



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Mineralización de aceites vegetales usados, utilizando procesos
avanzados de oxidación.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Licenciado en Química Industrial

PRESENTA:
Aarón Mizrain Neria Ignacio

ASESOR
Q.B.P. María del Rocío Ramírez Salgado

COASESOR
M.E. Victoria Oralia Hernández Palacios

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTÁZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Mineralización de aceites vegetales usados, utilizando Procesos Avanzados de Oxidación

Que presenta el pasante: Aarón Mizraín Nería Ignacio
Con número de cuenta: 308218068 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Octubre de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. María Guadalupe Pérez Caballero	
VOCAL	Q. Antonio García Osornio	
SECRETARIO	Q.B.P. María del Rocío Ramírez Salgado	
1er. SUPLENTE	Q. María del Carmen Campo Garrido Moreno	
2do. SUPLENTE	Q. Edna Berenice Zúñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

Dedicatoria

A través de la historia la química ha influido la vida del ser humano, desde su visión y comprensión del universo hasta la forma de preparar sus alimentos; de cosas grandes a pequeñas, la química está fuertemente enlazada con el humano.

La química es una ciencia especial, diferente a las demás, no se mantiene al margen con teorías, busca conocimiento a través de la manipulación de sustancias para crear otras nuevas.

Desafortunadamente la química ha sido una de las ciencias más usadas para que los humanos se dañen, desde una combinación de sustancias explosivas, hasta compuestos tóxicos usados en guerras y para contaminar su propio planeta, pasando por la pólvora, hasta el uso excesivo de combustibles.

Si hoy preguntáramos a los demás seres humanos, cual ha sido el impacto de la química en sus vidas, la respuesta usual será “poco o nada”, y en el peor de los casos, sería apreciada de una manera completamente negativa; contaminación, adulteración en los alimentos, cambio climático, son algunos de los conceptos que usualmente se asocian a la química.

Entonces como químicos ¿Qué estamos haciendo con esta disciplina?

La presente tesis está dedicada para todos aquellos químicos que buscan cambiar la percepción del mundo hacia esta ciencia, para aquellos químicos que buscan mejorar al mundo a través de esa transformación de sustancias, este trabajo lo dedico a todos aquellos que buscan el gran cambio a través de las pequeñas cosas...

Agradecimientos

Antes de iniciar este trabajo, quisiera tomar un espacio para agradecer a las personas que contribuyeron a su elaboración, sea grande su contribución o pequeña gracias.

Gracias a mi familia por su apoyo y su paciencia durante todos estos años, se ocuparía un gran espacio si los nombrara, pero ellos saben quiénes son.

Gracias a las profesoras Rocío Ramírez Salgado y Victoria Hernández Palacios, por la oportunidad que me brindaron, por su dirección y su paciencia.

Gracias a los químicos industriales: Jonathan Coranguez, Fabián Cureño y Natalia de la Rosa, compañeros de carrera, quienes me acompañaron a lo largo de este último paso.

Gracias a mí querida Universidad por este gran viaje.

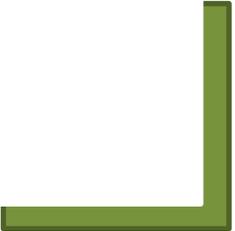
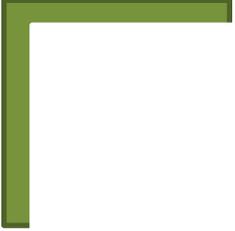
Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo general.....	13
2.2. Objetivos particulares.....	13
3. MARCO TEÓRICO	15
3.1. Aceite vegetal y su normatividad.....	15
3.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).	23
3.2.1. Reacción Fenton.	26
3.2.1.1. Proceso foto-Fenton.	28
3.2.1.2. Proceso foto-Fenton asistido.....	30
3.2.2. Reacción Fenton para aceite vegetal.	32
3.3. Sonicación.	34
3.4. Métodos de cuantificación.....	34
3.4.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO).	34
3.4.2. Determinación de peróxido de hidrógeno.	37
4. METODOLOGÍA	40
4.1. Materiales, muestra, reactivos y equipos.	40
4.2. Caracterización de la muestra.	42
4.3. Pruebas preliminares.	43
4.3.1. Relación hierro/peróxido.....	43
4.3.2. Comportamiento del peróxido de hidrógeno frente a la radiación UVC.	44
4.4. Métodos de cuantificación.....	45
4.4.1. Determinación de peróxido de hidrógeno.	45

4.4.1.1. Curvas de calibración para determinar peróxido de hidrógeno.	46
4.4.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO).	46
4.4.2.1. Curva de calibración para determinar la DQO.	47
4.5. Proceso foto-Fenton UVC.	48
4.5.1. Método foto-Fenton UVC.	49
4.5.1.1. Pre tratamiento de la muestra.	49
4.5.1.2. Mineralización de la muestra.	49
4.5.2. Método foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio.	49
4.5.2.1. Pre tratamiento de la muestra.	50
4.5.2.2. Mineralización de la muestra.	50
4.5.3. Cuantificación del peróxido de hidrógeno en las muestras.	50
4.5.4. Cuantificación de la Demanda Química de oxígeno.	51
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	54
5.1. Caracterización de la muestra.	54
5.2. Pruebas preliminares.	57
5.2.1. Relación hierro/peróxido de hidrógeno.	57
5.2.2. Descomposición del peróxido de hidrógeno con radiación UVC.	59
5.3. Métodos de cuantificación.	61
5.3.1. Demanda química de oxígeno.	61
5.3.2. Determinación de peróxido de hidrógeno.	63
5.4. Mineralización de la muestra.	66
5.4.1. Método foto-Fenton UVC.	66
5.4.1.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.	66

5.4.1.2 Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno.....	68
5.4.1.3. Determinación del porcentaje de mineralización.....	70
5.4.2. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio.	74
5.4.2.1. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio al 10%.....	74
5.4.2.1.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.	75
5.4.2.1.2. Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno. ...	77
5.4.2.1.3. Determinación del porcentaje de mineralización.....	79
5.4.2.2. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio al 20%.....	81
5.4.2.2.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.	82
5.4.2.2.2 Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno.	84
5.4.2.2.3. Determinación del porcentaje de mineralización.....	86
5.4.3. Comparación de foto-Fenton UVC, foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio al 10% y al 20%.	88
5.4.3.1. Comparación del peróxido de hidrógeno residual.	88
5.4.3.1. Comparación del porcentaje de mineralización.....	91
6. CONCLUSIONES	95
Bibliografía.....	98
Anexos.	106
Anexo 1. Métodos para caracterización de aceites vegetales (NMX-F- 475-SCFI-2005).....	106
Densidad relativa (NMX-F-075-SCFI-2012).....	106
Índice de refracción (Método del refractómetro de Abbe) (NMX- F-074-S-1981).....	107
Humedad y materia volátil (NMX-F-211-SCFI-2012).	108

Impurezas insolubles (NMX-F-215-SCFI-2006).....	108
Ácidos grasos libres (NMX-F-101-SCFI-2012).	109
Índice de yodo (NMX-F-152-SCFI-2011).	109
Anexo 2. Reacciones para la Demanda Química de Oxígeno.....	111
Ecuaciones para la curva de calibración usando al ácido ftálico (C ₈ H ₆ O ₄) como patrón.	111
Ecuaciones para la determinación de la DQO en la muestra.....	112
Anexo 3. Cálculos.....	114
Curva de calibración de DQO de ácido ftálico.....	114
Curva de calibración de H ₂ O ₂	116
Reacción Fenton.....	117
Cuantificación de peróxido de hidrógeno.....	118
Cuantificación de la DQO.	119
Anexo 4. Tratamiento de residuos.	121
Tratamiento de residuos provenientes de la determinación de la DQO.....	121
Tratamiento de residuos provenientes de la determinación de peróxido de hidrógeno.	121
Tratamiento de residuos provenientes de la Mineralización de la muestra.	122



INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El aceite vegetal es un ingrediente principal en el proceso de fritura de los alimentos y está formado por lípidos simples constituidos por ésteres de ácidos grasos con glicerol; una vez utilizado se convierte en un residuo que en la mayoría de los casos se vierte al drenaje, ocasionando un problema de contaminación significativo.

La contaminación por aceite puede ocurrir en el alcantarillado de las ciudades o en cuerpos de agua. La legislación mexicana no contempla un tratamiento específico para el aceite, estableciendo únicamente su remoción mecánica de las aguas residuales, por lo cual es necesaria la búsqueda de tratamientos que ayuden a su eliminación.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son métodos para el tratamiento de residuos, que se basan en la formación del radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), que tienen una baja selectividad y un gran poder oxidante; Los PAO, tienen como objetivo la mineralización del contaminante, que es la degradación de un compuesto orgánico hasta CO_2 y H_2O .

Algunos de los contaminantes que se han tratado con PAO son: Compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) plaguicidas, dioxinas y furanos, sustancias húmicas, compuestos inorgánicos, tintes, e inclusive algunos microorganismos.

El proceso Fenton es un PAO donde el radical hidroxilo se genera por descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno al combinarse con una sal de hierro (II) en un medio ácido.

Puede aumentar su eficacia cuando es asistido por radiación UV, esta variación se le conoce como proceso foto-Fenton, en donde se

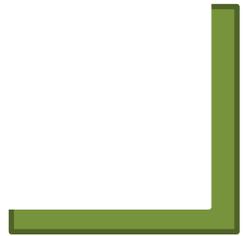
aprovecha la producción de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno.

El efecto oxidante del proceso Fenton se ve incrementado al incorporar persulfato de potasio que es un oxidante fuerte, con la característica de formar radicales bajo las mismas condiciones que el proceso Fenton.

En el presente trabajo se trató una muestra de aceite vegetal usado en el proceso de fritura de los alimentos, por medio del método foto-Fenton UVC (Ultra violeta de onda corta)¹ y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio, la reacción se monitoreó a través de la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Lo anterior con el fin de dar un tratamiento adecuado al aceite comestible vegetal usado que se ha convertido en un residuo y así contribuir a minimizar la contaminación de las aguas.

¹ UVC: Es la región del espectro electromagnético que corresponde al intervalo de 100 a 280 nm



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Llevar a cabo la mineralización de aceite vegetal comestible usado en la fritura de alimentos, mediante procesos avanzados de oxidación, foto-Fenton con luz ultra violeta de onda corta y foto-Fenton con luz ultra violeta de onda corta, adicionado con un oxidante fuerte, persulfato de potasio; como una alternativa para contribuir a la disminución de la contaminación de aguas residuales.

2.2. Objetivos particulares

- Probar la eficacia del método foto-Fenton UVC para la mineralización de aceite vegetal comestible usado en el proceso de fritura
- Comparar la capacidad de mineralización de los métodos foto-Fenton UVC y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio, a dos concentraciones, en aceite vegetal comestible usado.
- Determinar el porcentaje de mineralización utilizando la Demanda Química de Oxígeno, para cuantificar la materia orgánica residual.
- Monitorear la reacción de mineralización a través de la determinación del peróxido de hidrógeno presente en la reacción.



