una capa.

De las curvas TGA y DTG del hidrocarbón se tienen tres fases principales de descomposición. La emisión de gases y la pérdida de humedad y extraíbles, se dan en la primera fase, por debajo de los 200 °C. La descomposición de los polímeros se da entre los 200 °C y 600 °C, correspondiente a la fase II y en la fase III, temperaturas por encima de los 600 °C, se tiene una menor pérdida de masa, lo que se atribuye solamente a la descomposición de la lignina. Lo que refleja que el hidrocarbón, no sufre cambios considerables a temperaturas por debajo de los 100 °C, es decir, que puede ser utilizado en diversos procesos que no implique temperaturas superiores al valor indicado.

Las reacciones que se dan en los procesos de carbonización hidrotérmica ocasionan que las relaciones de H/C y O/C y el contenido de azufre del hidrocarbón generado a partir de la broza de café y los modificados con hidróxido de sodio e hierro, sean menores respecto a la broza de café que les dio origen, lo que implica una pérdida de oxígeno, hidrógeno y azufre por parte del sólido

durante el proceso de carbonización hidrotérmica. El contenido de nitrógeno de los hidrocarbones y la broza de café prácticamente no sufrió variaciones significativas.

Los espectros infrarrojos de los hidrocarbones indican que las modificaciones realizadas no generan cambios significativos en el material, ya que todos tienen presentes bandas asociadas a los grupos funcionales hidroxilo ($-OH$), carbonilo ($C=O$) y carboxilo ($HOC=O$).

Al revisar los resultados de los espectros IR y el análisis elemental no se observan grandes diferencias entre la composición de los hidrocarbones, ya que las relaciones H/C y O/C, así como las bandas por encima de los 1500 cm^{-1} son muy similares; pero al cotejarlos con los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos x se evidencian las variaciones entre un material y otro. La composición elemental dada por la fluorescencia de rayos x muestra que en algunos casos se tiene ausencia de algún elemento para uno o dos hidrocarbones y en otros casos, para un mismo elemento, los valores son muy diferentes entre sí.

El punto de carga cero para el hidrocárbón modificado con hierro y sin modificar son muy similares, lo que indica que la modificación con hierro no induce cambios significativos en el material desde el punto de vista de equilibrio de cargas.

El sólido resultante del proceso de carbonización hidrotérmica llevado a cabo a una temperatura de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas desprende sustancias que se disuelven y permanecen en el seno del disolvente aún después de utilizar filtros con capacidad de retener partículas de $0,20\text{ }\mu\text{m}$, las cuales absorben principalmente en la región ultravioleta.

De los análisis de varianza realizados para el filtro WhatmanTM grado 5 y el filtro de jeringa en el estudio de la validación de la técnica se tiene con un 95 % de confianza que las absorbancias medidas a 505 nm y 531 nm son diferentes, a pesar de que los valores sean muy similares entre sí. Sin embargo, dependiendo del filtro utilizado puede o no mostrar diferencias significativa entre las absorbancias medidas a una sola longitud de onda. Para el filtro de jeringa existe diferencia significativa con un 95 % de confianza entre las absorbancias medidas a una sola longitud de onda, ya sea a 505 nm o a 531 nm, mientras que para el filtro WhatmanTM grado 5 no la hay.

Al no existir diferencia significativa en las absorbancia medidas para una sola longitud de onda empleando el filtro Whatman™ grado 5 después de 30 minutos, ni tampoco atracción electrostática entre el ácido rojo 1 y el hidrocarbón sin modificar, se concluye que no hubo adsorción del colorante en la superficie del hidrocarbón.

El análisis de varianza de los porcentajes de remoción obtenidos posterior al desarrollo del diseño experimental refleja que el tiempo de ozonización no es factor significativo en el estudio. Sin embargo, el tipo de catalizador, concentración de este y el pH del medio, si lo son, siendo el tipo de catalizador el de mayor impacto.

Los porcentajes de remoción obtenidos durante la ejecución del diseño experimental con el hidrocarbón sin modificar y el modificado con hierro no presentan diferencias significativas con un 95 % de confianza, dado que ambos materiales presentan un PCC muy similar.

La remoción de los contaminantes presentes en la matriz de agua sintética y aguas residuales obedecen a un mecanismo de reacción indirecto y a su vez no selectivo.

Empleando las mejores condiciones se obtienen remociones del 100 % y 98 % para aguas sintéticas y residuales, respectivamente. Considerando las condiciones de producción y tratamientos recibidos por los hidrocarburos, así como los resultados experimentales, los hidrocarburos generados no mejoran los resultados obtenidos en los procesos de ozonización convencional. No obstante, este resultado no cierra la puerta a seguir esta línea investigativa, puesto que siempre cabe la posibilidad de que empleando otras condiciones operativas en el reactor y tratamientos posteriores (sustancias químicas para su modificación y temperatura) estos funcionen como catalizadores; e inclusive se obtengan las condiciones bajo las cuales los beneficios económicos superen los costos asociados a la producción y se utilicen sustancias químicas que brinden altos rendimientos en el lavado (extracción del biocrudo) de menor peligrosidad asociada.

El área bajo la curva final para los procesos de ozonización con aguas sintéticas aumenta independientemente si se utiliza o no el hidrocarbón; mientras que las aguas residuales disminuyen. Esto se debe a que los compuestos con electrones π presentes al término del tiempo

de ozonización son mayores para la matriz de agua sintética y menores para la matriz de aguas residuales, respecto a los presentes inicialmente.

Del estudio de la velocidad de reacción se obtuvo que los experimentos ejecutados con hidrocarbón y sin hidrocarbón en las ambas matrices, se ajustan mejor al modelo cinético de primer orden, por tanto, la rapidez es proporcional a la concentración de un reactivo y siempre fue mayor cuando no se utilizó el hidrocarbón para ambos tipos de aguas.

La formación de intermediarios o subproductos orgánicos en los procesos de ozonización para aguas sintéticas implica que al término de la reacción el pH del medio no supere el valor de 7. Para la matriz de aguas residuales el pH se mantuvo en 10, posiblemente por la presencia de sustancias que actúan como disoluciones amortiguadoras.

5.2. Recomendaciones

Efectuar un estudio donde el objetivo principal sea comparar el rendimiento en la generación del hidrocarbón empleando la misma biomasa seca y húmeda. Inclusive se podría realizar la experimentación evaluando diferentes biomásas en las mismas condiciones descritas, a fin de determinar si tienen el mismo comportamiento o dependiendo de la biomasa este cambia. Esto permitiría avanzar en la definición de las condiciones operativas bajo las cuales debería trabajarse en una posible producción a gran escala.

En este trabajo se evidenció que la lixiviación de compuestos por parte del hidrocarbón es importante. Se recomienda estudiar las mejores condiciones de generación y tratamiento del hidrocarbón bajo las cuales el desprendimiento de sustancias sea insignificante y permita su uso como catalizador o bien como adsorbente.

Dado que para utilizar el hidrocarbón como catalizador o adsorbente se debe realizar una extracción del biocrudo por medio de una sustancia química peligrosa como lo es el diclorometano, se recomienda evaluar la factibilidad del uso de los hidrocarbones como fuente de energía para calderas u otros equipos, ya que se elimina por completo la necesidad de utilizar un solvente orgánico.

REFERENCIAS

- Afolabi, O., Sohail, M. y Cheng Y. (2020). Optimization and Characterization of Hydrochar Production from Spent Coffee Grounds by Hydrothermal Carbonization. *Renewable Energy*, 147, 1380–1391. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.098>.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (26 de octubre de 2011). *ToxFAQs™ for Aniline*. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=449&toxid=79>.
- Amaringo, F. y Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4 (2), 27–36. <https://doi.org/10.22490/21456453.982>.
- Ambaye, T., Vaccarl, M., van Hullebusch, E., Amrane, A. y Rtimi, S. (2020). Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>.
- Ameta, S. (2018). Introduction en S. Ameta y R. Ameta (Ed.), *ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WASTEWATER TREATMENT: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 1–12). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00384-4>.
- Arellano, O., Flores, M., Guerra, J., Hidalgo, A., Rojas, D. y Strubinger, A. (2016). Hydrothermal Carbonization of Corncob and Characterization of the Obtained Hydrochar. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 235–240.
- Arguedas, P. (2014). Definición del proceso de elaboración de una bebida fermentada a partir de pulpa del café (broza). *Revista Tecnología En Marcha*, 38–49. <https://doi.org/10.18845/tm.v0i0.1654>.
- Arguello, M., Ramírez, E., Mendoza, J., Monroy, M., Vázquez, M., Lezama, C., Godínez, E., Silva, F. y Tintos, A. (2020). Determination of the Bioaccumulative Potential Risk of Emerging Contaminants in Fish Muscle as an Environmental Quality Indicator in Coastal Lagoons of the Central Mexican Pacific. *Water*, 12, 2721. <https://doi.org/10.3390/w12102721>.

- Atkins, P. y de Paula, J. (2008). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- Azzaz, A., Khiari, B., Jellali, S., Ghimbeu, C. y Jeguirim M. (2020). Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109882. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>.
- Balaguer, Víctor. (2019). *Evaluación del proceso de carbonización y las características del biochar de 16 especies creciendo en plantaciones de rápido crecimiento en Costa Rica*. [Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Costa Rica]. <https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/10833?show=full>.
- Basso, D., Weiss, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M. y Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: a byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource technology*, 182, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.118>.
- Blanco, P. (21 de junio de 2018). *El biocarbón o biochar: una alternativa novedosa al tratamiento de los desechos de la piña*. Universidad de Costa Rica. <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2018/06/21/el-biocarbon-o-biochar-una-alternativa-novedosa-al-tratamiento-de-los-desechos-de-la-pina.html>.
- Beltrán, F. (2003). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Lewis Publishers.
- Breulmann, M., Schulz, E., van Afferden, M., Müller R. y Fühner, C. (2018) Hydrochars derived from sewage sludge: effects of pre-treatment with water on char properties, phytotoxicity and chemical structure. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64 (6), 860–872. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1396318>.
- Bruice, P. (2008). *Química Orgánica*. PEARSON EDUCACIÓN.
- Capodaglio, A. (2020). Critical Perspective on Advanced Treatment Processes for Water and Wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied Sciences*, 10 (13), 1–28. <https://doi.org/10.3390/app10134549>.

- Çatlıoğlu, F., Akay, S., Gözmen, B., Turunc, E., Anastopoulos, I., Kayan, B. y Kalderis, D. (2020). Fe-modified hydrochar from orange peel as adsorbent of food colorant Brilliant Black: process optimization and kinetic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 1975–1990. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02593-z>.
- Cervera, A., Lara, L., Fernández, A., Rufián, J. y Delgado, G. (2021). Washed hydrochar from spent coffee grounds: A second generation of coffee residues. Evaluation as organic amendment. *Waste Management*, 120, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.041>.
- Chávez, A., Rey, A., Beltrán, F. y Álvarez, P. (2016). Solar photo-ozonation: a novel treatment method for the degradation of water pollutants. *J. Hazard. Mater.*, 317, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.050>.
- Chávez, M. (2017). *Procesos catalíticos sostenibles para la transformación de derivados de biomasa en productos químicos*. [Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia]. <https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/90528/Ch%C3%A1vez%20Procesos%20Catal%C3%ADticos%20Sostenibles%20para%20la%20Transformaci%C3%B3n%20de%20Derivados%20de%20Biomasa%20en%20Produ....pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- Chen, C., Yan, X., Yoza, B., Zhou, T., Li, Y., Zhan, Y., Wang, Q. y Li, Q. (2018). Efficiencies and mechanisms of ZSM5 zeolites loaded with cerium, iron, or manganese oxides for catalytic ozonation of nitrobenzene in water. *Sci. Total Environ.*, 612, 1424–1432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.019>.
- Chen, C., Yan, X., Xu, Y., Yoza, B., Wang, X., Kou, Y., Ye, H., Wang, Q. y Li, Q. (2019). Activated petroleum waste sludge biochar for efficient catalytic ozonation of refinery wastewater. *Sci. Total Environ.*, 651, 2631–2640. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.131>.
- Constitución Política de la República de Costa Rica, publicada en semestre 2, tomo 2 del año 1949, Costa Rica.

- Contraloría General de la República [CGR]. (2013). *Informe N° DFOE-AE-IF-01-2013. Informe acerca de la eficacia del Estado para garantizar la calidad del agua en sus diferentes usos*. https://cgrfiles.cgr.go.cr/publico/jaguar/sad_docs/2013/DFOE-AE-IF-01-2013.pdf.
- Cortes, W. (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *Ciencia y Tecnología Aeronáutica*, 16, 41–46.
- Coto, O. (2014). *Valoración de Reducciones de Emisiones en Cadenas de Conversión Energética de RAOs en Costa Rica y en el Sector Café*. <https://www.mag.go.cr/proyectos/proy-residuos-agricolas-org/productos/Producto%205.%20Documento%20VREGI%20Final%20Junio%209.pdf>.
- Crocker, M. y Andrews, R. (2010). The rationale for biofuels en M. Crocker (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (pp. 1–25). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849732260>.
- Cuervo, L., Folch, L. y Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Bio Tecnol.*, 13 (3), 11–25.
- Cukierman, A., Nunell, G. y Bonelli P. (2019). Removal of emerging pollutants from water through adsorption onto carbon-based materials en A. Mishra, H. Anawar y N. Drouiche (Ed.), *EMERGING AND NANOMATERIAL CONTAMINANTS IN WASTEWATER: Advanced Treatment Technologies* (pp. 159–213). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814673-6.00007-3>.
- Dar, A. y Anuradha, N. (2017). Use of orthogonal arrays and design of experiment via Taguchi L9 method in probability of default. *Accounting*, 4, 113–122. <https://doi.org/10.5267/j.ac.2017.11.001>.
- Decreto Ejecutivo 40050-MINAE-MAG “Reglamento de biocombustibles líquidos y sus mezclas”, publicado en El Diario Oficial La Gaceta N° 39, Alcance 41 del 23 de febrero de 2017, Costa Rica.

- Do Minh, T., Song, J., Deb, A., Cha, L., Srivastava, V. y Sillanpää, M. (2020). Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856>.
- Environmental Protection Agency [EPA]. (1 de setiembre de 2020). *Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products*. <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>.
- European Food Safety Authority [EFSA]. (1 de junio de 2021). *Chemical Hazards Database (OpenFoodTox)*. <https://www.efsa.europa.eu/es/data-report/chemical-hazards-database-openfoodtox>.
- Faheem, Du, J., Kim, S., Hassan, M., Irshad, S. y Bao, J. (2020). Application of biochar in advanced oxidation processes: supportive, adsorptive, and catalytic role. *Environmental science and pollution research international*, 27 (30), 37286–37312. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07612-y>.
- Fahoul, Y., Zouheir, M., Tanji, K. y Kherbeche A. (2022). Synthesis of a novel ZnAl₂O₄/CuS nanocomposite and its characterization for photocatalytic degradation of acid red 1 under UV illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, 889, 161708. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161708>.
- Fajardo, D. (2020). *Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica].
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. y Gao, B. (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng.Chem.*, 57, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>.

- Fernández, Y., Sotto, K. y Vargas, L. (2020). Impactos ambientales de la producción del café, y el aprovechamiento sustentable de los residuos generados. *Revista Producción + Limpia*, 15 (1), 93–110. <https://doi.org/10.22507/pml.v15n1a7>.
- Ferrentino, R., Ceccato, R., Marchetti, V., Andreottola, G. y Fiori, L. (2020). Sewage Sludge Hydrochar: An Option for Removal of Methylene Blue from Wastewater. *Appl. Sci.*, 10, 3445. <https://doi.org/10.3390/app10103445>.
- Finlay, M. (2008). Old Efforts at New Uses: A Brief History of Chemurgy and the American Search for Biobased Materials. *Journal of Industrial Ecology*, 7, 33–46. <https://doi.org/10.1162/108819803323059389>.
- Food and Agriculture Organization [FAO]. (2008). *Anteproyecto de código de prácticas para prevenir y reducir la contaminación de ocratoxina en el café*. http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCCF/cccf3/cf03_08s.pdf.
- Gai, C., Zhang, F., Lang, Q., Liu, T., Peng, N. y Liu, Z. (2017). Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. *Appl. Catal. B Environ.*, 204, 566–576. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.005>.
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W. y Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>.
- Garrote, G., Domínguez, H. y Parajó, J. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 191–202. <https://doi.org/10.1007/s001070050039>.
- Gomes, I., Maillard, J., Simões, L. y Simões, M. (2020). Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. *npj Clean Water*, 3, 39. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>.

- Gómez, C. (2018). *Evaluación de la incidencia de la zona geográfica de Costa Rica en la composición fisicoquímica de la broza de café para su potencial uso en sistemas de gasificación de lecho descendente*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica]. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/6538/1/43527.pdf>.
- Gómez, J. (2019). *Modelación del procesamiento agroindustrial del café desde la fruta hasta el café oro*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica]. <https://www.ingbiosistemas.ucr.ac.cr/wp-content/uploads/2019/10/TFG-JoseMariaGomezM.pdf>.
- Gottschalk, C., Libra, J. y Saupe, A. (2010). *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Guan, X., Zhou, J., Ma, N., Chen, X., Gao, J. y Zhang, R. (2015). Studies on modified conditions of biochar and the mechanism for fluoride removal. *Desalination and Water Treatment*, 55, 440–447. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.916230>.
- Housecroft, C. y Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica*. PEARSON EDUCACIÓN.
- Huang, Y., Sun, Y., Xu, Z., Luo, M., Zhu, C. y Li, L. (2017). Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnOx/sewage sludge-derived activated carbon as catalysts. *Sci. Total Environ.*, 575, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.026>.
- Ikehata, K. y Li, Y. (2018). Ozone based processes en S. Ameta y R. Ameta (Ed.), *ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WASTEWATER TREATMENT: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 115–134). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00384-4>.
- Instituto del Café de Costa Rica [ICAFFE]. (2021). *Informe sobre la actividad cafetalera de Costa Rica*. http://www.icafe.cr/wp-content/uploads/informacion_mercado/informes_actividad/actual/Informe%20Actividad%20Cafetalera.pdf.
- International Biochar Initiative. (2018). *List of frequently asked questions*. <https://biochar-international.org/faqs/>.

- International Ozone Association [IOA]. (1996). *Iodometric method for the determination of ozone in a process gas*. <http://www.otsil.net/articles/IODIMETRY-METHOD-OF-OZONE-MEASUREMENT.pdf>.
- Jahan, M. y Mun, S. (2007). Characteristics of dioxane lignins isolated at different ages of Nalita wood (*Trema orientalis*). *J. Wood. Chem. Technol.*, 27 (2), 83–98. <https://doi.org/10.1080/02773810701486865>.
- Jeffries, T. (1994). Biodegradation of lignin and hemicelluloses en C. Ratledge (Ed.), *Biochemistry of microbial degradation* (pp. 233–277). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1687-9>.
- Jones, T. (2012). Emerging contaminants in the environment en A. Lebedev (Ed.), *Comprehensive Environmental Mass Spectrometry* (pp. 287–307). ILM Publications.
- Jung, H., Kang, J., Nam, I. y Bae, S. (2020). Graphitic Porous Carbon Derived from Waste Coffee Sludge for Energy Storage. *Materials*, 13, 3972. <https://doi.org/10.3390/ma13183972>.
- Kambo, H. y Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>.
- Kantakanit, P., Tippayawong, N., Koonaphapdeelert, S. y Pattiya, A. (2018). Hydrochar Generation from Hydrothermal Carbonization of Organic Wastes. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 159, 012001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/159/1/012001>.
- Khan, N., Mohan, S. y Dinesha, P. (2021). Regimes of hydrochar yield from hydrothermal degradation of various lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Cleaner Production*, 288, 125629. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125629>.
- Khan, S., Sayed, M., Sohail, M., Ali Shah, L. y Ali Raja, M. (2019). Advanced Oxidation and Reduction Processes En S. Ahuja (Ed.), *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries* (pp. 135–164). Elsevier.

- Khataee, A., Kayan, B., Kalderis, D., Karimi, A., Akay, S. y Konsolakis, M. (2017). Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe₃O₄-loaded coffee waste hydrochar. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.004>.
- Khoshbouy, R., Lejiu, R., Takahashi, F. y Yoshikawa, K. (2018). Effect of acid-assisted hydrothermal carbonization (HTC) process of tree branches using nitric acid on cadmium adsorption. *E3S Web of Conferences*, 67, 03033. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186703033>.
- Kristensen, J., Thygesen, L., Felby, C., Jørgensen, H. y Elder, T. (2008). Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnology for biofuels*, 1–5. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-1-5>.
- Kritzer, P. y Dinjus, E. (2001). An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83 (3), 207–214. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00255-2).
- Kruse, A., Koch, F., Stelzl, K., Wüst, D. y Zeller, M. (2016). Fate of Nitrogen during Hydrothermal Carbonization. *Energy & Fuels*, 30 (10), 8037–8042. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01312>.
- Kumar, M., Olajire, A. y Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742–1770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>.
- Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M. y Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287–303. <https://doi.org/doi:10.1016/j.envpol.2011.12.034>.
- Lee, Y., Lo S., Kuo, J. y Huang, C. (2013). Promoted degradation of perfluorooctanic acid by persulfate when adding activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.054>.
- Ley 5395 “Ley General de Salud”, publicada en El Diario Oficial La Gaceta N° 222, Alcance 172 del 24 de noviembre de 1973, Costa Rica.

- Ley 7554 “Ley Orgánica del Ambiente”, publicada en El Diario Oficial La Gaceta N° 215 del 13 de noviembre de 1995. Costa Rica.
- Li, J., Lv, G., Bai, W., Liu, Q., Zhang, Y. y Song, J. (2014). Modification and use of biochar from wheat straw (*Triticum aestivum* L.) for nitrate and phosphate removal from water. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1–13. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.994104>.
- Libra, J., Ro, K., Kammann, C., Funke, A., Berge, N., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. y Emmerich, K. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2 (1), 89–124. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>.
- Liu, P., Liu, W., Jiang, H., Chen, J., Li, W. y Yu, H. (2012). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.085>.
- Ma, J., Sui, M., Chen, Z. y Wang, L. (2004). Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation—Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts. *Ozone Sci. Eng.*, 26 (1), 3–10. <https://doi.org/10.1080/01919510490426027>.
- MacDermid, K., Adewakun, E., Norouzi, O., Abhi, T., Pradhan, R y Dutta, A. (2021). Effects of FeCl₃ Catalytic Hydrothermal Carbonization on Chemical Activation of Corn Wet Distillers' Fiber. *ACS omega*, 6 (23), 14875–14886. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00557>.
- Machmudah, S., Diono, W., Kanda, H., Sasaki, M. y Goto, M. (2015). Hot compressed water extraction of lignin by using a flow-through reactor. *Engineering Journal*, 19, 25–44. <https://doi.org/10.4186/ej.2015.19.4.25>.
- Manals, E., Penedo, M. y Giralt G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*, 31(2), 180–190.
- Manasa, V., Padmanabhan, A. y Appaiah K. (2021). Utilization of coffee pulp waste for rapid recovery of pectin and polyphenols for sustainable material recycle. *Waste Management*, 120, 762–771. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.045>.

- Maniscalco, M., Volpe, M. y Messineo, A. (2020). Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. *Energies*, 13 (16), 1–26. <https://doi.org/10.3390/en13164098>.
- Masel, R. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley & Sons.
- Mehrizad, A., Behnajady, M., Gharbani, P. y Sabbagh, S. (2019). Sonocatalytic degradation of Acid Red 1 by sonochemically synthesized zinc sulfide-titanium dioxide nanotubes: Optimization, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1341–1350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.172>.
- Merck. (2021). *Acid red 1, Aniline*. <https://www.sigmaaldrich.com/CR/es/search>.
- Minitab®. (2019a). *¿Qué es la media en un diseño de Taguchi?*. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/taguchi-designs/what-is-the-mean-in-a-taguchi-design/>.
- Minitab®. (2019b). *Gráficas de residuos*. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/residuals-and-residual-plots/residual-plots-in-minitab/>.
- Minitab®. (2019c). *Comprobar si existe autocorrelación usando el estadístico de Durbin-Watson*. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/supporting-topics/model-assumptions/test-for-autocorrelation-by-using-the-durbin-watson-statistic/>.
- Mora, F. (2016). *Evaluación del efecto del pretratamiento mediante ozonización catalítica heterogénea sobre la producción fermentativa de hidrógeno, utilizando lixiviados de relleno sanitario como sustrato*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica]. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/4011/1/40658.pdf>.
- Moussavi, G. y Khosravi, R. (2012). Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresour. Technol.*, 119, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.101>.

- Murthy, K., Gowrishankar, B., Hari, K., Chandrababha, M. y Mathew, B. (2020). Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 205–212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eneco.2020.10.002>.
- National Center for Biotechnology Information [NCBI]. (2021). *PubChem Compound Summary for CID 19522, Acid red 1*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid-red-1>.
- Ning, Q., Liu, Y., Liu, S., Jiang, L., Zeng, G., Zeng, Z., Wang, X., Li, J. y Kare, Z. (2017). Fabrication of hydrochar functionalized Fe–Mn binary oxide nanocomposites: characterization and 17 β -estradiol removal. *RSC Adv.*, 7, 37122–37129. <https://doi.org/10.1039/C7RA06065C>.
- Norman. (2021). *Norman network*. <https://www.norman-network.net/>.
- Orozco, L. (2019). *Preparación de carbón activado conformado a partir de hydrochar de borra de café*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77471?show=full>.
- Pacheco, R., Ribeiro, M., Lins, L., Botelho, S., Anneli, S., Vasques, A. y Silva, S. (2019). Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de *Magonia pubescens* A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. *Matéria*, 24 (2), 12378. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190002.0693>.
- Palacios, P., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A. y González, J. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78 (3), 198–207.
- Pandey, A., Soccol, C., Nigam, P., Brand, D., Mohan, R. y Roussos, S. (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochemical Engineering Journal*, 6 (2), 153–162. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00084-X).
- Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea. (2009). *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso*

de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=SK>.

Pérez, J., Muñoz, A., De la Rubia, T. y Martínez, E. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.*, 5 (2), 53–63. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>.

Petrović, J., Stojanović, M., Milojković, J., Petrović, M., Šoštarić, T., Laušević, M. y Mihajlović, M. (2016). Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 182, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.081>.

Prasannan, A. y Imae, T. (2013). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Orange Waste Peels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 15673–15678. <https://doi.org/10.1021/ie402421s>.

Raghav, M., Eden, S., Mitchell, K. y Witte, B. (2013). *Contaminants of Emerging Concern in Water.* https://wrrc.arizona.edu/sites/wrrc.arizona.edu/files/Arroyo2013LR_0.pdf.

Ramírez, D., Masís, M., Montiel, J., Cambronero, J., Briceño, S., Rojas, C., Méndez, M., Arias, V., Tormo, R., Brenes, L. y Rodríguez, C. (2020). Occurrence of pharmaceuticals, hazard assessment and ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plants in Costa Rica. *Science of The Total Environment*, 746, 141200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141200>.

Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M. y Iqbal, H. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International*, 122, 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>.

Real Academia Española. (2021). *Biomasa*. En Diccionario de la lengua española. Recuperado el 25 de enero de 2021, de <https://dle.rae.es/biomasa>.

- Reinoso, J., Serrano, C. y Orellana, D. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca*, 35 (2), 55–59.
- Richardson, S. y Kimura S. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 40–56. <http://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>.
- Román, S., Libra, J., Berge, N., Sabio, E., Ro, K., Li, L., Ledesma, B., Álvarez, A. y Bae, S. (2018). Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies*, 11 (1), 1–28. <https://doi.org/10.3390/en11010216>.
- Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L., Souza, I., Bedin, K., Souza, P., Silva, T., Melo, S., Cazetta, A. y Almeida, V. (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 4841–4849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.
- Rosenfeld, P. y Feng, L. (2011). *Risks of Hazardous Wastes*. Elsevier. Inc. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-62341-2>.
- Rubeena, K., Prasad, P., Laiju, A. y Nidheesh, P. (2018). Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. *Journal of Environmental Management*, 226, 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.055>.
- Ruiz, H., Rodríguez, R., Fernandes, B., Vicente, A. y Teixeira, J. (2013). Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.069>.
- Sáenz, B., Durán, J., Masís, M., Ramírez, D. y Rodríguez, C. (2020). Removal of cimetidine, ketoprofen and naproxen by heterogeneous catalytic ozonation over volcanic sand at low pH. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101461. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101461>.

- Safari, F., Norouzi, O. y Tavasoli, A. (2016). Hydrothermal gasification of *Cladophora glomerata* macroalgae over its HC as a catalyst for hydrogen-rich gas production. *Bioresour. Technol.*, 222, 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.082>.
- Sánchez, A. (2017). *Cinética de secado de la broza de café*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica]. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/10285/1/40874.pdf>.
- Santos, M., Pereira, R., da Silva, W., Francisquini, E. y Guerreiro, M. (2019). Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology.*, 300, 122653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122653>.
- Sarayu, K., Swaminathan, K. y Sandhya, S. (2007). Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes and Pigments*, 75, 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.011>.
- Savage, P., Levine, R. y Huelsman, C. (2010). Hydrothermal Processing of Biomass en M. Crocker (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (pp. 192–221). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849732260>.
- Sección de Química Analítica. (2010). *Prácticas de Laboratorio: Laboratorio de análisis químico cuantitativo I*. Material suministrado por la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.
- Shang, N., Zhou, X., Feng, C., Gao, S., Wu, Q. y Wang, C. (2017). Synergetic catalysis of Ni Pd nanoparticles supported on biomass-derived carbon spheres for hydrogen production from ammonia borane at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 5733–5740. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.192>.
- Sharma, S., Pinto, R., Saba, A., Chaudhuri, S. y Basu, S. (2021). On secondary atomization and blockage of surrogate cough droplets in single- and multilayer face masks. *Science Advances*, 7, eabf0452. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf0452>.

- Soon, A. y Hameed, B. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.002>.
- Soto, G. y Joseph, S. (2018). *20 YEARS OF BIOCHAR IN COSTA RICA*. International Biochar Initiative. <https://biochar-international.org/bocashi/>.
- Spongberg, A., Witter, J., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E. y Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water research*, 45, 6709–6717. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.004>.
- Tekin, K., Karagöz, S. y Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>.
- Thomas, S., Sreekanth, R., Sijumon, V., Aravind, U. y Aravindakumar, C. (2014). Oxidative degradation of Acid Red 1 in aqueous médium. *Chemical Engineering Journal*, 244, 473–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.037>.
- Universidad de Granada. (2002). *Tablas de espectroscopía*. http://www.ugr.es/~quiorred/lab/tablas_espec/uv.htm.
- Valdés, H., Murillo, F., Manoli, J. y Zaror, C. (2008). Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J. Hazard. Mater.*, 153, 1036–1042. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.057>.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C. y Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>.
- White, J., Catallo, W. y Legendre, B. (2011). Biomass Pyrolysis Kinetics: A Comparative Critical Review with Relevant Agricultural Residue Case Studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 91, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.

- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D., Ok, Y. y Gao, B. (2020). Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252, 126539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. y Ro, K. (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.116>.
- Yakout, S. (2015). Monitoring the changes of chemical properties of rice straw-derived biochars modified by different oxidizing agents and their adsorptive performance for organics. *Bioremediation Journal*, 19 (2), 171–182. <https://doi.org/10.1080/10889868.2015.1029115>.
- Zhang, J., Li, H., Yao, H. y Zhang, H. (2015). Visible Light Catalytic Degradation of Aniline Wastewater over Multishaped BiOBr Microcrystals. *Journal of Chemistry*, 2015, 414269. <https://doi.org/10.1155/2015/414269><https://doi.org/10.1155/2015/414269>.

APÉNDICES

A. Proporción de biomasa y agua para producir hidrocarbón

Cuadro A.1. Proporción biomasa:agua para producir hidrocarbón.