MARCO TEÓRICO

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Aceite vegetal y su normatividad.

El término aceite, hace referencia a todos los lípidos de origen vegetal, independientemente del estado físico que presenten. Estos, son lípidos simples formados por ésteres de ácidos grasos con glicerol. (Aylón, 2003)

En la actualidad, la fritura y la cocción de los alimentos en baño de aceite es una de las técnicas culinarias más empleadas a lo largo del mundo, favorecida principalmente, por el aumento en el consumo de comidas preparadas o precocidas, ya sea en el hogar o fuera de éste. La fritura de los alimentos se define como la cocción en aceite o grasa caliente a temperaturas elevadas (175-185°C), donde el aceite actúa como transmisor del calor produciendo un calentamiento rápido y uniforme en el alimento. (Albán, 2014)

En el mercado existen una gran cantidad de aceites usados para la fritura de alimentos, siendo los más importantes los aceites provenientes de la palma, soya, canola, oliva, maíz y girasol, pero debido a la gran cantidad de aceite usado en los procesos de fritura, los aceites provenientes de semillas son los más usados.

Algunas de las propiedades físicas que los aceites presentan son: (NMX-F-475-SCFI-2005, 2005)

- *Punto de fusión*: La mayoría de los aceites son líquidos a temperatura ambiente, por lo cual presentan puntos de fusión bajos. El punto de fusión de un aceite es más bajo cuando hay una mayor cantidad de ácidos grasos de cadena corta y a medida que se incrementa el número de insaturaciones.

- Densidad: Es la relación entre el peso y el volumen de una sustancia. Esta debe estar entre 0.914 a 0.925 de acuerdo a la normatividad mexicana.
- Índice de refracción: Es la relación que existe entre el ángulo de incidencia y el ángulo de refracción, que se forman al pasar un rayo de luz del aire a otro medio, en que la luz se propaga con diferente velocidad. Esta aumenta con la longitud de la cadena y con la cantidad de insaturaciones; al incrementarse estos, la densidad aumenta modificando el índice de refracción.
- Índice de yodo: Es la medida de la insaturación de las grasas y aceites.

De manera general, un aceite está compuesto por triglicéridos, que son moléculas de glicerol esterificada con tres ácidos grasos libres, siendo la formula general de estos: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, donde n varía en función del ácido graso y determina la longitud de la cadena. Los distintos ácidos grasos presentes en los aceites se presentan en la Tabla 1. (Aylón, 2003)

Tabla 1: Porcentajes en peso referidos a la fracción de ácidos grasos.

Aceite	Soja	Girasol	Cártamo	Algodón	Germen de maíz	Colza	Cacahuete	Pepita de uva
C 12:0	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
C 14:0	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 1.2	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.1
C 16:0	7-12	5-8	4-10	19-27	9-17	2-7	8-13	5-10
C 16:1	≤ 0.5	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 1	≤ 0.2	≤ 1	≤ 0.3	≤ 1.2
C 18:0	0-6	3-7	2-4	1-3	1-3	1-3	3-5	3-5
C 18:1	20-35	15-38	11-25	16-44	22-40	50-65	38-63	12-26
C 18:2	45-60	50-72	55-80	33-58	45-65	15-30	18-42	58-77
C 18:3	6-10	≤ 0.2	≤ 1	≤ 1	≤ 1.5	6-14	≤ 1	≤ 1
C 20:0	≤ 1	≤ 0.6	≤ 1	≤ 0.3	≤ 1	≤ 1.5	1-3	≤ 0.1
C 20:1	---	≤ 0.3	---	---	---	≤ 4.5	≤ 1	---
C 22:0	≤ 0.5	≤ 1	≤ 1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.5	2.5	---
C 22:1	---	---	---	---	---	≤ 5	---	---
C 24:0	---	---	---	---	---	≤ 0.2	1.3	---

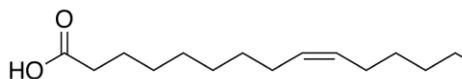
(Aylón, 2003)

Para el presente trabajo, se utilizó como muestra un aceite previamente usado en la fritura de alimentos en el hogar, de la marca Capullo, el cual según la etiqueta en el envase marca que es aceite puro de canola (Figura 1).



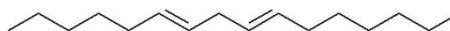
Figura 1: Etiqueta del Aceite Capullo

El aceite de canola, por sus siglas en inglés (Canadian Oil Low Acid), proviene de una variedad de semillas desarrolladas durante la década de los setenta por métodos de fitomejoramiento de la colza. Los ácidos grasos que se encuentran en mayor porcentaje, en el aceite de colza (Tabla 1), son los ácidos oleico (C18:1) y linoleico (C18:2) (Figura 2 y Figura 3). (Aylón, 2003)



Ácido oleico

Figura 2: Estructura del ácido oleico



Ácido Linoleico

Figura 3: Estructura del ácido linoleico

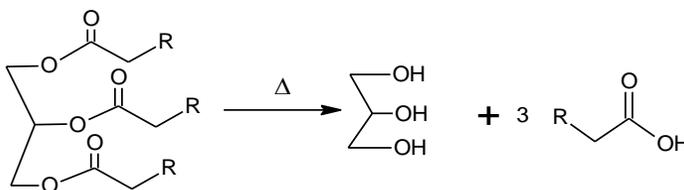
Durante el proceso de fritura, el aceite presenta un gran número de reacciones que alteran las propiedades nutricionales de los

compuestos, así como la formación de compuestos tóxicos, polímeros y monómeros de ácidos grasos y compuestos polares que pueden pasar al alimento frito y ser ingeridos.

Estas reacciones se ven favorecidas por el incremento de la temperatura, la cual ocasiona que los procesos químicos y enzimáticos se aceleren, además se ven favorecidas si se encuentran residuos de alimentos.

Los cambios o alteraciones que puede presentar un aceite durante el proceso de fritura son: (Aylón, 2003) (Hurtado, 2009) (Zárraga, 2012)

- Hidrólisis: Se produce en presencia de humedad y calor, lo que provoca la ruptura del enlace éster de los triglicéridos, que se descomponen en diglicéridos y monoglicéridos, así como ácidos grasos libres y en menor cantidad metilcetonas y lactonas (Ecuación 1).



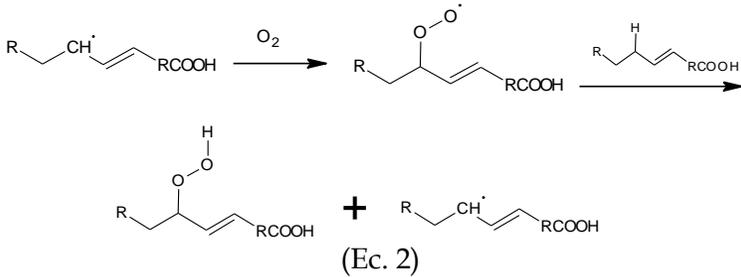
(Ec. 1)

Las alteraciones como consecuencia de la hidrólisis son:

- Decece el punto de humo².
- Aparecen olores y sabores indeseables.
- Incrementa la acidez.

² Punto de humo: Se refiere al punto de calentamiento donde se hace visible el humo que desprende el aceite.

- Oxidación: Es la alteración más común de los aceites, y se da por la acción del oxígeno sobre los ácidos grasos, formando hidroperóxidos, además de peróxidos y radicales libres. Este tipo de alteraciones, sigue una vía radicales libres (Ecuación 2).



Las alteraciones como consecuencia de la oxidación son:

- Aparecen olores y sabores indeseables.
 - Oscurecimiento del aceite.
 - Aumento de la viscosidad y aparición de espuma.
- Polimerización: La presencia de radicales libres, que se combinan entre sí o con ácidos grasos, pueden formar polímeros con distinta longitud o radicales, o compuestos cíclicos (principalmente frente a dobles enlaces).

Las alteraciones como consecuencia de la polimerización:

- Aumento de la viscosidad y aparición de espuma.
- Formación de una capa plástica en la superficie del aceite. (Hurtado, 2009) (Aylón, 2003) (Zárraga, 2012)

Estas alteraciones en el aceite traen como consecuencia que pierda sus propiedades para consumo humano, pues algunos compuestos formados resultan tóxicos al ser consumidos.

Al verterse por el fregadero, el inodoro u otros, se convierte en una fuente de contaminación de aguas. La presencia de aceite como

contaminante en aguas tiene como consecuencia el incremento de la DQO, parámetro relacionado con la cantidad de materia orgánica presente; al entrar en contacto con el agua el aceite se difunde por la superficie, reduciendo la oxigenación, a través de la interfase aire-agua y la actividad fotosintética, ya que absorbe la radiación solar; estas interferencias traen como consecuencia la disminución del oxígeno disuelto en el agua. El aceite en unión con algunos restos de jabones y detergentes, llegan a provocar “bolas de grasa”, capaces de generar problemas en el alcantarillado de las ciudades (**Figura 4**) (González Canal, 2005)



Figura 4: Bola de grasa generada por el desecho de aceite en el alcantarillado

El incremento del uso de aceite en la cocina, ha traído como consecuencia la existencia de un desecho, que corresponde a los aceites ya usados en los procesos de fritura o cocción, que genera una problemática ambiental, ya que por cada litro de aceite usado, que es vertido indiscriminadamente, se contaminan alrededor de 1000 litros

de agua, por lo cual dar un tratamiento adecuado a este residuo, es de vital importancia. (Albán, 2014)

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) establece que un residuo es un material o producto cuyo propietario o poseedor desecha, y que puede ser susceptible de ser valorizado o requiere sujetarse a un tratamiento o disposición final, además establece que la responsabilidad de los residuos recae en su generador, por lo cual como generadores de residuos de aceite, la responsabilidad de dar un adecuado tratamiento o una disposición final recae en nosotros.

Dentro de la LGPGIR, el aceite es clasificado como un residuo de manejo especial, estos residuos son generados a partir de la realización de actividades que satisfacen necesidades de la sociedad, para los cuales solo se establece el confinamiento como parte de su disposición final. Además en la norma oficial 001 de la SEMARNAT, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales, clasifica a los aceites como un contaminante básico, los cuales son compuestos que pueden ser removidos por tratamientos convencionales, sin dar un tratamiento a fondo más que la remoción mecánica. (LGPGIR, 2003) (NOM-001-SEMARNAT-1996, 1996)

A nivel internacional existen regulaciones que buscan dar una solución a la problemática generada por el aceite, estableciendo medidas de prevención para la contaminación por aceites comestibles, tales como su recolección y almacenamiento para su posterior reciclaje o aprovechamiento, pero aunque se buscan soluciones, en países como Reino Unido existen sanciones de cárcel para quien deseché el aceite en el drenaje, la problemática persiste, debido a que hay puntos difíciles de regular, tales como los hogares. (Jefatura del Estado, 2011) (Environmental Protection Agency, 2017) (Law Commission., 1991)

En México, la legislación ambiental, no contempla un tratamiento para los aceites de deshecho, y no existe una cultura de separación

adecuada, siendo la práctica más común su desecho al alcantarillado, pudiendo aprovecharse para la transformación en biodiesel o su reciclaje, por lo que es necesario un tratamiento que asegure la disminución o eliminación, al presentarse como contaminante en aguas residuales.