Autor	Biomasa seca (g)	Agua (g)	Proporción
Afolabi et al., 2020	1	10	1:10
Basso et al., 2015	3	30	1:10
Cervera et al., 2021	1	10	1:10
Gao et al., 2016	5	50	1:10
Khoshbouy et al., 2018	4	20	1:5
Murthy et al., 2020	1	5	1:5
Ning et al., 2017	15	90	1:6
Orozco, 2019	10	100	1:10
Pacheco et al., 2019	3	30	1:10
Petrović et al., 2016	1	5	1:5
Santos et al., 2019	10	100	1:10

B. Cálculo de cantidad de agua para el proceso de carbonización hidrotérmica de la broza de café

B.1. Biomasa húmeda

Cuadro B.1. Porcentaje de humedad de la broza de café reportada en la literatura.

Referencia					Promedio
<i>Sánchez, 2017</i>		<i>Gómez, 2018</i>			
86,50	89,30	85,03	86,76	79,70	
85,00	87,50	84,64	85,81	78,60	84,57
89,10		83,09	85,21	77,70	

Con el valor promedio de la humedad de la broza de café y considerando la cantidad de biomasa húmeda a colocar en el reactor se calculó la cantidad de agua adicional que se requiere para trabajar a una proporción 1:10 de biomasa:agua. La siguiente muestra de cálculo se realiza para una cantidad de biomasa húmeda de 291 g.

$$\text{Biomasa seca} = 291 * (1 - 0,8457) = 44,91 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de agua} = 44,91 * 10 = 449,10 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de agua en biomasa} = 291 * 0,8457 = 246,09 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de agua adicional} = 449,10 - 246,09 = 203,01 \text{ g}$$

B.2. Biomasa seca

En el caso de la biomasa seca, la cantidad de agua requerida era 10 veces mayor a la cantidad de broza de café colocada en el reactor. Por lo que para una cantidad de biomasa seca de 60 g se requirió adicionar 600 g de agua destilada al reactor.

C. Preparación y valoración de disoluciones

C.1. Modificación de hidrocarbones

C.1.1. Disolución de hidróxido de sodio 2 mol/L

Primeramente, se hirvió 2 L de agua destilada y se enfrió. Luego, en un beaker se colocó 137 g del sólido y se colocó sobre un baño de hielo.

Seguidamente, se agregó 1750 mL de agua lentamente y se agitó la mezcla hasta la completa disolución del hidróxido de sodio. El procedimiento descrito se realizó por duplicado.

C.1.2. Disolución de ácido clorhídrico 5 mol/L

En un beaker se colocó 70 mL de agua destilada, luego se agregó 62,5 mL del ácido clorhídrico comercial (12 M) y seguidamente se adicionó 17,5 mL más de agua destilada. La preparación se realizó en capilla.

C.1.3. Disolución de amoníaco 1 mol/L

En un beaker se colocó 68 mL de amoníaco, luego se agregó 832 mL de agua destilada y se agitó la mezcla. La preparación se realizó en capilla.

C.2. Proceso de ozonización catalítica heterogénea

C.2.1. Disolución de tiosulfato de sodio 0,1 mol/L

Para la preparación de la disolución de tiosulfato de sodio se siguió el procedimiento descrito por la Sección de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica (2010).

En una balanza se pesó 50,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (MM = 248,11 g/mol) y se agregó 2 L de agua destilada y 15 gotas de cloroformo para eliminar microorganismos. La preparación se realizó en capilla.

Se añadió una punta de espátula de carbonato de sodio para subir el pH y se transfirió la disolución preparada a una botella oscura y limpia.

C.2.2. Disolución de almidón 1 %

Se pesó 5 g de almidón y se agregó 5 mL de agua destilada. Seguidamente, se agitó hasta formar una pasta homogénea libre de grumos.

En un erlenmeyer se calentó 400 mL de agua destilada hasta ebullición. Mientras se hervía el agua se agregó la pasta de almidón y se continuó el calentamiento hasta que la solución quedó transparente.

Se enfrió y se ajustó el volumen a 500 mL con agua destilada.

C.2.3. Disolución de ácido clorhídrico 0,1 mol/L

En un beaker se colocó 1100 mL de agua destilada, luego se agregó 10 mL del ácido clorhídrico comercial (12 M) y seguidamente se adicionó 90 mL más de agua destilada. La preparación se realizó en capilla.

Como este ácido fue utilizado en la valoración de la disolución de tiosulfato de sodio preparada, se valoró con carbonato de sodio y el indicador utilizado fue el naranja de metilo.

C.2.4. Disolución de naranja de metilo

Se pesó 0,01 g del sólido y se disolvió en 10 mL de agua destilada.

C.2.5. Disolución de carbonato de sodio 0,02 mol/L

Se secó 1 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ durante 1 hora a 110°C y se dejó enfriar en un desecador previo a la preparación de la disolución patrón.

Se pesó 0,230 g del sólido anhidro, se transfirió a un balón de 100 mL y se adicionó agua destilada hasta la marca de aforo. La concentración se determinó con la ecuación C.1.

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{mol/L}) = \frac{1000 * P}{V * MM} \quad \text{C.1}$$

Donde:

P = peso de Na_2CO_3 (g).

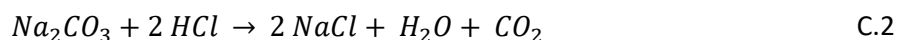
MM = masa molar del Na_2CO_3 (105,988 g/mol).

V = volumen del balón (mL).

1000 = factor de conversión de mL a L.

C.2.6. Valoración de la disolución de ácido clorhídrico

La ecuación C.2 muestra la reacción de valoración utilizada para determinar la concentración del ácido clorhídrico.



Se agregó 10 mL de una disolución patrón el carbonato de sodio 0,02 mol/L en un erlenmeyer y se adicionó 2 gotas del indicador. Con ayuda de un agitador magnético se realizó la valoración del ácido clorhídrico vertido desde una bureta. Con la ecuación C.3 se calculó la concentración.

$$C_{\text{HCl}}(\text{mol/L}) = \frac{2 * A * C_n}{V} \quad \text{C.3}$$

Donde:

A = volumen de la disolución de Na_2CO_3 (mL).

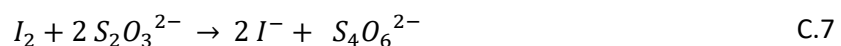
C_n = concentración de Na_2CO_3 (mol/L).

V = volumen de ácido clorhídrico (mL).

2 = factor de conversión de carbonato de sodio a ácido clorhídrico $\left(\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}\right)$.

C.2.7. Valoración de la disolución de tiosulfato de sodio

Para la valoración de la disolución de tiosulfato de sodio preparada se utilizó el método descrito por la Asociación Internacional del Ozono (IOA, 1996). Las ecuaciones C.4, C.5, C.6 y C.7 describen las reacciones que se dan durante la valoración.



En un erlenmeyer de 250 mL se colocó 50 mL de agua destilada y se agregó 0,05 g KIO_3 y 0,5 g KI seguido de otros 50 mL de agua destilada. Después se mezcló y se añadió 10 mL de HCl 0,1 mol/L⁵.

La mezcla se valoró lentamente con la disolución de tiosulfato hasta que apareció el color amarillo. Luego se agregó 2 mL de la disolución de almidón y se continuó la valoración hasta que desapareció el color. Se repitió el proceso para las otras dos réplicas.

Para la valoración del blanco se mezcló 100 mL de agua destilada con 0,5 g KI y 10 mL de HCl 0,1 mol/L. Seguidamente se añadió 2 mL de la disolución de almidón y se valoró lentamente con la disolución de tiosulfato hasta que se tornó incolora y transparente.

Con la ecuación C.8 se calculó la concentración:

$$Cn_{Na_2S_2O_3} (mol/L) = \frac{A * Cn}{V} \quad C.8$$

Donde:

A = volumen de ácido 0,1 mol/L (mL).

Cn = concentración de ácido (mol/L).

V = volumen de $Na_2S_2O_3$ (volumen de tiosulfato de sodio menos volumen del blanco, mL).

⁵ La pureza del KI y KIO_3 debe ser adecuada para utilizar esta técnica y el ácido debe estar valorado.

C.2.8. Preparación de buffer de KI

Para preparar el buffer de KI se mezclaron 20 g de KI, 7,3 g de Na_2HPO_4 y 3,5 g de KH_2PO_4 con un litro de agua destilada. Este procedimiento se repitió 6 veces para cubrir la cantidad de buffer requerido para todas las corridas.

C.2.9. Disolución de ácido sulfúrico 4,5 mol/L

En un beaker se colocó 200 mL de agua destilada, luego se agregó 100 mL del ácido sulfúrico comercial (18 M) y seguidamente se adicionó 100 mL más de agua destilada. La preparación se realizó en capilla.

C.2.10. Disolución de hidróxido de sodio 0,1 mol/L

En un beaker se colocó 0,2 g del sólido y se agregó 2 L de agua destilada. Se agitó la mezcla hasta la completa disolución del hidróxido de sodio.

C.2.11. Disolución de yoduro de potasio 2 % m/v

En un beaker se colocó 2 g del sólido y se agregó 100 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla hasta la completa disolución de la sal.

D. Concentración de la disolución de tiosulfato de sodio

D.1. Concentración de la disolución de carbonato de sodio

Con la ecuación C.1 se calculó la concentración de disolución de carbonato de sodio.

$$Cn_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{mol/L}) = \frac{1000 * P}{V * MM} \quad \text{C.1}$$

Donde:

P = peso de Na_2CO_3 (g).

MM = masa molar del Na_2CO_3 (105,988 g/mol).

V = volumen del balón (mL).

1000 = factor de conversión de mL a L.

$$Cn_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{1000 * 0,230}{100 * 105,9888} = 0,02148$$

D.2. Concentración de la disolución de ácido clorhídrico

Con la ecuación C.3 se calculó la concentración de disolución de ácido clorhídrico.

$$Cn_{\text{HCl}}(\text{mol/L}) = \frac{2 * A * Cn}{V} \quad \text{C.3}$$

Donde:

A = volumen de la disolución de Na_2CO_3 (mL).

Cn = concentración de Na_2CO_3 (mol/L).

V = volumen de ácido clorhídrico (mL).

2 = factor de conversión de carbonato de sodio a ácido clorhídrico $\left(\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \right)$.

$$Cn_{\text{HCl}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{2 * 10 * 0,02148}{5,15} = 0,0834$$

Cuadro D.1. Concentración de la disolución de ácido clorhídrico.

Réplica	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Volumen consumido (mL)	Concentración (mol/L)
1	1,20	6,35	5,15	0,0834
2	6,35	11,50	5,15	0,0834
3	11,68	16,75	5,07	0,0847
			Promedio	0,0839

D.3. Concentración de la disolución de tiosulfato de sodio

Con la ecuación C.8 se calculó la concentración de la disolución de tiosulfato de sodio.

$$Cn_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (\text{mol/L}) = \frac{A * Cn}{V} \quad \text{C.8}$$

Donde:

A = volumen de ácido 0,1 mol/L (mL).

Cn = concentración de ácido (mol/L).

V = volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (volumen de tiosulfato de sodio menos volumen del blanco, mL).

$$Cn_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{10 * 0,0839}{8,20} = 0,1023$$

Cuadro D.2. Concentración de la disolución de tiosulfato de sodio.

Réplica	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Volumen consumido (mL)	Concentración (mol/L)
1	0,30	8,65	8,20	0,1023
2	8,65	17,00	8,20	0,1023
3	4,55	12,85	8,15	0,1029
Blanco	12,85	13,00	Promedio	0,1025

E. Cálculo del rendimiento del hidrocarbón (Hr)

Mediante la ecuación 3.1 se calculó el rendimiento de la generación del hidrocarbón.

$$H_r = \frac{\text{Masa del hidrocarbón seco}}{\text{Masa de broza seca}} * 100 \quad 3.1$$

E.1. Cálculo de la humedad de la broza de café utilizada

Se realizaron tres réplicas para determinar la humedad de la biomasa empleada en la fase experimental. En el Cuadro E.1 se muestran los resultados obtenidos:

Cuadro E.1. Porcentaje de humedad de la broza de café utilizada.

Corrida	1	2	3
Biomasa inicial (g)	50	50	258
Biomasa final (g)	6	6	29
Cantidad de agua (g)	44	44	229
Humedad (%)	88	88	88,76
Promedio	88,25 %		

E.2. Rendimiento del hidrocarbón

E.2.1. Biomasa húmeda

$$H_r = \frac{18}{291 * (1 - 0,8825)} * 100 = 52,66 \%$$

E.2.2. Biomasa seca

$$H_r = \frac{26}{60} * 100 = 43,33 \%$$

En el Cuadro E.2 se muestran los resultados obtenidos por corrida y el rendimiento promedio obtenido:

Cuadro E.2. Rendimiento del hidrocarbón generado con broza de café.

Corrida	1	2	3	4	5
Tipo de biomasa	Húmeda	Húmeda	Seca	Seca	Seca
Biomasa en reactor (g)	291	307	60	60	62
Volumen de agua (mL)	200	200	600	600	620
Peso total del hidrocarbón (g)	18	18	26	26	27
Humedad (%)	88,25	88,25	No aplica	No aplica	No aplica
Rendimiento (%)	52,66	49,91	43,33	43,33	43,55
Rendimiento promedio	46,56 %				

F. Líquido para el lavado del hidrocarbón y rendimiento

Cuadro F.1. Líquido empleado en lavado del hidrocarbón y rendimiento.

Autor	Biomasa	Líquido de lavado	Rendimiento (%)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (horas)
Afolabi et al., 2020	Granos de café	Ninguno	52 – 68	220 – 180	1 – 5
Basso et al., 2015	Compostaje	Ninguno	40 – 80	250 – 180	1 – 8
Çatlıoğlu et al., 2020	Cáscaras de naranja	Acetona y agua destilada	44,3	220	8
Cervera et al., 2021	Granos de café	Agua desionizada	49 – 53	185 – 175	1
Ferrentino et al., 2020	Biosólido	Ninguno	62,9 – 83,3	250 – 190	3
Gao et al., 2016	Eucalipto	Agua destilada	40,0 – 46,6	300 – 220	2 – 10
Jung et al., 2020	Residuos de café	Acetona	21	230	4
Kantakanit et al., 2018	Residuos orgánicos	Ninguno	23 – 46	250 – 180	1 – 6
Khoshbouy et al., 2018	Ramas	Agua destilada	28,92 – 59,65	260 – 200	0,5 – 3
Orozco, 2019	Borra de café	Ninguno	49 – 52	240 – 220	12 – 48
Pacheco et al., 2019	Palma	Agua destilada	27,42 – 46,25	190 – 170	5
Ronix et al., 2017	Café	Agua destilada	52,52 – 63,70	225 – 150	0,33 – 5
Santos et al., 2019	Granos de café	Agua destilada	34,23 – 61,19	250 – 150	0,66

G. Datos experimentales para la determinación del punto de carga cero

Cuadro G.1. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón sin modificar.

Muestra	pH inicial	pH final
HCC 3	3,00	4,53
HCC 4	3,86	5,48
HCC 5	5,17	5,50
HCC 6	6,10	5,46
HCC 7	6,95	5,50
HCC 8	8,10	5,59
HCC 9	8,99	5,76
HCC 10	9,92	6,29
HCC 11	10,90	7,24

Cuadro G.2. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio.

Muestra	pH inicial	pH final
HCCOH 3	3,06	8,43
HCCOH 4	3,90	8,94
HCCOH 5	5,02	9,13
HCCOH 6	6,08	9,04
HCCOH 7	6,98	8,96
HCCOH 8	8,10	8,79
HCCOH 9	8,94	9,18
HCCOH 10	9,88	9,41
HCCOH 11	10,90	10,17

Cuadro G.3. Mediciones de pH para el PCC del hidrocarbón modificado con hierro.