3.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

Las aguas residuales son aquellas provenientes de las descargas de usos municipales, industriales y comerciales, de composición variada y su tratamiento es de suma importancia, ya que la presencia de contaminantes en éstas provoca daños al medio ambiente y a la salud. (Romero Aguilar, Colín Cruz, Sánchez Salinas, & Sánchez Salinas, 2009)

La contaminación orgánica en aguas causa enfermedades así como otros problemas a nivel ecológico, haciéndose necesario usar métodos eficientes para el tratamiento de los contaminantes orgánicos; por lo que se han empleado tecnologías capaces de remover o lograr su descomposición, evitando así mismo la formación de productos intermedios o finales que también sean tóxicos. Estas tecnologías consisten principalmente en técnicas convencionales de separación de fases (procesos de adsorción, técnicas de filtrado) y métodos que destruyen los contaminantes (oxidación/reducción química). (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004)

Se ha observado con frecuencia que los contaminantes orgánicos no son susceptibles a tratamientos convencionales, ya que se caracterizan por una alta estabilidad química y por la dificultad para ser completamente mineralizados. En estos casos, es necesario utilizar sistemas reactivos mucho más efectivos que los adoptados en los procesos de purificación convencionales, en los que éstos se ayuden de la oxidación química.

La oxidación química tiene como finalidad la mineralización de los contaminantes o su transformación en productos inocuos. Los métodos basados en la destrucción química, brindan una solución adecuada al problema de la eliminación de contaminantes, a diferencia de aquellos en los que solo se realiza una separación de fases con el consiguiente problema de la eliminación final. (Andreozzi, Caprio, & Insola, 2000)

Los llamados Procesos Avanzados de Oxidación, son técnicas de oxidación química particularmente convenientes, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables los contaminantes orgánicos.

Los PAO se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante.

Debido a que los PAO incluyen diferentes combinaciones, estos se pueden clasificar de acuerdo a aquellos procesos que utilizan o no radiación para la generación del radical hidroxilo (Tabla 2). (Doménech, 2001)

Tabla 2: Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($O_3 + OH^-$)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($O_3 + H_2O_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Fenton ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2$)	Foto-Fenton ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2 + UV \text{ Vis}$)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno ($UV + H_2O_2$)
Radiólisis γ	UV/Ozono ($O_3 + UV$)
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea ($UV + \text{ semiconductor}$)
Descarga electrohidráulica	Desinfección (UVC)
Oxidación en agua sub y supercrítica	Fotosensibilización ($UV \text{ vis} + \text{ cromóforo}$)
Ultrasonido	

(Plata, 2009)

Los PAO presentan algunas ventajas sobre los métodos tradicionales para el tratamiento de residuos: (Litter, 2005) (Blanco, Rodríguez, & Fernandez, 2000)

- Logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en compuestos inocuos.
- Pueden mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.

- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales, como por ejemplo el cloro.
- Como procesos auxiliares, pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación.
- Como procesos de pre-tratamiento, permiten incrementar la biodegradabilidad de contaminantes refractarios previamente al tratamiento biológico.
- En muchos casos consumen menos energía en comparación con otros métodos.
- Existe una gran diversidad de tecnologías de este tipo, con un amplio campo de aplicación
- No generan residuos peligrosos que requieran tratamiento posterior, pues el peróxido de hidrógeno por efecto de la radiación UV se descompone y el hierro en solución se ocupa en cantidades muy pequeñas (proceso Fenton). (Litter, 2005)

Algunos de los contaminantes que se han tratado con PAO son: Compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos orgánicos semivolátiles (COSV), plaguicidas, dioxinas y furanos, sustancias húmicas, compuestos inorgánicos, tintes e inclusive algunos microorganismos. (Huang, 1993) (Herrera, 2014)

3.2.1. Reacción Fenton.

H. J. H. Fenton descubrió en 1894 la posibilidad de la oxidación de numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa, mediante el agregado simultáneo de un catalizador de Fe, Cu, Zn, Ti, Mg, los cuales tienen características especiales en la transferencia del oxígeno que mejoran el uso del peróxido de hidrógeno como oxidante, además tienen una energía catalítica suficiente para generar radicales altamente reactivos. (Carriazo, Bossa-Benavides, & Castillo, 2012) (GilPavas, 2011)

La reacción Fenton es un PAO donde el responsable de la oxidación es el radical hidroxilo HO•. Este radical libre, es muy reactivo y, en este caso, se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno al combinarlo con una sal de hierro (II) en un medio ácido, a esta mezcla se le denomina como reactivo Fenton, (Ecuación 3). (Plata, 2009)



En la preparación del reactivo Fenton es importante establecer la relación entre el hierro y el peróxido de hidrógeno; cuando la concentración de hierro es alta, el radical hidroxilo formado puede reaccionar con el exceso de hierro (Ecuación 4), disminuyendo así la eficacia de la reacción.



El pH indicado para el reactivo Fenton es de 3, ya que a este pH es menor la formación de complejos de hierro e hidróxido, además a este pH se favorece la formación de radicales hidroxilo, dado que a pH alcalinos la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo compite con la formación de radicales perhidroxilo (HOO•) que son menos reactivos (ecuación 5). (Mota, 2008) (Doménech, 2001)



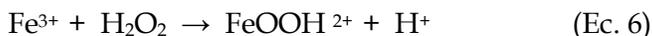
En la Tabla 3 se muestran los potenciales normales de óxido-reducción en medio ácido de distintos oxidantes químicos, en la cual se compara el poder oxidante del radical hidroxilo con respecto a otros agentes oxidantes, como se observa dicho poder oxidante es solamente superado por el Flúor. (Jurado, 2009)

Tabla 3: Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68

(E. Neyens, 1998)

Dentro del proceso Fenton el ión Fe (III) puede reducirse nuevamente a Fe (II) por efecto del peróxido de hidrógeno (Ecuación 6), lo que da una ventaja al método Fenton, la regeneración de Fe(II), por lo cual es necesario que el peróxido de hidrógeno se encuentre en exceso con respecto al hierro. (E. Neyens, 1998)



3.2.1.1. Proceso foto-Fenton.

La región fotoquímicamente activa en el espectro electromagnético corresponde a la región ultra violeta (UV) el cual puede ser dividido en las siguientes sub bandas (Tabla 4)

Tabla 4: Clasificación de la radiación UV en función de la longitud de onda

Nombre	Abreviatura	Longitud de onda (nm)
Ultravioleta A (onda larga)	UVA	400 - 315
Ultravioleta B (onda media)	UVB	315 - 280
Ultravioleta C (onda corta)	UVC	280 - 100

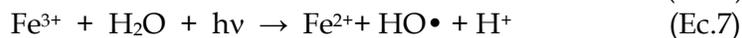
(Doménech, 2001)

Las radiaciones de longitud de onda por debajo de 280 nm, tienen alta energía y generan la fotólisis del peróxido de hidrógeno, dando lugar a la formación de radicales hidroxilo.

El proceso foto-Fenton se basa en la generación de radicales hidroxilo por medio de las reacciones de óxido reducción que suceden debido a la acción de la radiación UV y la presencia de un agente oxidante como lo es el peróxido de hidrógeno. Pueden clasificarse dependiendo de la radiación UV utilizada como: foto-Fenton UVA, UVB o UVC. (Mejia, Ocampo, Restrepo, & Martin, 2011) (Doménech, 2001)

El proceso foto-Fenton es usado cuando se requiere una reducción mayor de la Demanda Química de Oxígeno. En este proceso al igual que en el método Fenton tradicional el Fe (II) se oxida a Fe (III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo (Ecuación.3). Sumado a esto el empleo de la radiación UV incrementa el poder de oxidación por la fotoreducción de Fe (III) a Fe (II), con lo que se tiene un proceso fotocatalítico (Ecuación. 7), además el foto-Fenton UVC, aprovecha la producción de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno (Ecuación 8), aumentando así

la eficiencia de este método. (Mejia, Ocampo, Restrepo, & Martin, 2011) (García, 2009) (Doménech, 2001)



Una ventaja del Proceso foto-Fenton frente a otros PAO fotoquímicos es que la profundidad de penetración de la luz es grande, pues al estar el catalizador en disolución permite una mayor penetración de la luz UV en el sistema, otra ventaja es que al ser una reacción fotocatalizada, la concentración de Fe (II) en el sistema puede ser pequeña, pues como se vio anteriormente, por efecto de la radiación UV este se regenera constantemente. (García, 2009)

3.2.1.2. Proceso foto-Fenton asistido.

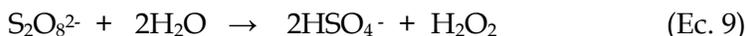
El persulfato de potasio posee un elevado potencial normal de oxidación (Tabla 5), además es generador de radicales, debido a esto ha sido utilizado en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos, o aumentando también la eficiencia del proceso foto-Fenton. (Sankar, Sai, & Vijayanand, 2017)

Tabla 5: Potenciales redox de algunos oxidantes inorgánicos

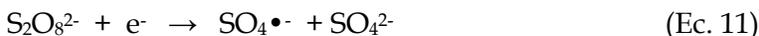
Especie	E° (V, 25°C)
Ozono	2.08
Persulfato	2.08
Peroximonosulfato	1.82
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato	1.68
Hipoclorito	1.64
Cloro gaseoso	1.36
Oxígeno disolución acuosa	1.23

(E. Neyens, 1998)

Esta eficiencia del proceso foto-Fenton se debe a un incremento en la concentración de los radicales HO• en el sistema, ya sean producidos por el radical sulfato (SO₄•⁻), o por medio de la generación de peróxido de hidrógeno causada por el persulfato, (Ecuaciones 9 y 10) (GilPavas, 2011)



Los radicales sulfato, al igual que los radicales hidroxilo, son altamente oxidantes y pueden ser generados ya sea por la descomposición del persulfato, por reacción con el Fe (II) presente en el reactivo Fenton o incluso por acción de la radiación UV, (Ecuaciones 11, 12 y 13). (Monteagud, Durán, González, & Expósito, 2015)

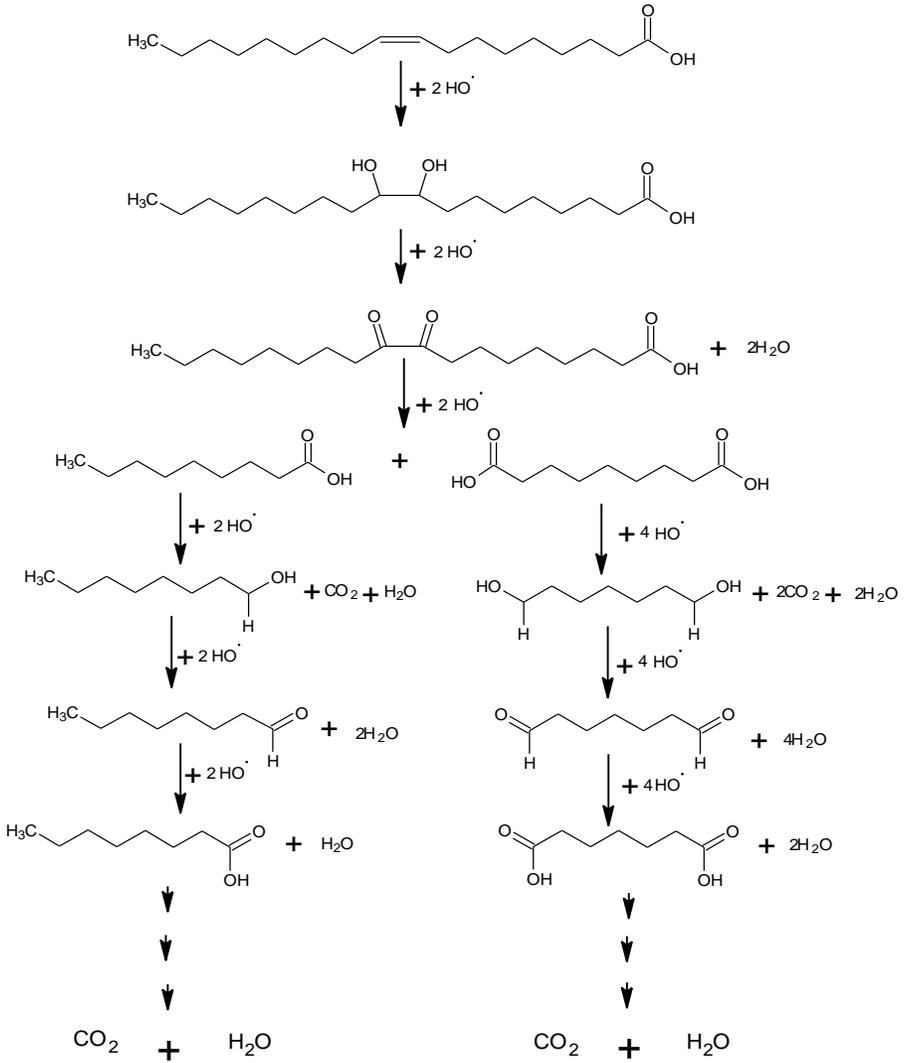


3.2.2. Reacción Fenton para aceite vegetal.

Como se mencionó anteriormente, la reacción Fenton, se aplica para el tratamiento de contaminantes de tipo orgánico, por lo tanto, es una alternativa adecuada para tratar al aceite comestible vegetal usado que se ha convertido en un residuo, con el fin de contribuir a minimizar la contaminación de las aguas, esto de acuerdo a la ecuación 14, recordando que el ácido oleico es el componente principal de la muestra.



Teniendo en cuenta la ecuación anterior se propone la siguiente ruta de oxidación para el ácido oleico, Esquema 1.



Esquema 1: Ruta de oxidación para el ácido oleico

3.3. Sonicación.

El ultrasonido se define como una forma de energía que viaja en ondas de sonido iguales o mayores a 20,000 vibraciones por segundo, o una frecuencia mayor a 16 KHZ (Robles, 2012)

La sonicación es el acto de aplicar energía procedente del ultrasonido a una muestra; el ultrasonido se transmite a través de un líquido, debido a la presión causada por la agitación vibracional, generando cambios en las propiedades de la muestra. Este cambio se da por efecto de la cavitación, el cual es el fenómeno de formación, crecimiento y colapso de micro burbujas en la fase líquida. (Gregory Chatel, 2016) (Reyes, 2009)

El colapso de las micro burbujas formadas en la cavitación trae como consecuencia la aparición de agitación, turbulencia, micro chorros, ondas de choque, generación de radicales libres y sonoluminiscencia, que provoca un incremento en la temperatura del líquido y cambios en la velocidad de fluido. Así se ha logrado el mejoramiento de reacciones químicas, la emulsificación de aceites y la degradación química. (Sukhvir Kaur Bhangu, 2016)

3.4. Métodos de cuantificación.

3.4.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Los análisis de materia orgánica en agua y aguas residuales se pueden clasificar en dos tipos: los que cuantifican la materia orgánica, como una mezcla de constituyentes orgánicos con una característica en común y los que cuantifican compuestos orgánicos específicamente. (Georges, Eaton, & Baxter, 1999)

La materia orgánica presente en aguas residuales está formada por constituyentes orgánicos en diversas fases de oxidación; algunos pueden oxidarse mediante procesos biológicos (cuantificados mediante la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)) o por procesos químicos (cuantificados mediante la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Carbono Orgánico Total (COT)). La DQO cuantifica toda la materia oxidable, a diferencia del COT, que cuantifica únicamente el carbono oxidable, actualmente no existen normas mexicanas que contemplen la cuantificación por COT, a diferencia de la DQO y la DBO que son los principales métodos de cuantificación de los contaminantes en aguas residuales, además, en el caso del COT, éste requiere de equipos específicos para la cuantificación, a diferencia de los otros métodos. (Ronzano & Dapena, 2004)

La demanda química de oxígeno (DQO), es un método que cuantifica la cantidad total de materia orgánica, en aguas residuales, por medio de la medición del oxígeno consumido en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales, conforme a la Ecuación 15, esto de acuerdo a la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2011, 2011.

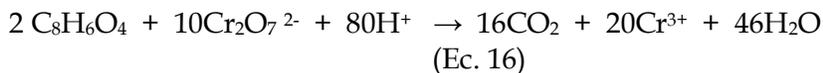


Esta determinación cuenta con dos métodos, de reflujo a tubo abierto y de tubo sellado. Este último es un método espectrofotométrico; donde la materia orgánica (biftalato de potasio como patrón primario), se oxida mediante digestión ácida.

El método consiste en la oxidación de una muestra, mediante la digestión con ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata^{3, 4}, dando así un cambio de coloración de naranja a

³ El sulfato de plata ayuda a la oxidación de la materia orgánica procedente de compuestos volátiles alifáticos, disminuyendo así las interferencias en el método

verde, debido a la reducción de Cr (VI) a Cr (III), de acuerdo a la Ecuación 16.



Para establecer las ecuaciones de la DQO (Ecuación 16 y 17), el biftalato de potasio (Figura 5) es sustituido por ácido ftálico (Figura 6), pues a las condiciones de trabajo, pH de 1, el potasio presente en el biftalato de potasio es sustituido por un protón, ambas ecuaciones se relacionan por medio de la cantidad de dióxido de carbono generado, por lo cual usando esta estequiometria se determina que el consumo de 1 mol de dicromato de potasio, equivale a 1.5 moles de oxígeno (Ver anexo 2 y 3). (NMX-AA-030/2-SCFI-2011, 2011)

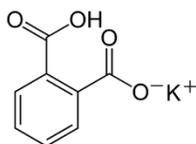


Figura 5: Biftalato de potasio

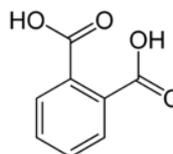
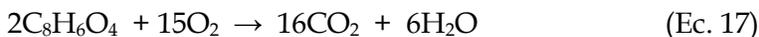


Figura 6: Ácido Ftálico



El valor de la DQO, determinado a través del método de dicromato, puede ser considerado como la medida de la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química de la materia orgánica presente en el agua, ya que bajo las condiciones de esta prueba, los compuestos orgánicos son fácilmente oxidables, siendo utilizada para medir el grado de contaminación en aguas.

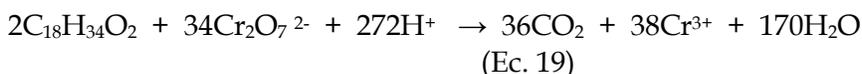
⁴ Si las muestras presentan una alta concentración de cloruro se les adiciona sulfato de mercurio, debido a que el biftalato de potasio o el aceite no presentan cloruros, este no será necesario.

Un aspecto importante de los PAO es que ayudan a disminuir el contenido de materia orgánica en las aguas residuales, que se expresa como una disminución en la Demanda Química de Oxígeno (DQO). (Nogueira, Trovó, da Silva, & Villa, 2007)

Para cuantificar la materia orgánica residual después de la mineralización se utiliza la DQO, esto debido a que el aceite es un compuesto orgánico que por medio de esta técnica se puede oxidar. Para establecer la ecuación de la DQO (ecuación 18) se toma en cuenta al ácido graso que se encuentra en mayor cantidad en el aceite de colza, que es ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) (Tabla 1) (ingrediente principal del aceite capullo, Figura 1).



Y la reacción experimental, para esta determinación: (Ecuación 19)



Ambas reacciones se relacionan por medio del dióxido de carbono formado, siendo esta relación de 1 mol de dicromato de potasio, que equivale a 1.5 moles de oxígeno (Ver anexos 2 y 3).

3.4.2. Determinación de peróxido de hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, el peróxido de hidrógeno es el responsable de la formación del radical hidroxilo, que es el oxidante principal en los PAO, por lo tanto conocer la concentración de este, ayuda a seguir la evolución de las reacciones de oxidación mediante PAO, así como su comportamiento frente a los distintos parámetros involucrados (radiación UVC y concentración de hierro).

Para la determinación de peróxido de hidrógeno se utiliza el método espectrofotométrico basado en la reacción del peróxido de hidrógeno con metavanadato, en la que se genera un complejo colorido llamado peroxovanadio (Figura 7), éste complejo es de un color rojo y es estable en medio ácido, según la Ecuación 20. (Nogueira, Oliveira, & Paterlini, 2005) (Conte, Di Furia, & Moro, 1997)

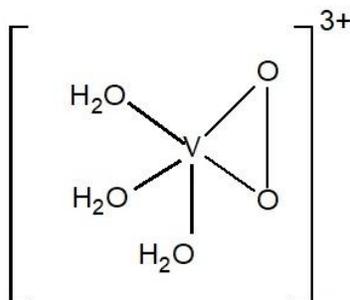
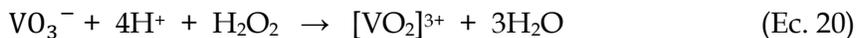
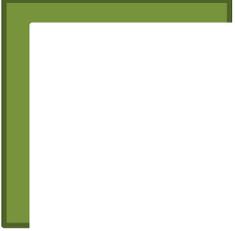


Figura 7: estructura del peroxovanadio



METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1. Materiales, muestra, reactivos y equipos.