Muestra	pH inicial	pH final
HCCFe 3	3,04	3,33
HCCFe 4	3,96	5,37
HCCFe 5	4,85	5,57
HCCFe 6	5,89	5,57
HCCFe 7	6,99	5,63
HCCFe 8	7,92	5,70
HCCFe 9	9,02	5,72
HCCFe 10	9,99	6,26
HCCFe 11	10,95	6,90

H. Determinación del número de trampas de KI

H.1. Determinación de ozono en corriente gaseosa

Con las ecuaciones 3.4 y 3.5 se calcula la cantidad de ozono en la corriente gaseosa presente en ambas trampas de KI.

$$O_3 \text{ (mg)} = \frac{V * Cn_{Na_2S_2O_3} * MM}{2} \quad 3.4$$

Donde:

V = volumen de $Na_2S_2O_3$ (mL).

Cn $Na_2S_2O_3$ = concentración de $Na_2S_2O_3$ (mol/L).

MM = masa molar del O_3 (48 g/mol).

2 = factor de conversión de tiosulfato a ozono $\left(\frac{1 \text{ mol } O_3}{1 \text{ mol } I_2} * \frac{1 \text{ mol } I_2}{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}\right)$.

$$O_3 \text{ (mg)} = \frac{55,55 * 0,1025 * 48}{2} = 136,638$$

Se repitió el proceso con la otra trampa y la cantidad de ozono en la corriente gaseosa corresponde a la sumatoria de la cantidad de ozono en cada trampa.

$$O_3 \text{ en corriente gaseosa (mg)} = O_3 \text{ trampa 1} + O_3 \text{ trampa 2} \quad 3.5$$

$$O_3 \text{ en corriente gaseosa (mg)} = 136,638 + 0,369 = 137,007$$

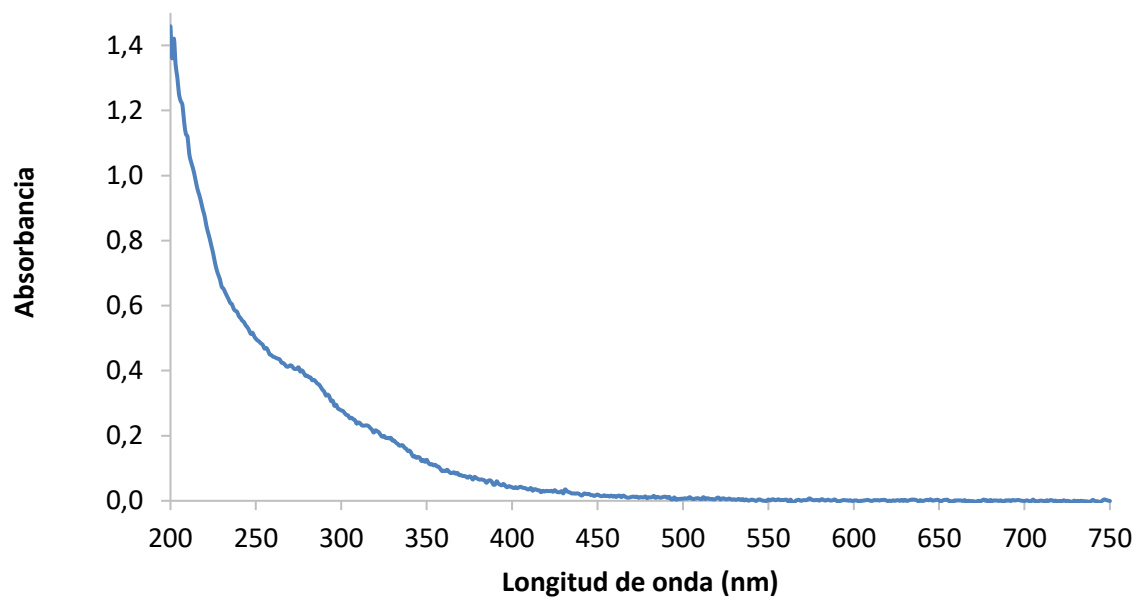
Cuadro H.1. Determinación del número de trampas de KI.

Réplica	Trampa	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Volumen consumido (mL)	Ozono en gas (mg)	Ozono en gas total (mg)
1	1	0,00	55,55	55,55	136,638	137,007
	2	18,55	18,70	0,15	0,369	
2	1	0,00	29,30	29,30	72,070	72,562
	2	0,25	0,45	0,20	0,492	
					Promedio	104,785

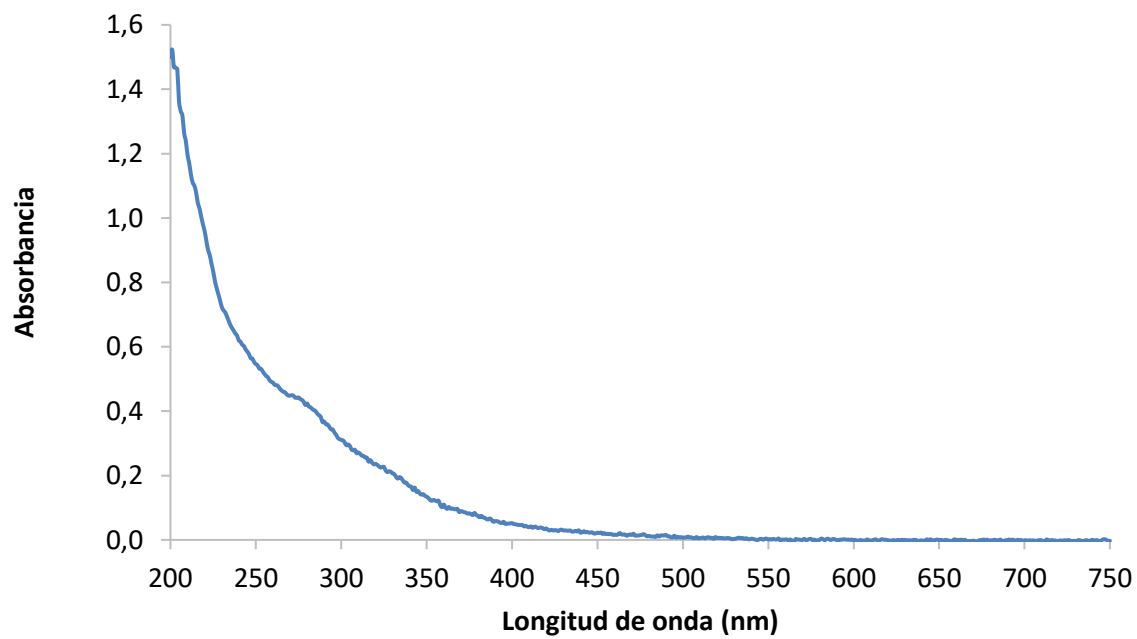
Como en la segunda trampa se consumió poco tiosulfato de sodio, 2 trampas son suficientes para garantizar que el ozono no saldrá a la atmósfera.

I. Validación de la técnica

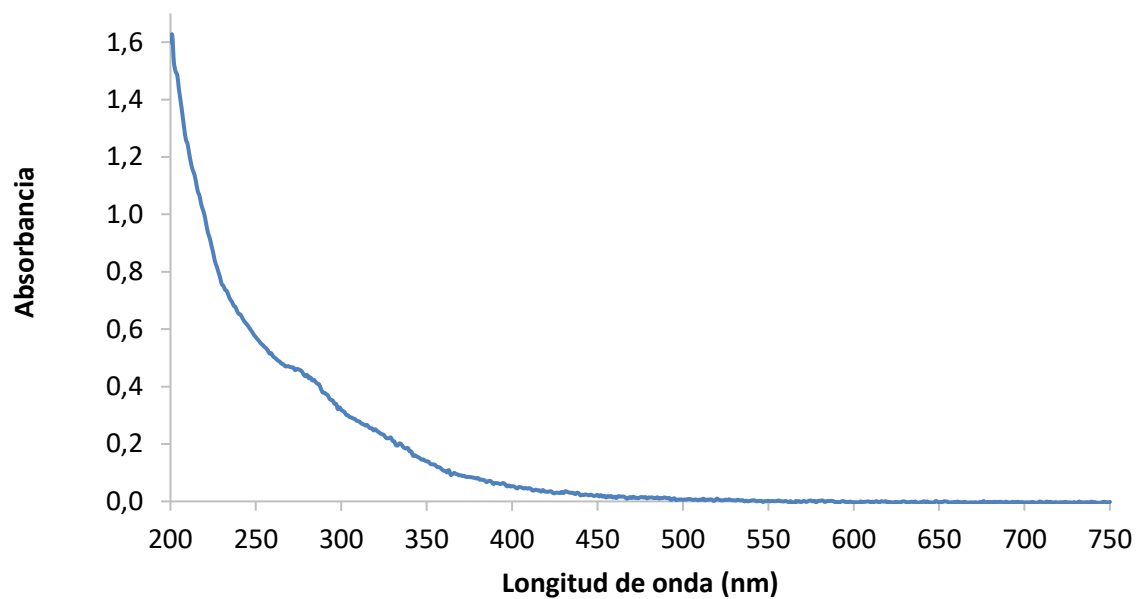
I.1. Ensayo con agua destilada



a

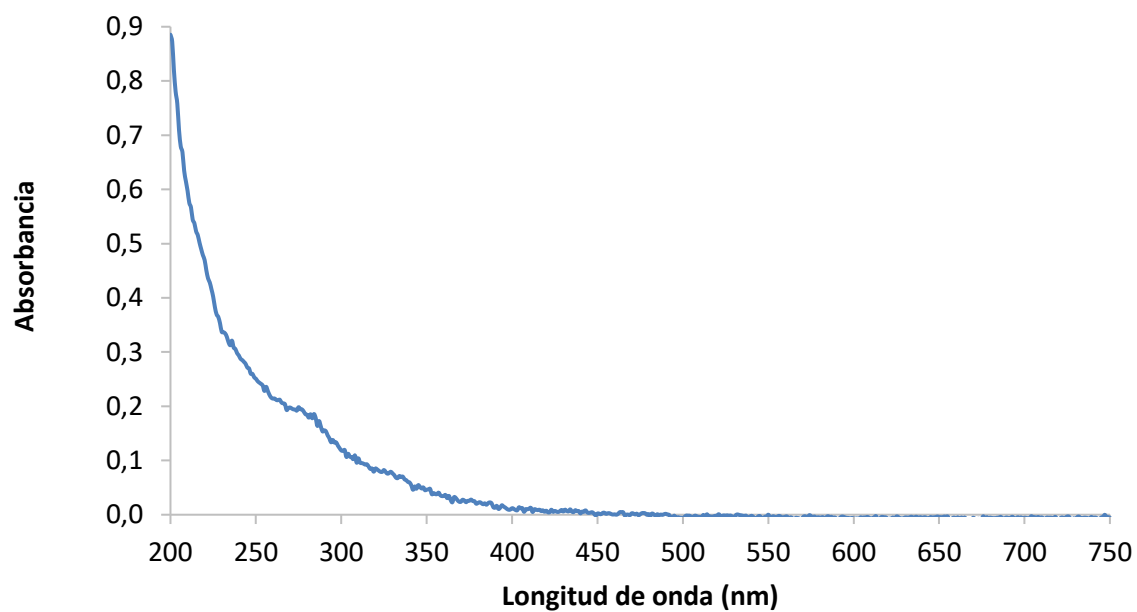


b



c

Figura I.1. Espectro de absorción del agua destilada en primer contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.