Material	
Embudo de vidrio	Pipeta volumétrica 2 mL
Agitador de vidrio	Pipeta volumétrica 3 mL
Vaso de precipitados 250 mL	Pipeta volumétrica 5 mL
Vaso de precipitados 100 mL	Probeta 50 mL
Vaso de precipitados 50 mL	Termómetro
Matraz aforado 10 mL	Piceta
Matraz aforado 25 mL	Micropipeta 0.01-0.1 mL
Matraz aforado 50 mL	Micropipeta 0.1-1 mL
Pipeta graduada 5 mL	Parrilla con agitación
Pipeta volumétrica 1 mL	Tripie
Triangulo de porcelana	

Muestra	Marca
Aceite de cocina usado	Capullo

Reactivos	Pureza (%)	Marca	Grado
Peróxido de hidrógeno	50	Meyer	Técnico
Sulfato ferroso anhidro	99.5	Meyer	Reactivo analítico
Meta vanadato de amonio	99.1	Baker Analyzed	Reactivo analítico
Ácido sulfúrico	98 -99	Fermont	Reactivo analítico
Biftalato de potasio	99.96	Monterrey	Reactivo analítico
Dicromato de potasio	99.9	Baker Analyzed	Reactivo analítico
Sulfato de plata	99.5	Baker Analyzed	Reactivo analítico

Equipos	Marca	Modelo
Sonicador	Branson	Ultrasonic cleaner 117 V
Lámpara UV-C	Philips	PL-L 36 W a 253 nm
Espectrofotómetro	Varian	Cary 1E UV- Vis

4.2. Caracterización de la muestra.

La muestra es un aceite de canola (marca Capullo), usada previamente para la fritura de alimentos en el hogar. Ésta se filtra por gravedad antes de ser utilizada, con el fin de remover residuos sólidos de alimentos presentes.

Se realizarán las siguientes pruebas fisicoquímicas, reportadas en la norma NMX-F-475-SCFI-2005 alimentos – aceite comestible puro de canola – especificaciones. Estas son:

Densidad relativa.

De acuerdo a la norma NMX-F-075-SCFI-2012, determinación de la densidad relativa; por medio de un picnómetro.

Índice de refracción.

De acuerdo a la norma NMX-F-074-S-1981, determinación del índice de refracción con el refractómetro de Abbe.

Humedad y materia volátil

De acuerdo a la norma NMX-F-211-SCFI-2012 determinación de humedad y materia volátil por el método de calentamiento, para eliminar la materia volátil.

Impurezas insolubles

De acuerdo a la norma NMX-F-215-SCFI-2006 determinación de impurezas insolubles, la cual se basa en la filtración al vacío de la muestra.

Ácidos grasos libres

De acuerdo a la norma NMX-F-101-SCFI-2012 determinación de ácidos grasos libres, la cual consiste en una valoración ácido-base, que nos da el porcentaje de los ácidos grasos libres como ácido oleico presentes en la muestra.

Índice de yodo

De acuerdo a la norma NMX-F-152-SCFI-2011 determinación del índice de yodo. Esta prueba nos indicará el número de gramos de yodo que reacciona por cada 100 g de aceite, el índice de yodo es una medida de la insaturación de las grasas y aceites.

Los procedimientos detallados se encuentran en el anexo 1.

4.3. Pruebas preliminares.

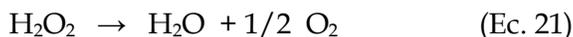
Se realizarán las siguientes pruebas para determinar dos de los parámetros involucrados en la reacción de oxidación de la muestra.

4.3.1. Relación hierro/peróxido.

Para determinar la relación hierro/peróxido, se observa la reacción de estos a distintas concentraciones de hierro, teniendo en cuenta la efervescencia, la liberación de oxígeno, y el tiempo en que transcurre la reacción.

En seis tubos de ensayo se colocan 3 mL de peróxido de hidrogeno al 50%, se ajusta el pH a 3, y se agrega sulfato ferroso en solución, buscando que la concentración de hierro en el sistema sea de: 2814, 1407, 694, 347, 50 y 5 ppm.

Se observa la efervescencia presente y el tiempo de duración, pues este es producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno, de acuerdo a la Ecuación **21**.



La reacción se mantiene por 30 minutos y se toman muestras para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno, de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 4.4.2.

Con esta prueba se determina la cantidad de hierro a utilizar en la oxidación del aceite vegetal, de manera que la reacción de hierro y peróxido se prolongue lo más posible, permitiendo así la mineralización de la muestra.

4.3.2. Comportamiento del peróxido de hidrógeno frente a la radiación UVC.

Esta prueba sirve para conocer el comportamiento del peróxido de hidrógeno frente a la radiación UVC, con respecto a su descomposición.

Partiendo de peróxido de hidrógeno al 50 %, se colocan 10 mL en un cristizador, se agrega sulfato ferroso amoniacal en solución, considerando la concentración óptima de hierro determinada en el punto anterior, se ajusta el pH a 3, y se coloca el sistema mostrado en la Figura 8, se irradia durante 90 minutos, con agitación constante, muestreando cada 15 minutos; tomando 0.5 mL de la solución, para cuantificar la concentración de peróxidos.

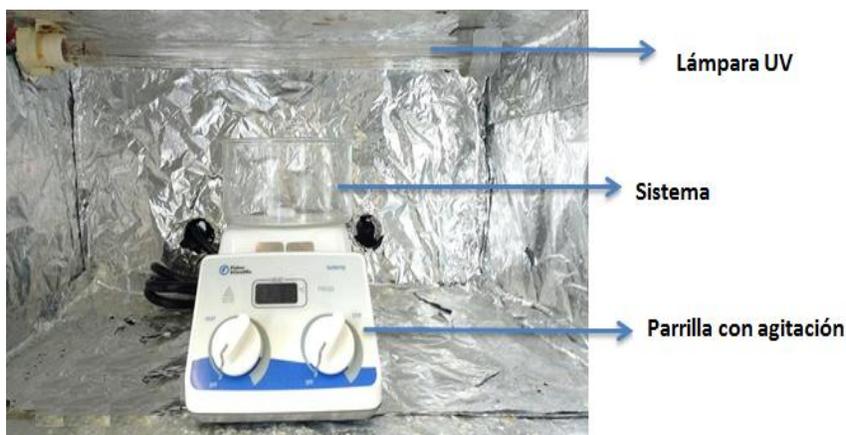


Figura 8: Sistema de irradiación UVC

4.4. Métodos de cuantificación.

4.4.1. Determinación de peróxido de hidrógeno.

Debido a que el peróxido de hidrógeno es el principal generador de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el cual es el encargado de la oxidación en los procesos Fenton, es importante conocer su concentración, así como su comportamiento frente a los distintos parámetros utilizados (radiación UVC y concentración de hierro).

Para la determinación de peróxido de hidrógeno se usa el método espectrofotométrico uv-vis basado en su reacción con metavanadato de amonio, en la que se genera un complejo colorido llamado peroxovanadio, (Ecuación 20):



4.4.1.1. Curvas de calibración para determinar peróxido de hidrógeno.

Para preparar la curva de calibración se parte de las siguientes soluciones: peróxido de hidrogeno a 2392 ppm, como patrón de referencia, metavanadato de amonio que corresponda a 4800 ppm de metavanadato, y ácido sulfúrico 0.5 M, (Ver anexo 3 cálculos).

Los sistemas para la curva de calibración son los siguientes (Tabla 6):

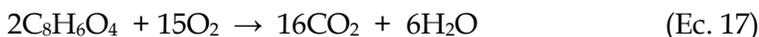
Tabla 6: Sistemas para la curva de calibración de peróxido de hidrógeno

Sistema	NH ₄ VO ₃ 4800 ppm (mL)	H ₂ SO ₄ 0.5M (mL)	H ₂ O ₂ 2392 ppm (mL)	H ₂ O ₂ (ppm)	Vol. de aforo (mL)
Blanco	1	1	--	--	10
1	1	1	0.10	23.920	10
2	1	1	0.18	43.560	10
3	1	1	0.25	59.800	10
4	1	1	0.33	78.936	10
5	1	1	0.40	95.680	10

Para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia del complejo peroxovanadio, a la que se leerá la curva, se realiza un barrido al sistema 3.

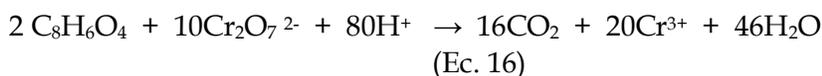
4.4.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) es la medida de la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica, conforme a la Ecuación 17.



Este método permitirá a conocer la cantidad de materia orgánica residual en el proceso de oxidación.

La cuantificación se basa en la oxidación de la materia orgánica (biftalato de potasio, que bajo las condiciones de la reacción se encuentra como ácido ftálico) mediante una digestión con ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata como catalizador, donde habrá un cambio de coloración de naranja a verde, debido a la reducción del Cr (VI) a Cr (III), siendo este ión el que se cuantifica por el método espectrofotométrico UV-Vis, (Ecuación 16).



Tanto la ecuación para DQO (Ecuación 15), como la de oxidación (Ecuación 16), se relacionan por medio de la cantidad de dióxido de carbono generado, después de la digestión de la materia orgánica, por lo cual usando esta estequiometría se determina que el consumo de 1 mol de ácido ftálico equivale a 7.5 moles de oxígeno.

4.4.2.1. Curva de calibración para determinar la DQO.

De acuerdo a la Ecuación 16 se realiza la curva de calibración utilizando una solución de biftalato de potasio, como patrón de referencia de la materia orgánica, a una concentración de 2500 ppm, una solución de dicromato de potasio de 6917 ppm, ácido sulfúrico concentrado, y sulfato de plata a una concentración de 9897 ppm (Ver anexo 3 cálculos).

Los sistemas para la curva de calibración son los siguientes (Tabla 7):

Tabla 7: Sistemas de la curva de calibración para determinar la DQO

Sistema	K ₂ Cr ₂ O ₇ 6917 ppm (mL)	H ₂ SO ₄ conc. (mL)	Ag ₂ SO ₄ 9897.426 ppm (mL)	C ₈ H ₆ O ₄ 2500 ppm (mL)	C ₈ H ₆ O ₄ (ppm)	Vol. de aforo (mL)
Blanco	4	2	2	--	--	10
1	4	2	2	0.2	50	10
2	4	2	2	0.4	100	10
3	4	2	2	0.6	150	10
4	4	2	2	0.8	200	10
5	4	2	2	1	250	10

Para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia de Cr (III), a la cual se leerá la curva, se realiza un barrido usando el sistema 3.

Los tubos donde se realiza esta prueba deben estar perfectamente limpios y secados en la estufa, estos se sellan con cinta teflón y se cierran con su tapa, para posteriormente ponerse en un baño de aceite a una temperatura de 150°C durante una hora.

4.5. Proceso foto-Fenton UVC.

En esta prueba se utilizan dos métodos, en el primero a la muestra se le adiciona reactivo Fenton y se irradia con luz UVC; en el segundo, se adiciona el reactivo Fenton, persulfato de potasio y se irradia con luz UVC.

4.5.1. Método foto-Fenton UVC.

4.5.1.1. Pre tratamiento de la muestra.

Con el fin de incrementar la superficie de contacto y favorecer la reacción, se colocan en un vaso de precipitados de 50 mL: 3 mL de aceite vegetal y 30 mL de peróxido de hidrógeno al 50%, que corresponde a la relación estequiométrica de acuerdo a la Ecuación 14 (Ver anexo 3), y se sonica durante 2 horas 30 minutos.



4.5.1.2. Mineralización de la muestra.

El sistema para mineralización consiste en:

- Mezcla sonicada del punto anterior.
- Sulfato ferroso amoniacal en solución, equivalente a una concentración de hierro de 5 ppm, ajustando el pH a 3.