a

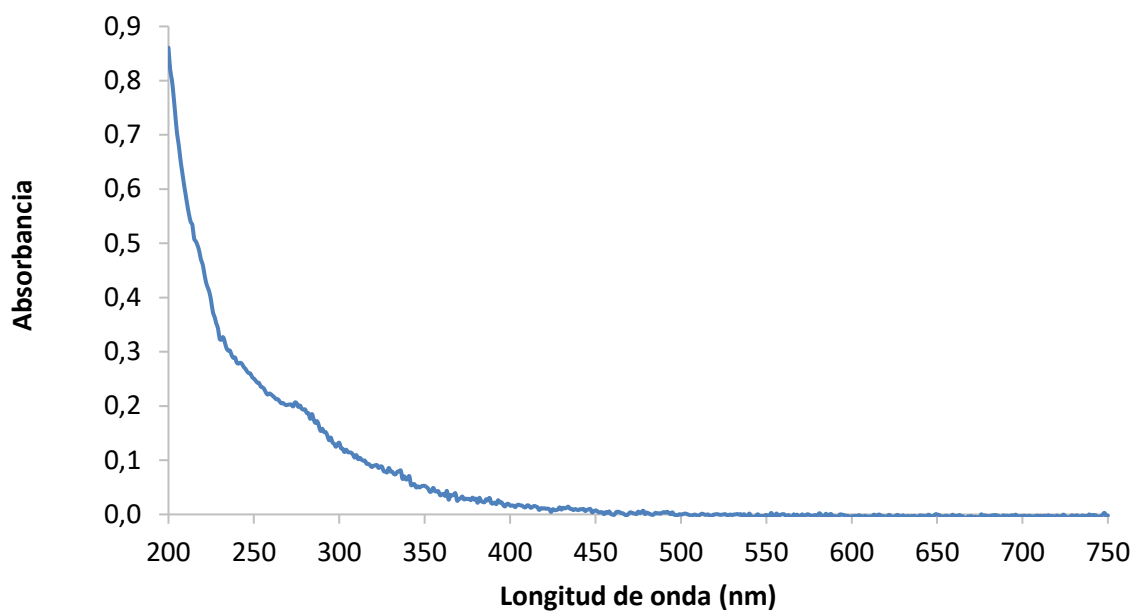
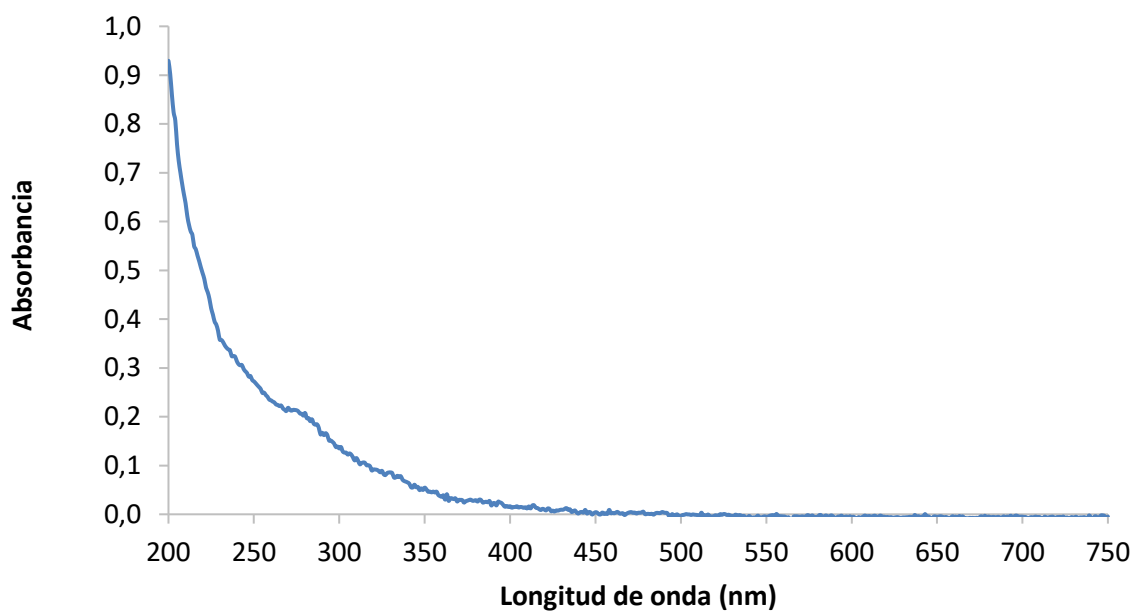
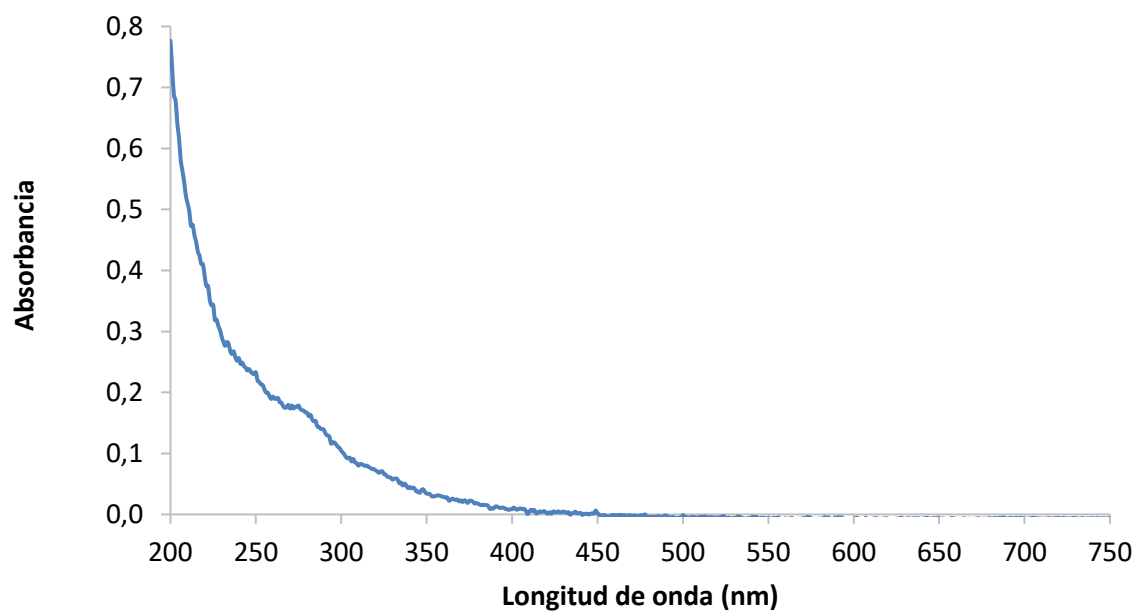
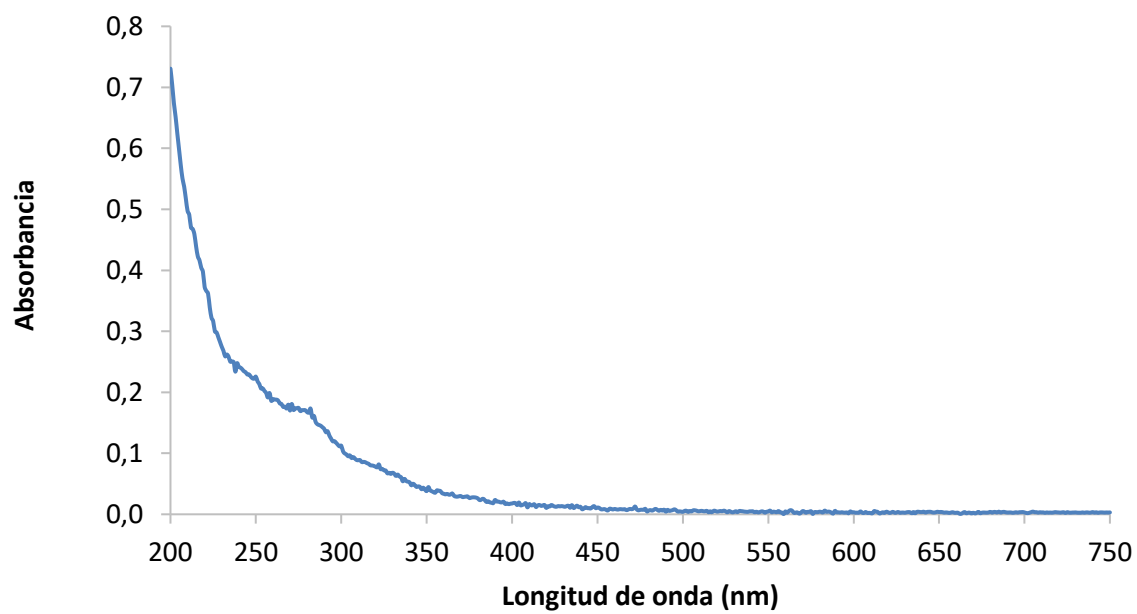
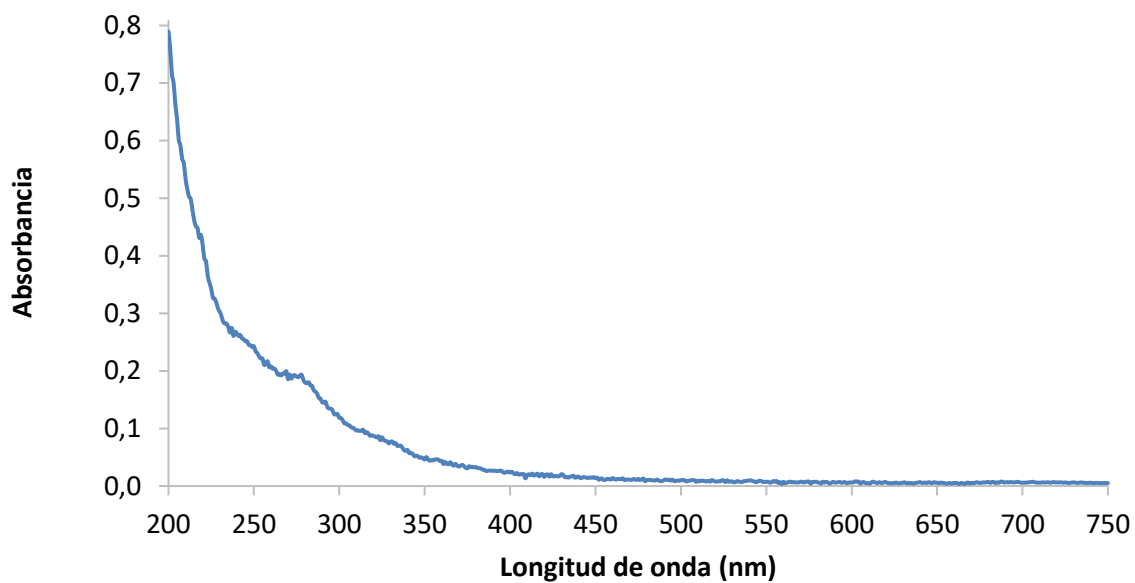
**b****c**

Figura I.2. Espectro de absorción del agua destilada en segundo contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.

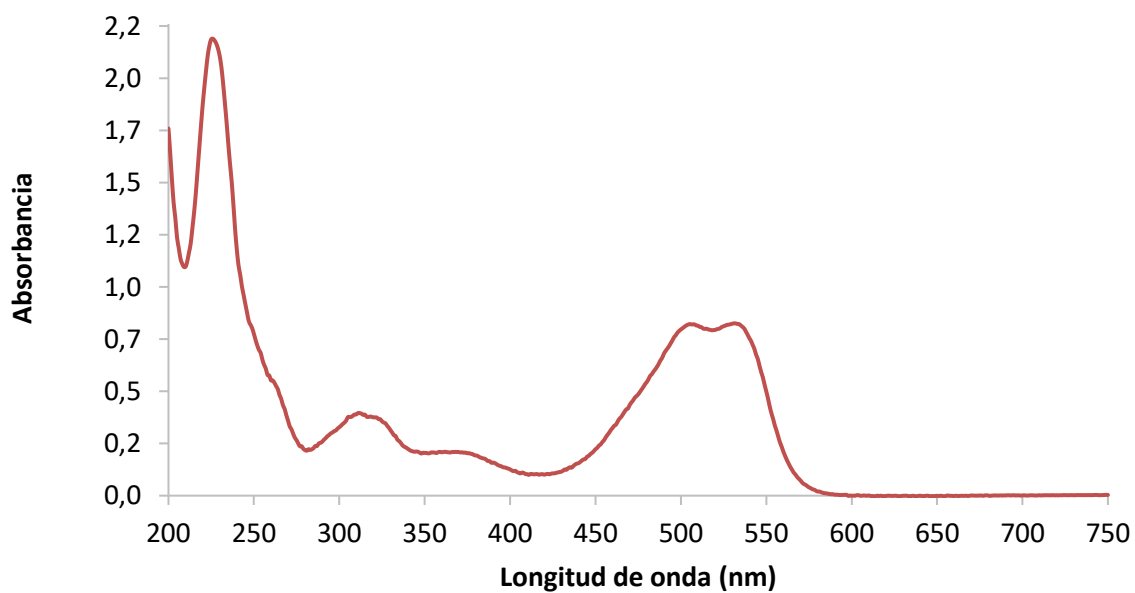
**a****b**



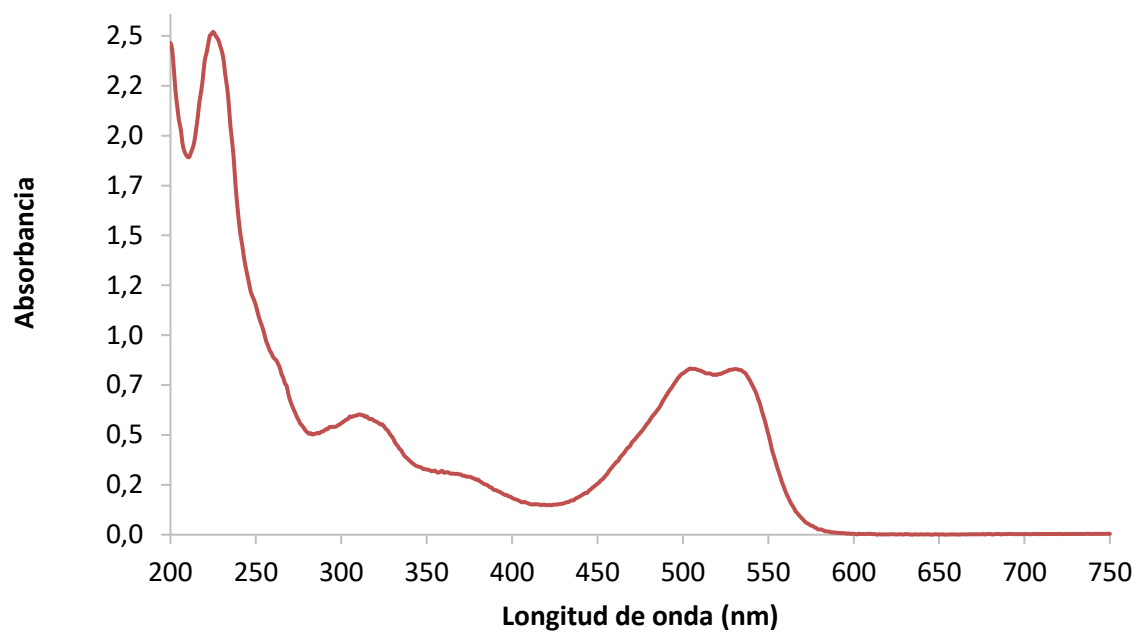
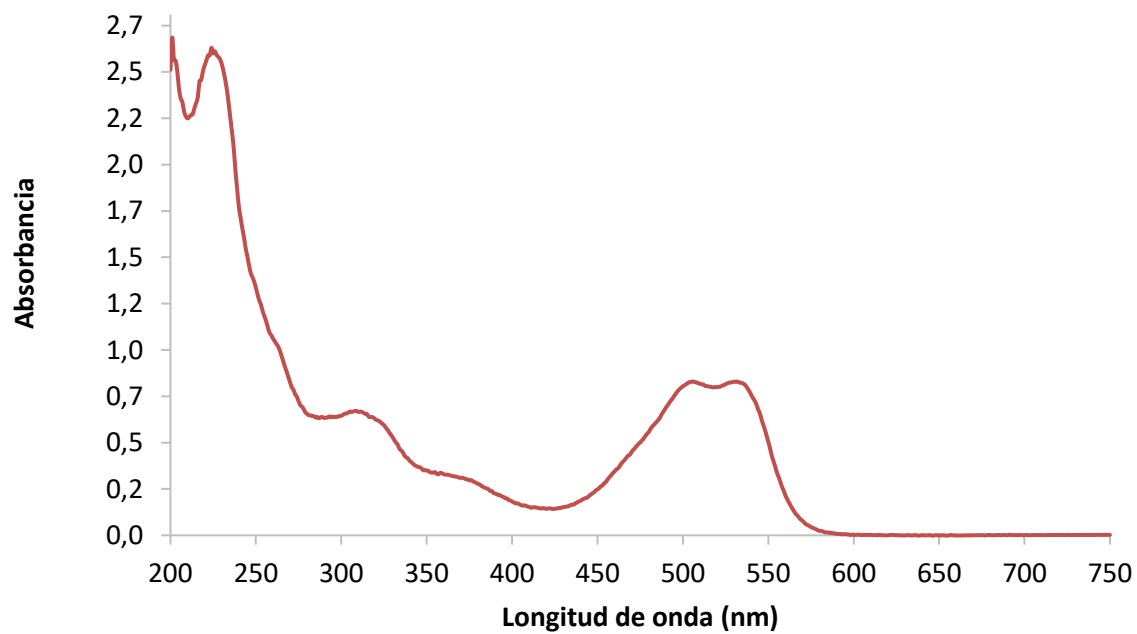
c

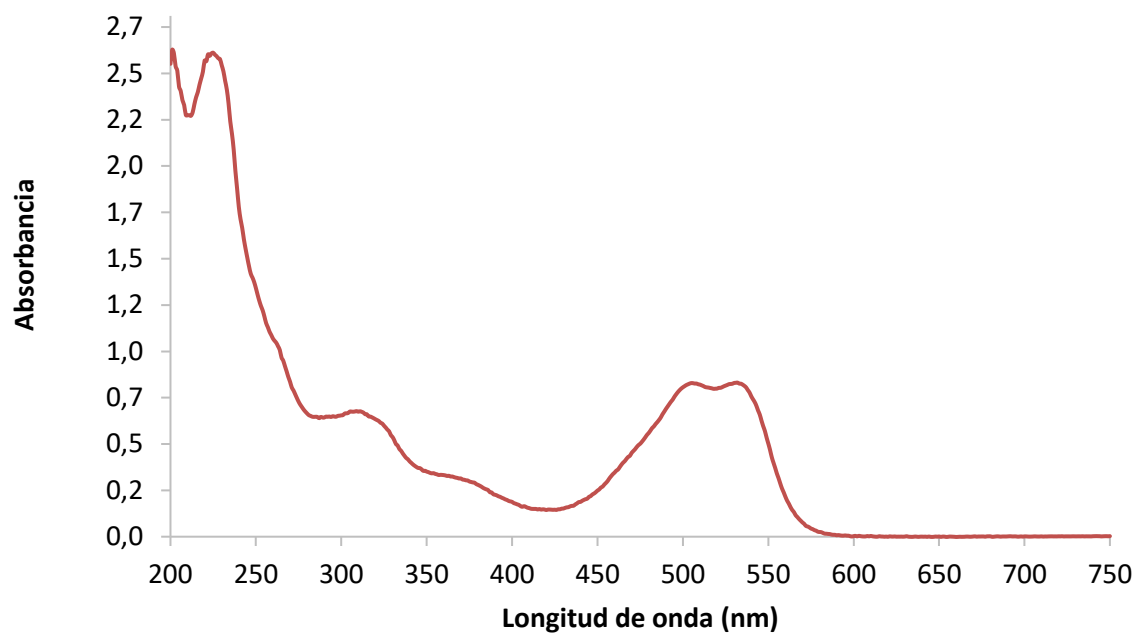
Figura I.3. Espectro de absorción del agua destilada en tercer contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min.

I.2. Ensayo con ácido rojo 1



a

**b****c**



d

Figura I.4. Espectro de absorción del ácido rojo 1 (10 mg/L) en diferentes tiempos de contacto con el hidrocarbón sin modificar (a) 0 min (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min.

J. Ozonización catalítica heterogénea de aguas sintéticas empleando ácido rojo 1 como contaminante emergente modelo

J.1. Porcentaje de remoción de contaminante modelo

Cuadro J.1. Absorbancia y porcentaje de remoción de cada corrida por experimento con agua sintética.