Este sistema se coloca en un cristizador y se instala en la cámara para ser irradiado, (Figura 8) manteniéndose con agitación; se toman 0.01 mL para determinar la demanda química de oxígeno, y 0.1 mL para la cuantificación de peróxido de hidrógeno, cada 20 minutos; hasta que se aprecie la degradación de la muestra.

4.5.2. Método foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio.

La mineralización asistida con persulfato de potasio se realiza variando la concentración de éste en dos sistemas, donde el persulfato de potasio corresponda al 10 % y al 20% de la cantidad de peróxido de hidrogeno necesario para mineralizar la muestra.

4.5.2.1. Pre tratamiento de la muestra.

Para la sonicación de las muestras, se preparan los sistemas: en un vaso de precipitados de 50 mL se colocan 3 mL de aceite vegetal, 30 mL de peróxido de hidrogeno al 50% y persulfato de potasio, 1.7296 g, 3.4594 g respectivamente para cada sistema, para ser sonicados durante 1 horas 30 minutos.

4.5.2.2. Mineralización de la muestra.

Los sistemas para mineralización consisten en lo siguiente:

- Mezcla sonicada del punto anterior.
- Sulfato ferroso amoniacal en solución, equivalente a una concentración de hierro de 5 ppm, se ajusta a pH 3.

Este sistema se coloca en un cristizador, y se instala en la cámara para ser irradiado, (Figura 8) con agitación, se muestrea cada 20 minutos, tomando 0.01 mL para la demanda química de oxígeno, y 0.1 mL para la cuantificación de peróxido de hidrógeno, hasta que se aprecie la degradación de la muestra.

4.5.3. Cuantificación del peróxido de hidrógeno en las muestras.

Utilizando las muestras obtenidas de la fase acuosa del proceso de mineralización (foto-Fenton UVC y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio), así como de las pruebas preliminares (Sección 4.3.1 y 4.3.2). Se procede a preparar los siguientes sistemas, aforados a 10 mL, estos consisten en:

- Muestra con peróxido de hidrógeno

- 1 mL de metavanadato de amonio 4800 ppm
- 1 mL de ácido sulfúrico 0.5 M

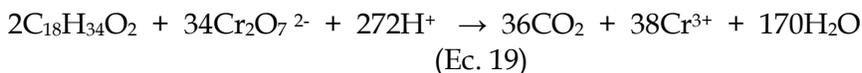
Las muestras se dejan reposar 20 min, con el fin de que la reacción sea completa, y se leen a la longitud de onda de máxima absorbancia determinada para V(V).

4.5.4. Cuantificación de la Demanda Química de oxígeno.

Para cuantificar la materia orgánica residual después de la mineralización se utiliza la DQO. En la reacción (Ecuación 18) se considera al ácido graso que se encuentra en mayor cantidad en el aceite de colza, el ácido oleico ingrediente principal del aceite capullo.



Y la reacción experimental, para esta determinación es: (Ecuación 19):



Al igual que con el biftalato de potasio, ambas reacciones se relacionan por medio del dióxido de carbono formado.

Las muestras obtenidas de la fase orgánica del proceso de mineralización (foto-Fenton UVC y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio), se colocan en tubos de ensayo con tapón de rosca, y se calientan por 30 min a 100°C, esto con el fin de eliminar residuos de peróxido de hidrógeno presente. Enfriar los tubos y preparar los sistemas, los cuales se aforan a 10 mL.

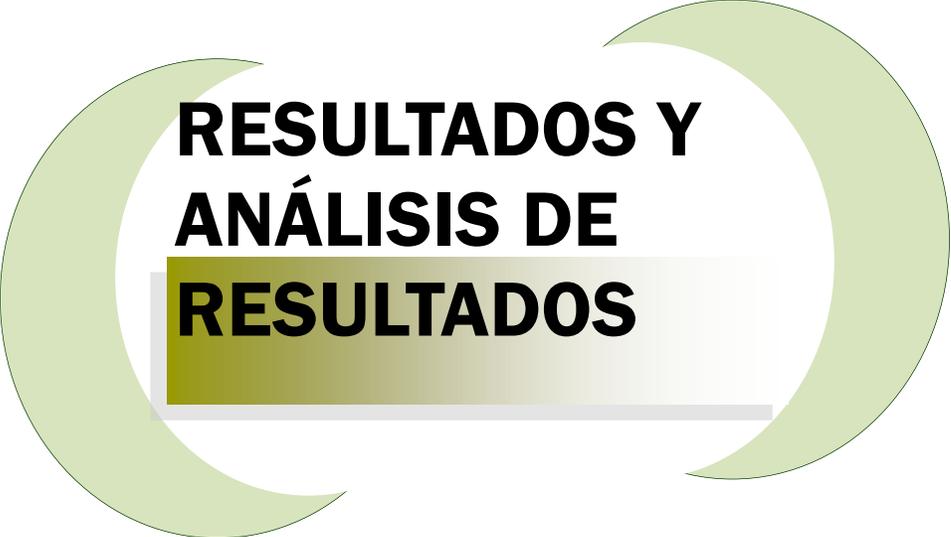
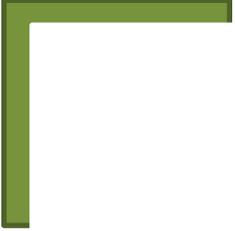
- 0.01 mL de muestra
- 2 mL de ácido sulfúrico concentrado
- 5 mL de dicromato de potasio 42763.550 ppm

- 2 mL de sulfato de plata 9897.436 ppm

Los tubos donde se realiza esta prueba deben estar perfectamente limpios y secados en la estufa, estos se sellan con cinta teflón y se cierran con su tapa, para posteriormente ponerse en un baño de aceite a una temperatura de 150°C durante una hora.

Las muestras se leen a la longitud de onda de máxima absorbancia determinada para Cr (III).

Para el tratamiento de residuos procedentes de cada determinación ver anexo 4.



**RESULTADOS Y
ANÁLISIS DE
RESULTADOS**

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Caracterización de la muestra.

Para determinar las propiedades del aceite vegetal, se comparan los resultados de distintas pruebas fisicoquímicas, para la caracterización de la muestra, con los parámetros de la norma: NMX-F-475-SCFI-2005 “Alimentos - aceite comestible puro de canola - especificaciones”. (Tabla 8)

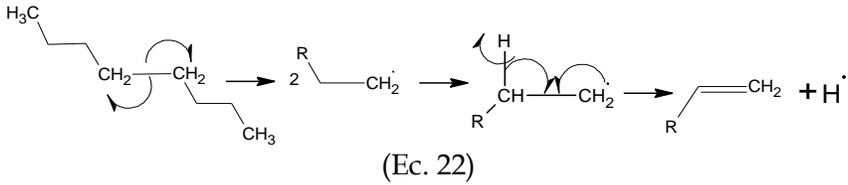
Tabla 8: Comparación de los parámetros reportados en la norma y los resultados para la muestra

Parámetro	Mínimo	Máximo	Muestra
Densidad g/mL	0.914	0.925	0.938
Índice de refracción	1.465	1.467	1.609
Humedad y materia volátil %	---*	0.050	0.042
Impurezas insolubles %	---*	0.020	0.683
Ácidos grasos libres (como ácido oleico) %	---*	0.050	0.771
Índice de yodo	105.000	130.000	151.312

* No reportado

Al comparar los valores de la densidad, el índice de refracción y el índice de yodo reportados en la norma y los resultados obtenidos de la muestra se observa que estos son mayores (Tabla 8). Estos son parámetros estrechamente relacionados, al aumentar uno, los otros dos también se incrementan, como se aprecia en este caso. Comprobándose que durante el proceso de fritura el aceite vegetal cambia sus propiedades.

El índice de yodo es mayor, debido a que las insaturaciones en la muestra se incrementan, principalmente por la descomposición del aceite al ser sometido al calor durante el proceso de fritura. De acuerdo a Ecuación 22:

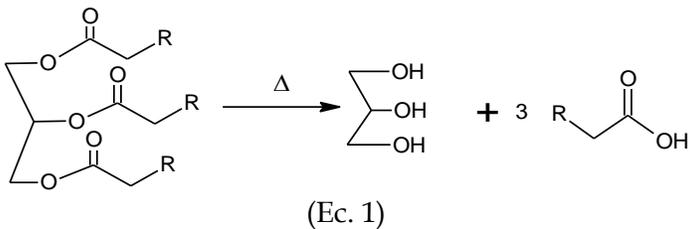


De esta manera, al incrementarse las insaturaciones en la muestra, la densidad y el índice de refracción se incrementan.

La humedad y materia volátil se encuentran por debajo del valor reportado, debido a que el aceite durante el proceso de fritura se somete a una elevada temperatura, por lo cual un gran porcentaje de humedad y materia volátil se elimina.

Las impurezas insolubles se incrementan, por la formación de compuestos insolubles al someter el aceite a altas temperaturas y a la presencia de partículas muy pequeñas de residuos de alimentos que no alcanzaron a ser retenidas en la filtración de la muestra.

El porcentaje de ácidos grasos libres, es mayor al reportado, debido a la oxidación y al calor al que se somete el aceite en el proceso de fritura, modificando sus características químicas, Ecuación 1.



En donde los radicales procedentes de la descomposición de los triglicéridos forman nuevos ácidos grasos libres, con lo cual se incrementa la concentración de estos.

Como se aprecia, las características del aceite se ven modificadas al ser sometido al calor durante el proceso de fritura de los alimentos, afectando los parámetros de un producto puro, transformándolo así en un residuo, por lo cual es necesario dar un debido tratamiento a este.

5.2. Pruebas preliminares.

5.2.1. Relación hierro/peróxido de hidrógeno.

Utilizando un sistema que consta de peróxido de hidrógeno y hierro se determina la relación de estos a utilizar en el proceso Fenton, manteniéndose constante la concentración de peróxido de hidrógeno y variando la concentración de hierro; se cuantificó la concentración de peróxido de hidrógeno residual, observando el desprendimiento de oxígeno, (Tabla 9).

Tabla 9: Determinación de la relación hierro/peróxido

Concentración de Fe (II) en el sistema ppm	Concentración de H ₂ O ₂ residual %
2814	5.00
1407	5.21
694	7.28
347	8.47
50	92.08
5	99.57

Se encontró que a una mayor concentración de hierro en el sistema existe una mayor descomposición de peróxido de hidrógeno, desprendiéndose oxígeno molecular, esto ya sea por la descomposición natural del peróxido de hidrógeno (Ecuación 20), o favorecido por la acción del hierro (Ecuaciones 3 y 23).



A una mayor concentración de hierro la formación del radical hidroxilo aumenta (Ecuación 3), si se incrementa la concentración de este reaccionara consigo mismo formando O₂ (Ecuación 22). El radical hidroxilo es la especie oxidante en el proceso Fenton, por lo que una disminución en la concentración de este afectara dicho proceso.