Experimento	Absorbancia inicial		Absorbancia final		Remoción (%)		Remoción promedio (%)	
	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm
1.1	0,330	0,328	0,008	0,009	97,58	97,26	98,12	97,83
1.2	0,377	0,374	0,005	0,006	98,67	98,40		
2.1	0,530	0,542	0,100	0,106	81,13	80,44	81,38	80,72
2.2	0,490	0,505	0,090	0,096	81,63	80,99		
3.1	0,605	0,603	0,018	0,020	97,02	96,68	98,03	97,76
3.2	0,517	0,513	0,005	0,006	99,03	98,83		
4.1	0,383	0,393	0,016	0,016	95,82	95,93	97,42	97,18
4.2	0,307	0,382	0,003	0,006	99,02	98,43		
5.1	0,553	0,567	0,061	0,068	88,97	88,01	89,89	88,84
5.2	0,446	0,465	0,041	0,048	90,81	89,68		
6.1	0,494	0,49	0,007	0,008	98,58	98,37	97,73	97,48
6.2	0,385	0,382	0,012	0,013	96,88	96,60		
7.1	0,418	0,416	0,020	0,021	95,22	94,95	93,33	92,91
7.2	0,386	0,383	0,033	0,035	91,45	90,86		
8.1	0,565	0,567	0,039	0,044	93,10	92,24	95,14	94,63
8.2	0,566	0,569	0,016	0,017	97,17	97,01		
9.1	0,406	0,403	0,028	0,027	93,10	93,30	94,44	94,33
9.2	0,498	0,495	0,021	0,023	95,78	95,35		

Para determinar la remoción del contaminante modelo se midió la absorbancia inicial y final en cada una de las corridas de los experimentos y se empleó la ecuación 3.9. La muestra de cálculo de los porcentajes de remoción de las corridas se muestra a continuación:

$$\text{Remoción (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Absorbancia final}}{\text{Absorbancia inicial}}\right) * 100 \quad 3.9$$

$$\text{Remoción (\%)} = \left(1 - \frac{0,008}{0,330}\right) * 100$$

$$\text{Remoción} = 97,58 \%$$

J.2. Análisis de medias

Con los resultados de los porcentajes promedio de remoción a 531 nm (β) se realizó el análisis de medias de medias. A continuación, se ejemplifica el cálculo de la media conforme a el Cuadro J.2 para el cálculo de cada valor de media por nivel y factor. Asimismo, se muestran los valores resultantes para el análisis de medias (ver Cuadro J.3):

$$\text{Media de medias (nivel} = 1 \text{ y factor} = \text{tiempo)} = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{3}$$

$$\text{Media de medias (nivel} = 1 \text{ y factor} = \text{tiempo)} = \frac{0,9812 + 0,8138 + 0,9803}{3}$$

Cuadro J.2. Cálculo de media para todos los niveles y factores.

Niveles	Tiempo (A)	Tipo de catalizador (B)	Concentración del catalizador (C)	pH (D)
1	$(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)/3$	$(\beta_1 + \beta_4 + \beta_7)/3$	$(\beta_1 + \beta_6 + \beta_8)/3$	$(\beta_1 + \beta_5 + \beta_9)/3$
2	$(\beta_4 + \beta_5 + \beta_6)/3$	$(\beta_2 + \beta_5 + \beta_8)/3$	$(\beta_2 + \beta_4 + \beta_9)/3$	$(\beta_2 + \beta_6 + \beta_7)/3$
3	$(\beta_7 + \beta_8 + \beta_9)/3$	$(\beta_3 + \beta_6 + \beta_9)/3$	$(\beta_3 + \beta_5 + \beta_7)/3$	$(\beta_3 + \beta_4 + \beta_8)/3$

Cuadro J.3. Respuestas para medias.

Nivel	Factor			
	A	B	C	D
1	0,9251	0,9629	0,9700	0,9415
2	0,9501	0,8880	0,9108	0,9082
3	0,9430	0,9674	0,9375	0,9686

J.3. Remoción de contaminantes empleando las mejores condiciones

Cuadro J.4. Absorbancia y porcentaje de remoción de cada corrida para los experimentos adicionales con agua sintética.

Experimento	Absorbancia inicial		Absorbancia final		Remoción (%)		Remoción promedio (%)	
	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm
10.1	0,453	0,458	0,000	0,000	100	100	100	100
10.2	0,404	0,411	0,000	0,000	100	100		
11.1	0,243	0,248	0,000	0,000	100	100	100	100
11.2	0,322	0,332	0,000	0,000	100	100		
12.1	0,444	0,440	0,000	0,000	100	100	100	100
12.2	0,333	0,332	0,000	0,000	100	100		
13.1	0,534	0,530	0,000	0,000	100	100	100	100
13.2	0,320	0,318	0,000	0,000	100	100		
14.1	0,369	0,379	0,000	0,000	100	100	99,51	99,40
14.2	0,406	0,416	0,004	0,005	99,01	98,80		

K. Ozonización catalítica heterogénea de aguas residuales

Cuadro K.1. Absorbancia y porcentaje de remoción del contaminante modelo en cada corrida por experimento con aguas residuales.

Experimento	Absorbancia inicial		Absorbancia final		Remoción (%)		Remoción promedio (%)	
	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm	531 nm	505 nm
15.1	0,383	0,384	0,011	0,012	97,13	96,88	98,44	97,65
15.2	0,381	0,380	0,001	0,006	99,74	98,42		
16.1	0,350	0,350	0,003	0,002	99,14	99,43	98,75	98,88
16.2	0,365	0,360	0,006	0,006	98,36	98,33		

Cuadro K.2. Absorbancia y porcentaje de remoción de contaminantes que absorben a 254 nm en cada corrida por experimento con aguas residuales.

Experimento	Absorbancia		Remoción (%)	
	Inicial	Final	Por Corrida	Por experimento
15.1	0,392	0,230	- 41,33	- 45,87
15.2	0,379	0,188	- 50,40	
16.1	0,294	0,103	- 64,97	- 57,65
16.2	0,304	0,151	- 50,33	

Cuadro K.3. Relación $DBO_{5,20}/DQO$ de la matriz de aguas residuales.

Mes	Febrero	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
DBO	24,6	89,9	60,2	89	1,45	39,3
DQO	61,4	213	114	152	1,02	77,5
Relación	0,40	0,42	0,53	0,59	1,42	0,51
Promedio	0,64					

L. Velocidad de reacción para ensayos bajo las mejores condiciones con agua sintética y aguas residuales

L.1. Leyes de velocidad

$$A = \epsilon b C \quad \text{L.1}$$

$$\frac{A}{\epsilon b} = C \quad \text{L.2}$$

Donde:

A = Absorbancia.

ϵ = Absortividad molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

b = Trayectoria a través de la celda (cm).

C = concentración (mol L^{-1}).

L.1.1. Primer orden

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad \text{L.3}$$

$$\ln \frac{A_t}{\epsilon b} = \ln \frac{A_0}{\epsilon b} - kt \quad \text{L.4}$$

$$\ln \frac{A_t \epsilon b}{A_0 \epsilon b} = -kt \quad \text{L.5}$$

$$\ln A_t = \ln A_0 - kt \quad \text{L.6}$$

Donde:

A_t = Absorbancia a cualquier tiempo.

A_0 = Absorbancia a tiempo cero.

C_t = Concentración a cualquier tiempo.

C_0 = Concentración a tiempo cero.

ϵ = Absortividad molar.

b = Trayectoria através de la celda.

k = Constante de velocidad.

t = Tiempo.

L.1.2. Segundo orden

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + kt \quad \text{L.7}$$

$$\frac{\epsilon b}{A_t} = \frac{\epsilon b}{A_0} + kt \quad \text{L.8}$$

$$\epsilon b \left(\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} \right) = kt \quad \text{L.9}$$

$$k' = \frac{k}{\epsilon b} \quad \text{L.10}$$

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + k't \quad \text{L.11}$$

Donde:

A_t = Absorbancia a cualquier tiempo.

A_0 = Absorbancia a tiempo cero.

C_t = Concentración a cualquier tiempo.

C_0 = Concentración a tiempo cero.

ϵ = Absortividad molar.

b = Trayectoria através de la celda.

k = Constante de velocidad.

t = Tiempo.

k' = Constante de velocidad dividida entre la absorptividad molar y la trayectoria de la celda. Su unidad de medida se expresa a continuación:

$$k' = \frac{k}{\epsilon b} = \frac{\frac{L}{\text{mol min}}}{\frac{L}{\text{mol cm}} * \text{cm}} = \text{min}^{-1} \quad \text{L.12}$$

L.2. Agua sintética

Los Cuadros L.1 y L.2 muestran los valores utilizados para hacer la regresión lineal y así obtener el valor de la pendiente, la cual corresponde a la constante de velocidad para una reacción de primer orden (k) y a la constante de velocidad dividida entre la absorptividad molar y la trayectoria de la celda para una reacción de segundo orden (k').

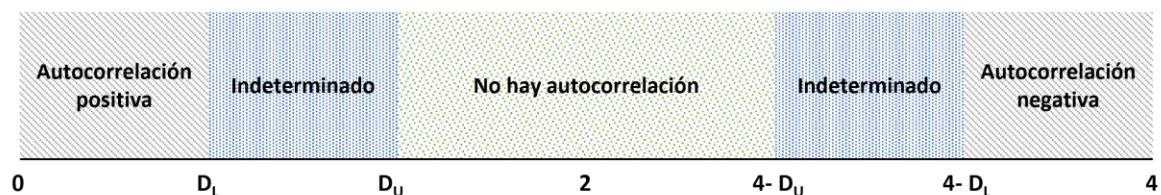
Cuadro L.1. Datos experimentales para el cálculo de la constante de velocidad de reacción para agua sintética.

Tiempo (min)	Hidrocarbón sin modificar			Sin hidrocarbón		
	<i>Absorbancia (A)</i>	<i>Ln (A)</i>	<i>1/A</i>	<i>Absorbancia (A)</i>	<i>Ln (A)</i>	<i>1/A</i>
0,0	0,453	-0,792	2,208	0,243	-1,415	4,115
0,5	0,406	-0,901	2,463	0,196	-1,630	5,102
1,0	0,301	-1,201	3,322	0,143	-1,945	6,993
1,5	0,255	-1,366	3,922	0,089	-2,419	11,236
2,0	0,201	-1,604	4,975	0,054	-2,919	18,519
3,0	0,155	-1,864	6,452	0,008	-4,828	125,000
4,0	0,074	-2,604	13,514			
5,0	0,048	-3,037	20,833			

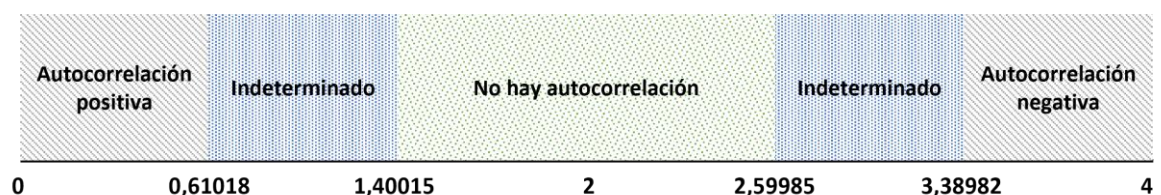
Cuadro L.2 Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con agua sintética.

Reacción	Primer orden		Segundo orden	
	k (min^{-1})	R^2	K' (min^{-1})	R^2
Agua sintética con hidrocarbón	0,4534	0,9860	3,5263	0,8732
Agua sintética sin hidrocarbón	1,1149	0,9246	36,0826	0,6712

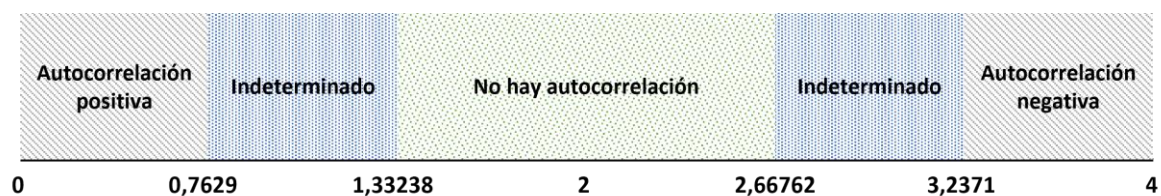
Con los datos del Cuadro L.1 en el software Minitab®, se estimaron los valores de Anderson-Darling y Durbin-Watson. Para la prueba de Anderson-Darling el software arroja el valor de P, el cual es el valor mostrado en el Cuadro L.3. En el caso de la prueba de Durbin-Watson se deben establecer los límites (ver Figura L.1) para determinar si existe o no autocorrelación.



a



b



c

Figura L.1. Límites para la prueba de Durbin-Watson (a) definición de límites (b) límites para $n = 6$ (c) límites para $n = 8$.

Cuadro L.3. Resultados de pruebas estadísticas para corroborar la bondad de ajuste de la regresión lineal para agua sintética.

Reacción	Primer orden		Segundo orden	
	<i>Anderson-Darling</i>	<i>Durbin-Watson</i>	<i>Anderson-Darling</i>	<i>Durbin-Watson</i>
	0,104	2,28509	0,968	0,933946
Con hidrocarbón	Distribución normal	No autocorrelación	Distribución normal	Indeterminado
	0,288	1,38233	0,881	1,56294
Sin hidrocarbón	Distribución normal	Indeterminado	Distribución normal	No autocorrelación

El valor de P en las pruebas de Anderson-Darling es mayor al nivel de significancia escogido para todos los casos ($\alpha = 0,05$) por lo que los residuos se distribuyen normalmente. Los resultados de la prueba de Durbin-Watson reflejan que no existe autocorrelación o bien que no se puede determinar con certeza. Sin embargo, para el caso del valor obtenido para la reacción de primer orden sin hidrocarbón el valor es muy cercano al valor de D_U por lo que para efectos prácticos se podría decir que “no hay autocorrelación”.

L.3. Aguas residuales

Para las muestras de aguas residuales se siguió el mismo procedimiento descrito para la matriz de agua sintética.

El Cuadro L.4 muestra los datos experimentales utilizados para el cálculo de la constante de velocidad.

El Cuadro L.5 muestra los valores de la pendiente y el coeficiente de determinación obtenidos para cada reacción.

Asimismo, la prueba de Anderson-Darling y Durbin-Watson fueron ejecutadas y los resultados se describen en el Cuadro L.6.

Cuadro L.4. Datos experimentales para el cálculo de la constante de velocidad de reacción para aguas residuales.

Tiempo (min)	Hidrocarbón sin modificar			Sin hidrocarbón		
	Absorbancia (A)	Ln (A)	1/A	Absorbancia (A)	Ln (A)	1/A
0,0	0,356	-1,033	2,809	0,309	-1,174	3,236
0,5	0,324	-1,127	3,086	0,273	-1,298	3,663
1,0	0,263	-1,336	3,802	0,206	-1,580	4,854
1,5	0,208	-1,570	4,808	0,136	-1,995	7,353
2,0	0,170	-1,772	5,882	0,110	-2,207	9,091
3,0	0,113	-2,180	8,850	0,029	-3,540	34,483
4,0	0,059	-2,830	16,949			
5,0	0,022	-3,817	45,455			

Cuadro L.5. Constante de velocidad de reacción y coeficiente de determinación para las reacciones con aguas residuales.

Reacción	Primer orden		Segundo orden	
	k (min^{-1})	R^2	K' (min^{-1})	R^2
Aguas residuales con hidrocarbón	0,5360	0,9618	7,0738	0,7268
Aguas residuales sin hidrocarbón	0,7766	0,9359	9,5609	0,7422

Al igual que con la matriz de agua sintética el valor de P en las pruebas de Anderson-Darling es mayor al nivel de significancia escogido para todos los casos ($\alpha = 0,05$) por lo que los residuos se distribuyen normalmente. Los resultados de la prueba de Durbin-Watson reflejan que no existe autocorrelación o bien que no se puede determinar con certeza. Sin embargo, dado que el valor obtenido para la reacción de primer orden con hidrocarbón es muy cercano al valor de D_U se podría decir que la indefinición tiende a una “no autocorrelación”.

Cuadro L.6. Resultados de pruebas estadísticas para corroborar la bondad de ajuste de la regresión lineal para aguas residuales.