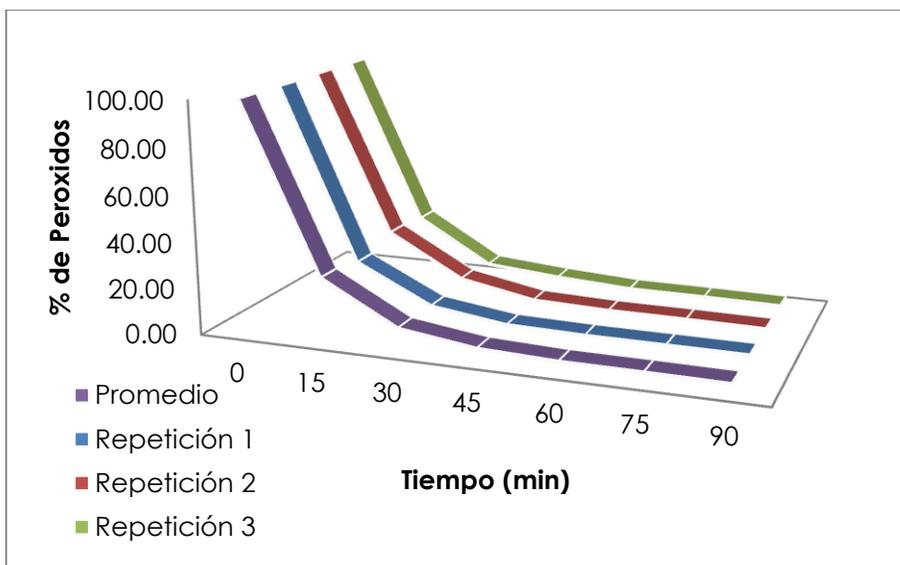
Para la reacción de mineralización, se utilizó usar una concentración de 5 ppm de hierro en el sistema, ya que a esta concentración de hierro la descomposición del peróxido de hidrógeno es menor, lo que asegura que el peróxido de hidrógeno esté presente a lo largo de la reacción.

5.2.2. Descomposición del peróxido de hidrógeno con radiación UVC.

Con respecto a la descomposición del H_2O_2 por la acción de la radiación UVC se determinó el porcentaje residual en función del tiempo de irradiación UVC, Tabla 10 Gráfica 1, el 100% de peróxido de hidrógeno corresponde a la solución original de 590,000 ppm (ver Anexo 3 cálculos).

Tabla 10: H_2O_2 residual con respecto al tiempo utilizando radiación UVC

Tiempo min	H_2O_2 residual	H_2O_2 residual	H_2O_2 residual	H_2O_2 residual
	%	%	%	%
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	99.64	99.99	99.99	99.84
15	24.85	29.57	29.57	27.48
30	8.73	11.21	11.21	9.53
45	4.15	4.90	4.90	4.94
60	3.43	3.81	3.81	3.67
75	3.26	3.65	3.65	3.49
90	3.15	3.32	3.32	3.21



Grafica 1: Variación de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo utilizando radiación UVC

Los peróxidos se descomponen por efecto de la radiación UVC de manera acelerada durante los primeros veinte minutos, llegando a un 20% de peróxido de hidrógeno residual. La mayor descomposición se da a partir de los 60 minutos, manteniendo este comportamiento hasta los 90 minutos, en donde se obtiene el valor máximo.

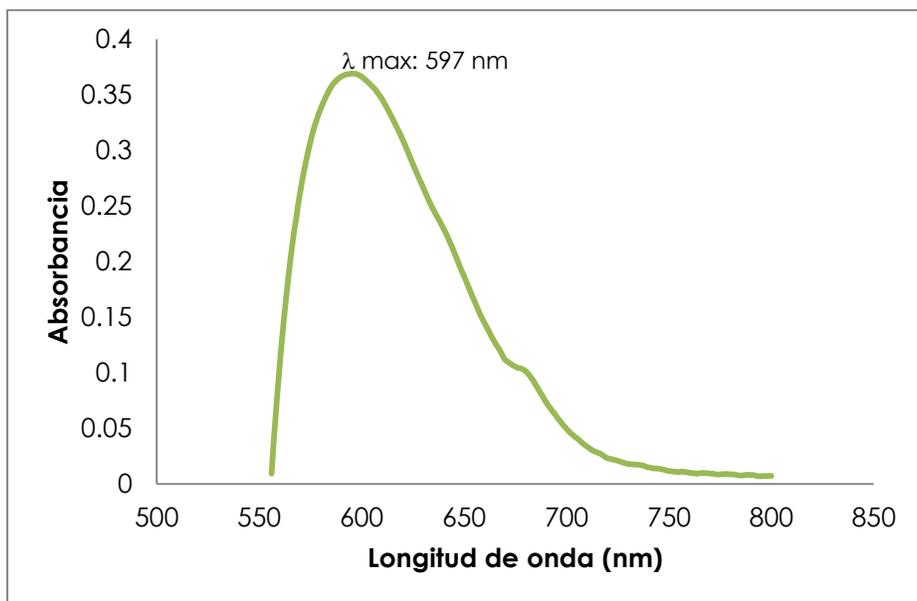
La radiación UVC favorece la descomposición de peróxido de hidrógeno por la formación de radicales libres (Ecuación 8), los cuales ayudan a la oxidación de la materia orgánica. (Mejia, Ocampo, Restrepo, & Martin, 2011) (García, 2009)



5.3. Métodos de cuantificación.

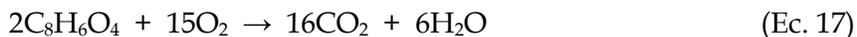
5.3.1. Demanda química de oxígeno.

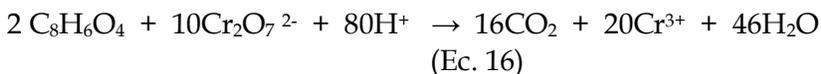
Para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia para Cr (III), se realizó un barrido al sistema 3 de la Tabla 7, determinando que fue de 597 nm, (**gráfica 2**)



Gráfica 2: Espectro de absorbancia de Cr (III)

La DQO, es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica presente, por lo cual, tomando en cuenta las reacciones involucradas (Ecuaciones 16 y 17) se calcula la concentración de oxígeno a partir de la concentración de ácido ftálico, con el fin de construir la curva de calibración de la DQO:



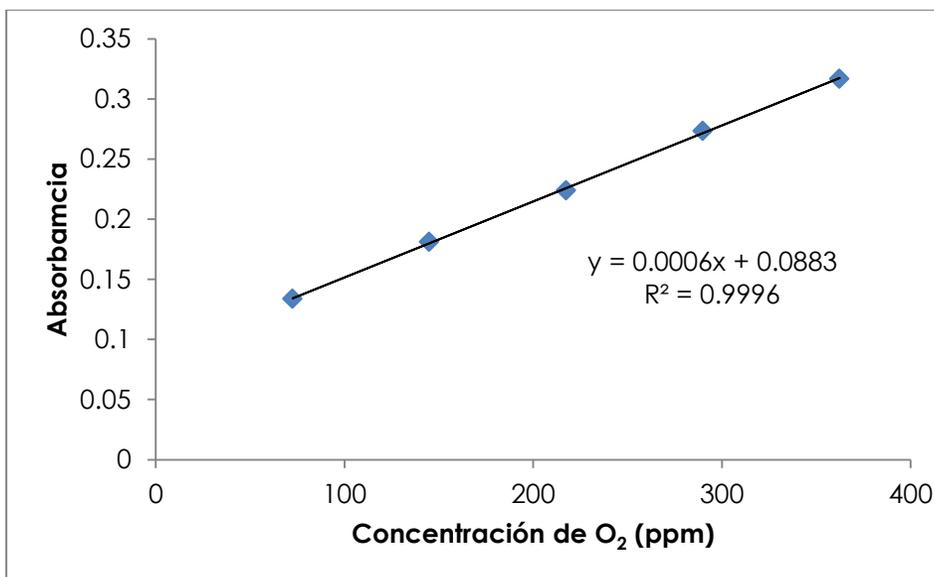


Usando esta estequiometria podemos determinar que el consumo de 1 mol de dicromato, equivale a 1.5 mol de oxígeno y para el ácido ftálico 1 mol equivale a 7.5 moles de oxígeno.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de los tres ensayos y el promedio de los mismos (Tabla 11, Grafica 2).

Tabla 11: Resultados de la curva de calibración de DQO

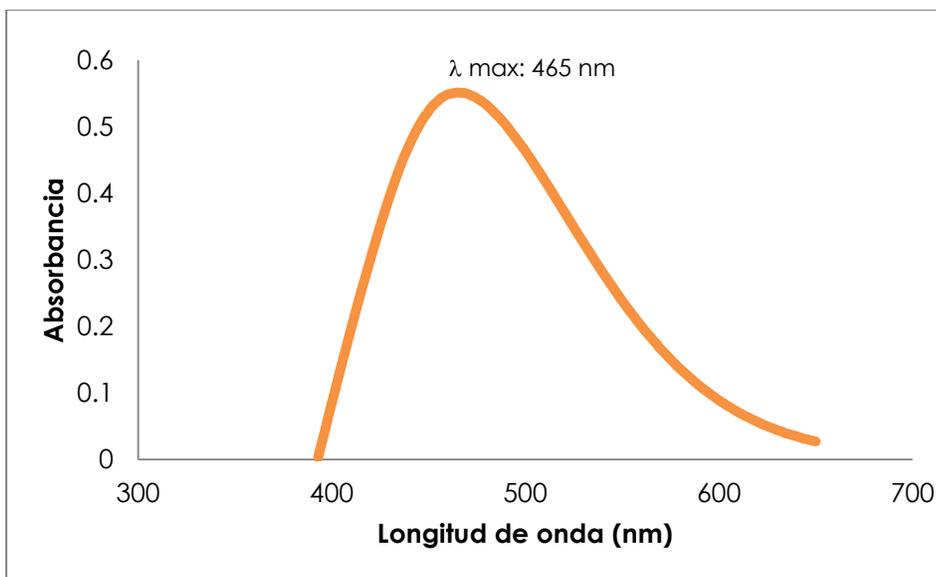
[O ₂] ppm	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	s
72.4539	0.1322	0.1376	0.1315	0.1337	0.0033
144.9079	0.1775	0.1836	0.1824	0.1811	0.0032
217.3618	0.2364	0.2202	0.2156	0.2240	0.0109
289.8158	0.2795	0.2721	0.2683	0.2733	0.0056
362.2697	0.3184	0.3187	0.3135	0.3168	0.0029



Gráfica 3: Curva de calibración para la DQO

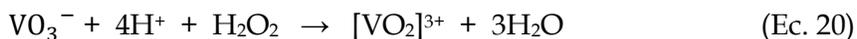
5.3.2. Determinación de peróxido de hidrógeno.

Se realizó un barrido al sistema 3 (Tabla 6), para obtener la longitud de onda de máxima absorbancia del peroxovanadio, la que resultó ser de 465 nm, gráfica 3.