Reacción	Primer orden		Segundo orden	
	<i>Anderson-Darling</i>	<i>Durbin-Watson</i>	<i>Anderson-Darling</i>	<i>Durbin-Watson</i>
	0,578	1,11228	0,844	1,26452
Con hidrocarbón	Distribución normal	Indeterminado	Distribución normal	Indeterminado
	0,402	1,75400	0,870	1,60325
Sin hidrocarbón	Distribución normal	No autocorrelación	Distribución normal	No autocorrelación

M. Variaciones de pH en la matriz de agua sintética y aguas residuales

Cuadro M.1. Valores de pH en diferentes etapas para cada corrida con agua sintética.

Experimento	pH antes de catalizador	pH al final del tiempo de contacto	pH inicial	pH final
1.1	5,93	5,93	4,06	4,07
1.2	5,75	5,75	4,06	4,06
2.1	5,96	10,00	6,80	6,54
2.2	5,93	9,34	6,96	6,40
3.1	6,06	6,06	9,95	6,70
3.2	6,28	6,28	9,97	5,88
4.1	5,95	5,65	9,95	6,50
4.2	5,90	5,67	9,95	6,81
5.1	5,94	9,04	4,05	4,96
5.2	5,97	9,15	4,05	5,05
6.1	5,82	5,79	6,85	4,50
6.2	5,67	5,78	6,93	4,54
7.1	5,86	5,87	7,28	4,58
7.2	6,08	6,06	6,99	4,54
8.1	5,96	8,34	9,96	6,60
8.2	6,28	8,60	9,98	6,66
9.1	6,39	6,32	4,11	4,04
9.2	5,89	5,82	4,11	4,01
10.1	5,88	5,65	9,93	6,87
10.2	5,74	5,47	9,97	6,78
11.1	5,68	-	9,93	9,65
11.2	5,41	-	10,07	10,01
12.1	5,38	-	4,03	3,90
12.2	6,02	-	4,07	3,98
13.1	5,68	-	7,03	4,08
13.2	4,89	-	7,20	5,19

Cuadro M.2. Valores de pH en diferentes etapas para cada corrida con aguas residuales.

Experimento	pH antes de catalizador	pH al final del tiempo de contacto	pH inicial	pH final
15.1	5,92	5,98	9,94	9,27
15.2	5,93	5,99	9,95	9,23
16.1	5,73	-	10,02	9,56
16.2	5,80	-	9,99	9,49

N. Dosis efectiva de ozono en cada experimento

Para la determinación de la dosis efectiva de ozono se calculó primeramente el ozono alimentado al reactor (ecuación 3.6), luego se determinó el ozono en la corriente gaseosa (ecuaciones 3.4 y 3.5), es decir, el ozono que no reaccionó y con estos datos se estimó la dosis efectiva de ozono (ecuaciones 3.7 y 3.8). A continuación, se presenta una muestra de cálculo y la dosis efectiva para cada uno de los ensayos con agua sintética y aguas residuales.

- Flujo de ozono

$$\text{Flujo de } O_3 \text{ (mg/min)} = \frac{4,8 \text{ g}}{\text{h}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}$$

$$\text{Flujo de } O_3 = 80 \text{ mg/min}$$

- Ozono alimentado al reactor

$$O_3 \text{ alimentado (mg)} = \text{Flujo de } O_3 * \text{tiempo de ozonización} \quad 3.6$$

$$O_3 \text{ alimentado (mg)} = 80 \frac{\text{mg}}{\text{min}} * 10 \text{ min}$$

$$O_3 \text{ alimentado} = 800 \text{ mg}$$

- Ozono en corriente gaseosa

$$O_3 \text{ (mg)} = \frac{5,10 * 0,1025 * 48}{2} = 12,545$$

Se repitió el proceso con la otra trampa y la cantidad de ozono en la corriente gaseosa corresponde a la sumatoria de la cantidad de ozono en cada trampa.

$$O_3 \text{ en corriente gaseosa (mg)} = O_3 \text{ trampa 1} + O_3 \text{ trampa 2} \quad 3.5$$

$$O_3 \text{ en corriente gaseosa} = 12,545 + 0,246 = 12,791 \text{ mg}$$

- Dosis efectiva de ozono

$$Dosis\ efectiva\ de\ O_3\ (mg) = O_3\ alimentado - O_3\ en\ corriente\ gaseosa \quad 3.7$$

$$Dosis\ efectiva\ de\ O_3 = 800 - 12,791 = 787,21\ mg$$

$$Dosis\ efectiva\ de\ O_3\ (mg/L) = \frac{O_3\ alimentado - O_3\ en\ corriente\ gaseosa}{volumen\ de\ fase\ líquida\ en\ reactor} \quad 3.8$$

$$Dosis\ efectiva\ de\ O_3 = \frac{800 - 12,791}{1} = 787,21\ mg/L$$

Cuadro N.1. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con agua sintética.

Experimento	Trampa	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Volumen consumido (mL)	Ozono en gas (mg)	Ozono en gas total (mg)
1.1	1	0,00	5,10	5,10	12,545	12,791
	2	5,10	5,20	0,10	0,246	
1.2	1	5,20	24,50	19,30	47,473	47,719
	2	24,50	24,60	0,10	0,246	
2.1	1	0,00	41,40	41,40	101,833	101,956
	2	41,40	41,45	0,05	0,123	
2.2	1	0,00	55,00	55,00	135,286	135,532
	2	5,00	5,10	0,10	0,246	
3.1	1	5,10	5,20	0,10	0,246	0,246
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
3.2	1	5,20	5,25	0,05	0,123	0,123
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
4.1	1	0,00	0,10	0,10	0,246	0,246
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
4.2	1	0,10	1,20	1,10	2,706	2,706
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	

Cuadro N.1. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con agua sintética (continuación).

Experimento	Trampa	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Volumen consumido (mL)	Ozono en gas (mg)	Ozono en gas total (mg)
5.1	1	0,00	11,00	11,00	27,057	27,180
	2	11,00	11,05	0,05	0,123	
5.2	1	0,00	15,50	15,50	38,126	38,249
	2	15,50	15,55	0,05	0,123	
6.1	1	5,00	11,30	6,30	15,496	15,619
	2	11,30	11,35	0,05	0,123	
6.2	1	11,35	11,50	0,15	0,369	0,369
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
7.1	1	0,00	1,60	1,60	3,936	3,936
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
7.2	1	0,00	27,05	27,05	66,536	66,659
	2	3,65	3,70	0,05	0,123	
8.1	1	3,70	10,70	7,00	17,218	17,341
	2	10,70	10,75	0,05	0,123	
8.2	1	10,75	11,35	0,60	1,476	1,722
	2	11,35	11,45	0,10	0,246	
9.1	1	11,45	11,60	0,15	0,369	0,369
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
9.2	1	4,95	5,00	0,05	0,123	0,123
	2	0,00	0,00	0,00	0,000	
10.1	1	3,55	4,85	1,30	3,198	3,321
	2	4,85	4,90	0,05	0,123	
10.2	1	4,90	66,70	61,80	152,012	152,135
	2	11,40	11,45	0,05	0,123	

Cuadro N.1. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con agua sintética (continuación).

Experimento	Trampa	Volumen	Volumen	Volumen	Ozono en	Ozono en gas
		inicial (mL)	final (mL)	consumido (mL)	gas (mg)	total (mg)
11.1	1	0,00	46,30	46,30	113,886	115,116
	2	0,00	0,50	0,50	1,230	
11.2	1	0,00	42,40	42,40	104,293	105,523
	2	0,00	0,50	0,50	1,230	
12.1	1	0,00	37,00	37,00	91,010	91,502
	2	0,00	0,20	0,20	0,492	
12.2	1	0,00	43,00	43,00	105,769	106,015
	2	0,00	0,10	0,10	0,246	
13.1	1	0,00	52,00	52,00	127,906	128,398
	2	0,00	0,20	0,20	0,492	
13.2	1	0,00	38,00	38,00	93,470	93,716
	2	0,00	0,10	0,10	0,246	

Cuadro N.2. Cálculo de la dosis efectiva de ozono para cada ensayo con agua sintética.

Experimento	Tiempo (min)	Ozono alimentado al reactor (mg)	Ozono en corriente gaseosa (mg)	Dosis efectiva de ozono			
				Por corrida		Por experimento	
				mg	mg/L	mg, mg/L	%
1.1	10	800	12,79	787,21	787,21	769,75	96,22
1.2	10	800	47,72	752,28	752,28		
2.1	10	800	101,96	698,04	698,04	681,26	85,16
2.2	10	800	135,53	664,47	664,47		
3.1	10	800	0,25	799,75	799,75	799,82	99,98
3.2	10	800	0,12	799,88	799,88		
4.1	20	1600	0,25	1599,75	1599,75	1598,52	99,91
4.2	20	1600	2,71	1597,29	1597,29		

Cuadro N.2. Cálculo de la dosis efectiva de ozono para cada ensayo con agua sintética (continuación).

Experimento	Tiempo (min)	Ozono alimentado al reactor (mg)	Ozono en corriente gaseosa (mg)	Dosis efectiva de ozono			
				Por corrida		Por experimento	
				mg	mg/L	mg, mg/L	%
5.1	20	1600	27,18	1572,82	1572,82	1567,29	97,96
5.2	20	1600	38,25	1561,75	1561,75		
6.1	20	1600	15,62	1584,38	1584,38	1592,01	99,50
6.2	20	1600	0,37	1599,63	1599,63		
7.1	30	2400	3,94	2396,06	2396,06	2364,70	98,53
7.2	30	2400	66,66	2333,34	2333,34		
8.1	30	2400	17,34	2382,66	2382,66	2390,47	99,60
8.2	30	2400	1,72	2398,28	2398,28		
9.1	30	2400	0,37	2399,63	2399,63	2399,75	99,99
9.2	30	2400	0,12	2399,88	2399,88		
10.1	10	800	3,32	796,68	796,68	722,27	90,28
10.2	10	800	152,13	647,87	647,87		
11.1	10	800	115,12	684,88	684,88	689,68	86,21
11.2	10	800	105,52	694,48	694,48		
12.1	10	800	91,50	708,50	708,50	701,24	87,66
12.2	10	800	106,01	693,99	693,99		
13.1	10	800	128,40	671,60	671,60	688,94	86,12
13.2	10	800	93,72	706,28	706,28		

Cuadro N.3. Datos experimentales y cálculo del ozono en corriente gaseosa para cada ensayo con aguas residuales.

Experimento	Trampa	Volumen	Volumen	Volumen	Ozono en	Ozono en gas
		inicial (mL)	final (mL)	consumido (mL)	gas (mg)	total (mg)
15.1	1	0,00	16,80	16,80	41,324	41,570
	2	16,80	16,90	0,10	0,246	
15.2	1	0,00	34,40	34,40	84,615	84,738
	2	9,40	9,45	0,05	0,123	
16.1	1	0,00	61,30	61,30	150,782	151,274
	2	11,30	11,50	0,20	0,492	
16.2	1	0,00	52,80	52,80	129,874	130,243
	2	2,80	2,95	0,15	0,369	

Cuadro N.4. Cálculo de la dosis efectiva de ozono para cada ensayo con aguas residuales.


Experimento	Tiempo (min)	Ozono alimentado al reactor (mg)	Ozono en corriente gaseosa (mg)	Dosis efectiva de ozono			
				Por corrida		Por experimento	
				mg	mg/L	mg, mg/L	%
15.1	10	800,000	41,570	758,430	758,430	736,846	92,11
15.2	10	800,000	84,738	715,262	715,262		
16.1	10	800,000	151,274	648,726	648,726	659,242	82,41
16.2	10	800,000	130,243	669,757	669,757		

Cuadro N.5. Porcentaje promedio (%) de dosis efectiva de ozono para diferentes tipos de aguas.

Tipo de agua	Con hidrocarbón	Sin hidrocarbón
Sintética	96,71	86,66
Residuales	92,11	82,41

ANEXOS

A1. Resultados de análisis de la broza de café

	UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Centro de Investigación en Nutrición Animal Teléfono (506) 2511-2049 ó (506)2511-2055. Fax: 2234-2415 Ciudad de la investigación, Sabanilla, Montes de Oca, San José, Costa Rica	
	Código: R-TE-18	

INFORMACIÓN GENERAL DE LA SOLICITUD			
N° Contrato	Fecha de recepción de muestras:	Fecha de emisión informe:	Tipo de cliente:
GE-11688	14-09-2021 09:53:18	01-10-2021 14:07:51	Particular

INFORMACIÓN GENERAL DEL CLIENTE
Nombre de la empresa: Leonardo Santamaría Chinchilla
Nombre Solicitante: Leonardo Santamaría
Teléfono: 8744-4033
Dirección: Acosta
Correo Electrónico: leonardo.santamaria_c@ucr.ac.cr

INFORMACIÓN GENERAL DE LA(S) MUESTRA(S)
Tipo de muestra: Broza de café
Nombre o descripción del producto: Broza de café
Presentación de la muestra: Bolsa pl?stica
Fecha de toma de la muestra(s): 20-2-2021
Proceso de elaboración: proceso beneficio de café
Parte de la planta/animal que compone: n.a.
Procedencia Geográfica: San José-Acosta-Palmichal
Importado de: NO
Elaborado por: n.a.
Forma de muestreo utilizada: aleatorio

<ul style="list-style-type: none"> • El muestreo es responsabilidad del cliente y los resultados en este informe se refieren únicamente a las muestras ensayadas. • Los resultados químicos se reportan utilizando un factor de cobertura $k=2$ y una probabilidad de cobertura de 95% y corresponde al método de ensayo utilizado. • La incertidumbre se expresa de forma relativa o como un intervalo de confianza y reflejan la precisión del medido. • Para el análisis de energía bruta, el factor de conversión de 4,184 J/cal. • El método de Escherichia coli por NMP detecta las cepas indol positivas (95 %). • Documento no válido sin firmas originales. • Luego de tres meses se desecharán los informes de ensayo que no hayan sido retirados por el cliente. (El periodo será contado a partir del día en que se informa al cliente la emisión del ensayo) • Cualquier copia parcial de este documento invalida los resultados presentados en él. • Se conserva una muestra de respaldo por 3 meses. • Cualquier duda o consulta sobre los resultados emitidos, por favor comuníquese con servicio al cliente 2511-2049 o 2511-2055. • Los métodos AOAC citados son modificados para: Cenizas; Extracto etéreo; Fibra cruda; Fósforo; Pepsina; Sal; Fluoruros; Yodo; Grasa sobrepasante; minerales (Ca, Mg, K, Na, Fe, Zn, Mn y Cu) Azufre; Salmonella sp.; Fibra detergente ácido; Fibra detergente neutro; Cloruros en forrajes; Materia seca a 105°C; Almidón dietético; Fibra dietética total y Nitratos. Son métodos propios. Pectinas.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

id#
 Página # 1
 Contrato # GE-11688

Únicamente los análisis acreditados se muestran en color verde. Ver alcance de acreditación en www.eca.or.cr
 Cuando se reporten resultados en base fresca y seca, se muestran entre paréntesis redondos y cuadrados respectivamente. En caso contrario, se reporta solamente un dato entre paréntesis redondos correspondiente al valor tal como ofrecido

Muestra: GE-11688-1 (Broza de café®)			
Fecha de resultados:	Laboratorio:	Análisis:	Resultado:
2021-10-01 14:07:51	Química	Cenizas (1)	(0,89 ± 0,04) g/100 g [7,15 ± 0,25] g/100 g
2021-09-20 14:13:13	Química	Humedad a 60 °C (Materia Seca a 60 °C) (2)	(87,6 ± 0,6 (12,44 ± 0,08)) g/100 g
2021-09-21 14:00:51	Bromatología	Fibra Detergente Neutro (3)	(55,5 ± 1,6) g/100 g MS
2021-09-23 08:46:54	Bromatología	Fibra Detergente Ácida (4)	(31,4 ± 1,1) g/100 g MS
2021-09-23 14:20:12	Bromatología	Lignina Detergente Ácido (5)	(12,9 ± 0,8) g/100 g MS
2021-09-21 08:15:46	Bromatología	Materia seca a 105 °C (6)	(95,6 ± 1,0) g/100 g
2021-09-21 08:15:50	Bromatología	Materia seca (7)	(12,44 ± 0,08) g/100 g
2021-09-23 14:20:59	Bromatología	Hemicelulosas (8)	(24,0 ± 1,1) g/100 g MS
2021-09-23 14:21:04	Bromatología	Celulosa (9)	(18,5 ± 0,8) g/100 g MS

Métodos de referencia: (1)[AOAC 942.05]; (2)[Adapt. Goering y Van Soest. Forage Analysis, ARS/USDA]; (3)[AOAC 2002.04]; (4)[AOAC 973.18]; (5)[AOAC 973.18]; (6)[NFTA Method 2.1.4]; (7)[Goering, H.K. and P.J. Van Soest. 1970; NFTA 2.1.4. 2002]; (8)[AOAC 2002.04]; (9)[AOAC 973.18]

Firmas Responsables

Responsable Laboratorio Química

Ingeniero(a) Agrónomo Zootecnista Responsable

Responsable Laboratorio Bromatología

Responsable Laboratorio Microbiología

Las firmas indicadas en cada informe solo corresponden a los análisis solicitados y a los laboratorios que intervienen en su ejecución.

Firma Recibido

Nombre

Fecha

Fin del informe de ensayo

A2. Resultados del análisis elemental, humedad y cenizas



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA

Informe de resultados

EIQ Escuela de
Ingeniería Química

Informe de resultados

Caracterización de material

I. Información General

Identificación informe:	Fabiola Ramírez 01-112021
Fecha de recepción de las muestras:	07-10-2021
Persona que entrega la muestra:	Fabiola Ramírez
Cantidad de muestras:	4 (dos viales por cada una)
Fecha del reporte:	12-11-2021

II. Información de las muestras

Número de muestra	Descripción de la muestra	Ensayos solicitados
1	Hidrocarbon identificado como: Broza de café	Análisis elemental, humedad y cenizas
2	Hidrocarbon identificado como: HCC	Análisis elemental, humedad y cenizas
3	Hidrocarbon identificado como: HCCOH	Análisis elemental, humedad y cenizas
4	Hidrocarbon identificado como: HCCFe	Análisis elemental, humedad y cenizas

III. Resultados de humedad y ceniza

Ensayo	Método de referencia	Muestra #1	Muestra #2	Muestra #3	Muestra #4
Humedad (masa) (%)	ASTM E871-82(2019) (modificado)	10,0	0,84	6,93	1,58
Cenizas (masa) (%)	ASTM E1755-01(2015)	7,97	3,34	15,79	1,89
Fecha de análisis		03 y 04-11-2021			
Análisis realizados por:		Nohelia Guillén			

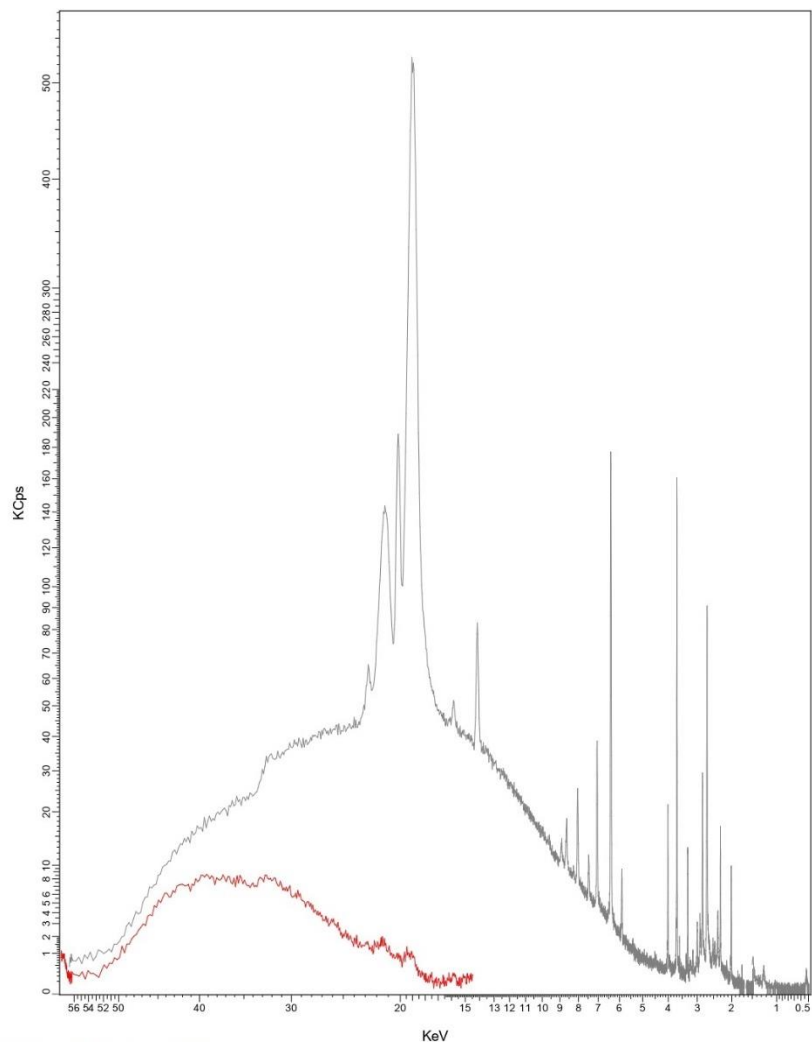
IV. Resultados de análisis elemental

Muestra	Contenido de carbono orgánico (% masa)	Contenido de nitrógeno (% masa)	Contenido de hidrógeno (% masa)	Contenido de azufre (% masa)	Contenido de oxígeno (% masa)
Muestra #1	43,1 ± 0,8	2,6 ± 0,6	6 ± 1	0,16 ± 0,01	N.R.
Muestra #2	61,5 ± 0,7	2,4 ± 0,2	5,3 ± 0,1	0,10 ± 0,01	N.R.
Muestra #3	51 ± 3	1,9 ± 0,2	4,5 ± 0,3	< 10 mg/kg	N.R.
Muestra #4	61,3 ± 0,3	3,0 ± 0,2	5,2 ± 0,4	0,10 ± 0,01	N.R.
Método de análisis	ISO 16948:2015				
Fecha de análisis	11-10-2021				-
Realizado por:	María Elena Sibaja				-

Notas:

- i) Los resultados de los análisis corresponden únicamente al material recibido.
- ii) Ubicación del laboratorio: Edificio de laboratorios de la Ciudad de la Investigación de la Universidad de Costa Rica, San Pedro, Montes de Oca.
- iii) Los ensayos siguen como referencia las buenas prácticas de laboratorio establecidas en la norma ISO 17025:2017 pero no están acreditadas.
- iv) Este informe podrá ser reproducido únicamente con la autorización de la Escuela de la Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica.

A3. Resultados de fluorescencia de rayos x



Hidrocarbón sin modificar

Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:27:35 AM

Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:24:40 AM

Sample: **Hidrocarbón sin modificar**

Measured on 11/4/2021 11:21:46 AM

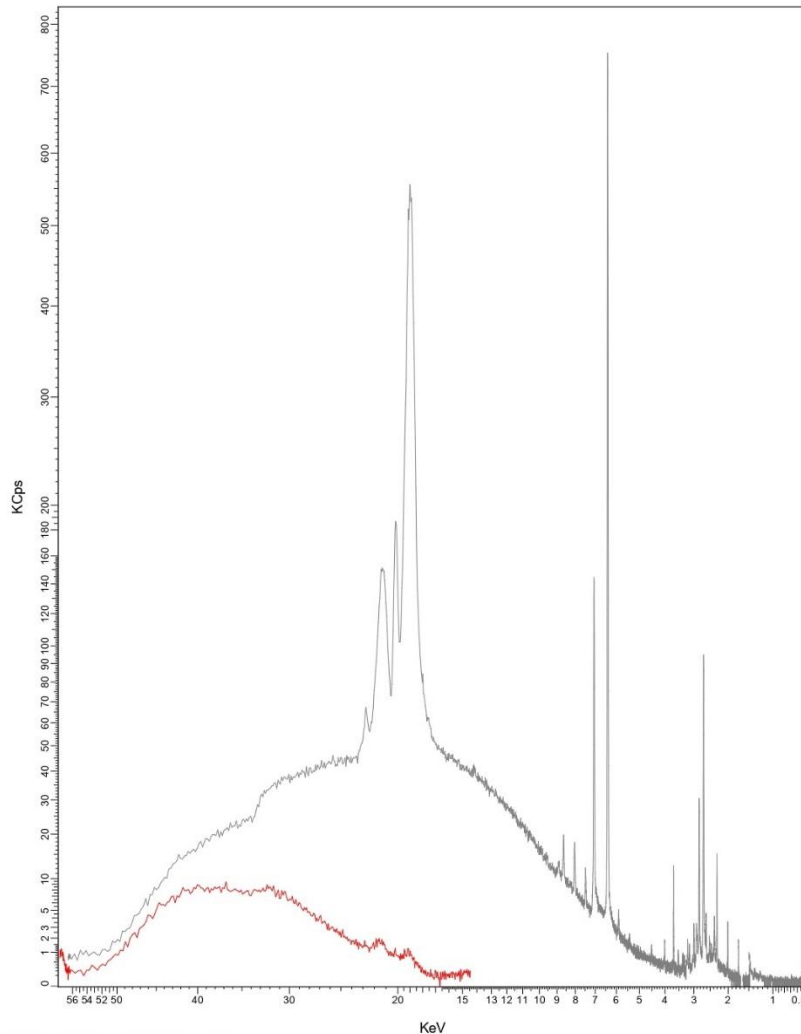
Sample measured by Admin

Measurement method: Full Analysis-AtmHe34mm

Sum	Rh	Ca	Fe	S	P	K
	520.4 KCps	157.8 KCps	176.0 KCps	15.8 KCps	9.8 KCps	12.2 KCps
7.9 %	6.9 %	4.75 %	1.46 %	0.442 %	0.427 %	0.349 %

Sr	Cu	Mn	Cl	Zn	Ni	Mg
44.3 KCps	17.1 KCps	6.7 KCps	1.1 KCps	8.1 KCps	5.5 KCps	0.3 KCps
0.138 %	884 PPM	670 PPM	495 PPM	362 PPM	342 PPM	287 PPM

Mo	Al	Ti	Cr
7.4 KCps	0.3 KCps	0.6 KCps	0.6 KCps
277 PPM	225 PPM	176 PPM	85.6 PPM



Hidrocarbón modificado con hierro
 Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:32:04 AM

Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:31:56 AM

Sample: **Hidrocarbón modificado con hierro**

Measured on 11/4/2021 11:29:36 AM

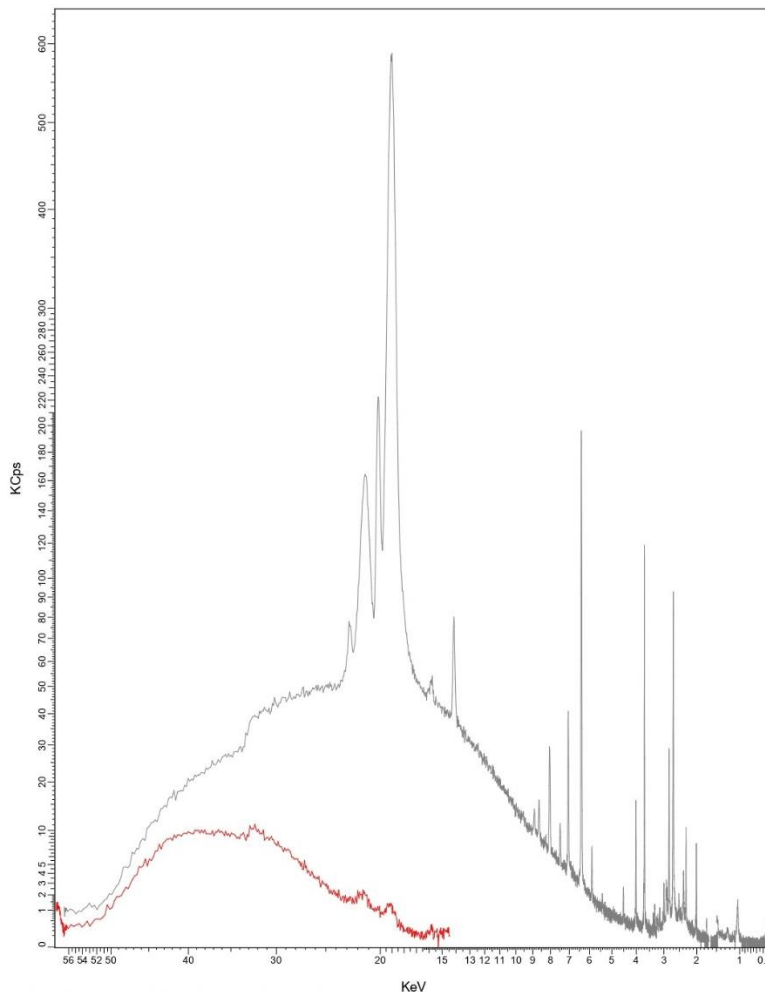
Sample measured by Admin

Measurement method: Full Analysis-AtmHe34mm

Sum	Rh	Fe	S	Ca	Cl	P
	547.3 KCps	761.2 KCps	14.8 KCps	11.9 KCps	4.0 KCps	3.3 KCps
7.6 %	4.4 %	6.03 %	0.422 %	0.351 %	0.193 %	0.147 %

Si	Cu	Zn	Pd	Mo	Ni	Al
1.7 KCps	9.4 KCps	8.8 KCps	0.5 KCps	9.5 KCps	4.9 KCps	0.2 KCps
0.125 %	510 PPM	416 PPM	402 PPM	364 PPM	320 PPM	222 PPM

Mn	Ti	K	Mg	Cr	Sr
2.2 KCps	0.7 KCps	0.5 KCps	0.1 KCps	0.8 KCps	2.7 KCps
199 PPM	196 PPM	157 PPM	107 PPM	99.8 PPM	86.5 PPM



Hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio
 Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:39:48 AM

Eval2 V2.5.585 Admin 11/4/2021 11:39:59 AM
 Sample: **Hidrocarbón modificado con hidróxido de sodio**
 Measured on 11/4/2021 11:37:08 AM
 Sample measured by Admin
 Measurement method: Full Analysis-AtmHe34mm

Sum	Rh	Ca	Fe	Na	P	S
	580.4 KCps	118.8 KCps	195.2 KCps	1.2 KCps	7.7 KCps	9.9 KCps
6.8 %	21 %	3.54 %	1.59 %	0.415 %	0.334 %	0.273 %

Sr	Cu	Ti	Pd	Mn	Ru	Ni
40.9 KCps	22.1 KCps	2.1 KCps	0.7 KCps	5.6 KCps	0.6 KCps	5.6 KCps
0.128 %	0.113 %	588 PPM	551 PPM	550 PPM	407 PPM	348 PPM

Mo	Zn	K	Mg	Cr
9.0 KCps	6.8 KCps	1.0 KCps	0.2 KCps	0.6 KCps
339 PPM	303 PPM	296 PPM	189 PPM	90.9 PPM

LCA-217-2021

4. Métodos de Análisis Químico Ambientales (MAQA) realizados de acuerdo con: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 23^{ra}. Edición. 2017 (para el método de referencia refiérase al alcance de acreditación en <https://www.eca.or.cr/>).
5. Documento confidencial para uso del solicitante. No puede reproducirse parcialmente sin autorización del Laboratorio.
6. La fecha de análisis queda comprendida entre la fecha de ingreso de la muestra al CICA y la fecha de emisión del reporte.
7. Las muestras a que se refiere este reporte se mantendrán en custodia por 7 días naturales luego de la emisión de este informe. Concluido este período se desecharán.
8. El laboratorio no asume ninguna responsabilidad sobre la preservación y representatividad de la(s) muestra(s) que no hayan sido recolectadas por el personal autorizado del laboratorio. En dicho caso, los resultados del presente informe reproducen las condiciones de la muestra tal como fue recibida y la información como la descripción, tipo de muestra, ubicación, fecha y hora de muestreo es suministrada por el solicitante.

----- Última línea -----



Firmado digitalmente por
VICTOR
GERARDO ARIAS
MORA (FIRMA)
Fecha: 2021.10.19
16:03:18 -06'00'

Víctor Gerardo Arias Mora
Encargado de Laboratorio