Gráfica 4: Espectro de absorción del complejo peroxo vanadio

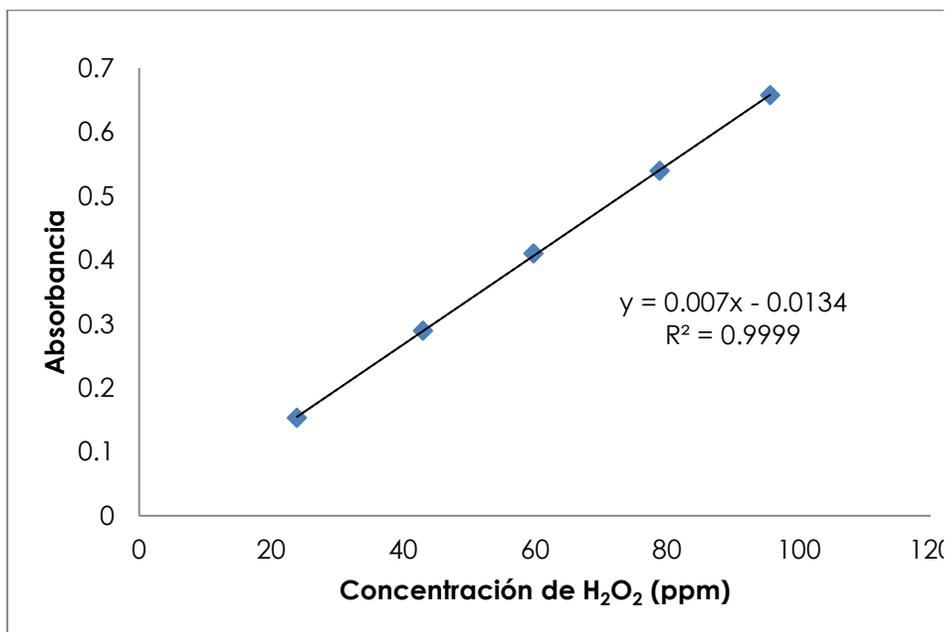
Para la determinación de peróxido de hidrógeno se usó el método basado en la reacción con metavanadato de amonio, en la que se genera un complejo colorido llamado peroxovanadio, según la Ecuación 20, la estequiometría es 1:1.



Se presentan a continuación los resultados obtenidos de los tres ensayos y el promedio de los mismos (Tabla 12, Grafica 4).

Tabla 12: Resultados para la curva de calibración de peróxido de hidrógeno

[H ₂ O ₂] ppm	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	s
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	
23.920	0.1546	0.1501	0.1541	0.1529	0.0025
43.056	0.3001	0.2727	0.2945	0.2891	0.0145
59.800	0.4143	0.3948	0.4207	0.4099	0.0135
78.936	0.5526	0.5260	0.5385	0.5390	0.0133
95.680	0.6771	0.6341	0.6617	0.6576	0.0218



Gráfica 5: Curva de calibración H₂O₂

5.4. Mineralización de la muestra.

5.4.1. Método foto-Fenton UVC.

Este método consistió en irradiar la muestra con luz UVC hasta llegar a la mineralización máxima, a los 220 minutos de reacción (tres horas 40 minutos).

Se utilizaron 3 mL de muestra, peróxido de hidrógeno a una concentración estequiométrica con respecto a la muestra, hierro en solución a una concentración de 5 ppm, y un pH de 3.

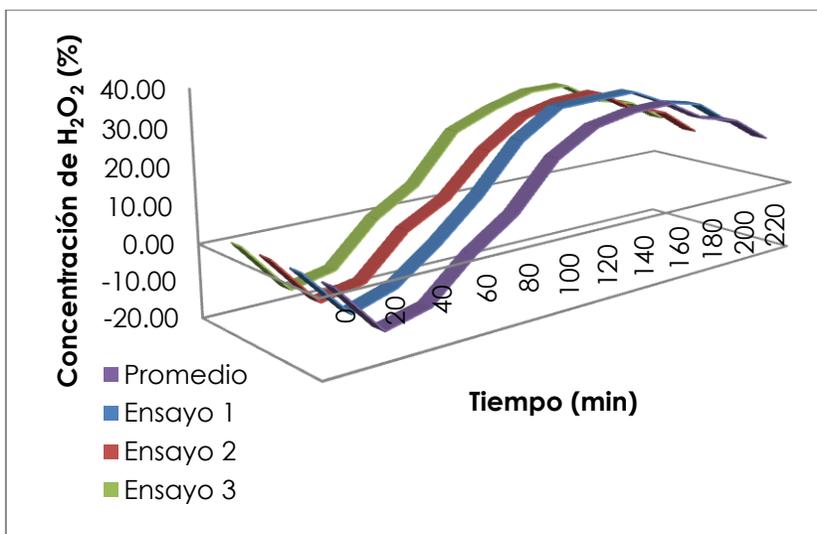
La reacción se monitoreó con la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno y la DQO (Los cálculos para las cuantificaciones se encuentran en el anexo 3).

5.4.1.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.

Los resultados obtenidos para la determinación de peróxido de hidrógeno se muestran en la Tabla 13 y la Gráfica 6.

Tabla 13: Determinación de H₂O₂ en el método foto-Fenton UVC

Tiempo min	H ₂ O ₂ residual %			
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	-13.57	-14.25	-14.42	-14.08
40	-9.76	-11.94	-11.91	-11.20
60	-0.95	-0.54	-0.30	-0.60
80	9.45	5.81	6.92	7.39
100	22.19	17.09	20.19	19.82
120	29.50	24.78	24.93	26.40
140	30.02	27.63	28.38	28.67
160	30.57	28.43	28.59	29.20
180	25.72	22.12	22.27	23.37
200	23.60	19.10	20.01	20.90
220	16.42	11.43	13.54	13.80



Gráfica 6: Determinación de H₂O₂ en el método foto-Fenton UVC

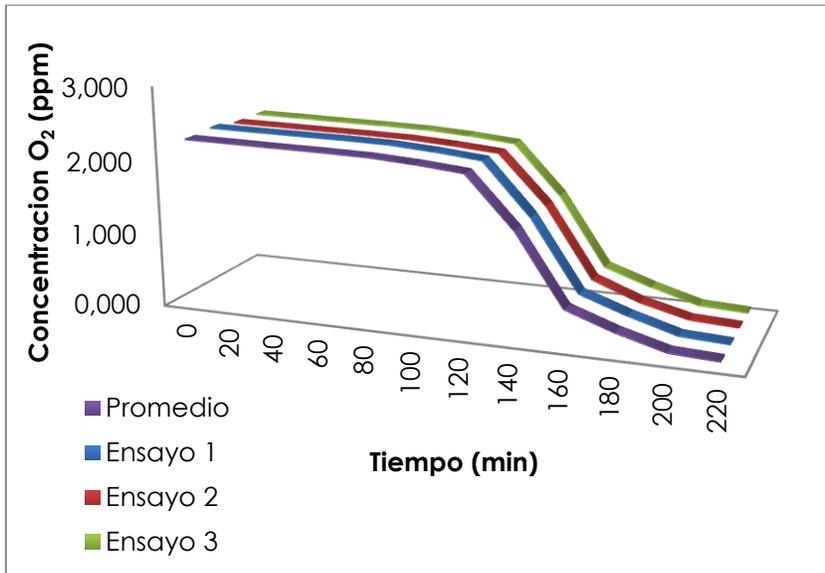
Como se observa en la gráfica 6 durante los primeros 20 minutos se presentó una disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno, generado por la acción de la radiación UVC, posteriormente la concentración se incrementó por la liberación del peróxido procedente de la muestra, recordando que la oxidación del aceite genera hidroperóxidos, llegando a su máximo a los 160 minutos; posteriormente la concentración de peróxido de hidrogeno comenzó a disminuir.

5.4.1.2 Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno.

Para determinar la disminución de la materia orgánica en el sistema se utilizó la determinación de la DQO, los resultados pueden verse en la Tabla 14 y en la gráfica 7.

Tabla 14: Determinación de la DQO

Tiempo min	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	2323.333	2273.333	2280.000	2292.222
20	2311.667	2263.333	2270.000	2281.667
40	2303.333	2251.667	2256.667	2270.556
60	2295.000	2241.667	2246.667	2261.111
80	2280.000	2226.667	2231.667	2246.111
100	2233.333	2185.000	2191.667	2203.333
120	2168.333	2130.000	2131.667	2143.333
140	1480.000	1477.500	1459.167	1472.222
160	525.000	524.167	509.167	519.444
180	297.500	275.833	293.333	288.889
200	108.333	114.167	106.667	109.722
220	76.167	83.167	77.500	78.944

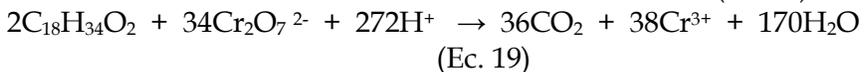
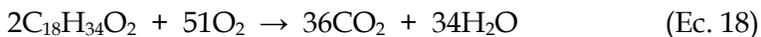


Grafica 7: Variación de la DQO contra tiempo

Durante los primeros 120 minutos el valor de la DQO no presenta una variación significativa, posteriormente se produce una disminución rápida durante 40 minutos, llegando a un valor de 59 ppm a los 220 minutos, gráfica 7.

5.4.1.3. Determinación del porcentaje de mineralización.

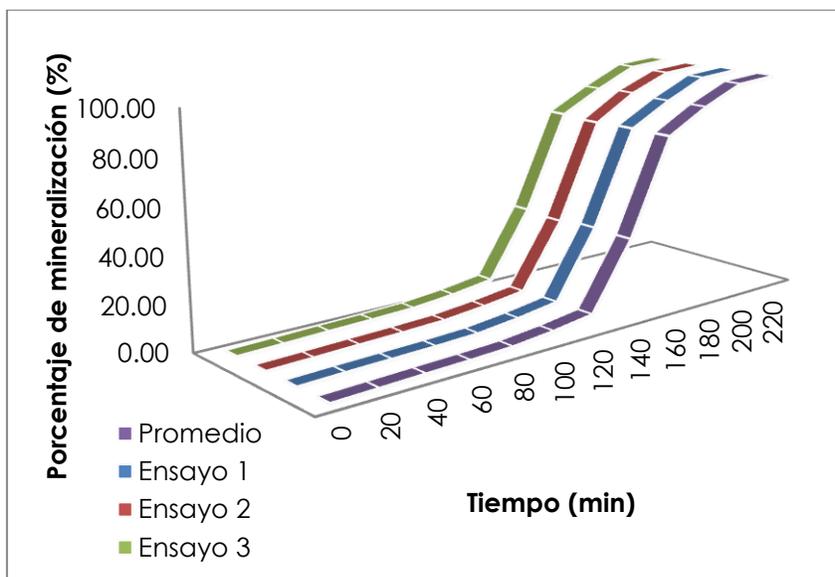
Para conocer el grado de mineralización de la muestra, se utilizan las Ecuaciones 18 y 19 para la DQO, relacionando ambas ecuaciones por el dióxido de carbono generado tras la oxidación de la muestra; utilizando esta estequiometria se determina que el consumo de 1 mol de ácido oleico equivale a 25.5 moles de oxígeno.



Conociendo este valor podemos determinar el porcentaje de mineralización, Tabla 15 y su comportamiento en la gráfica 8.

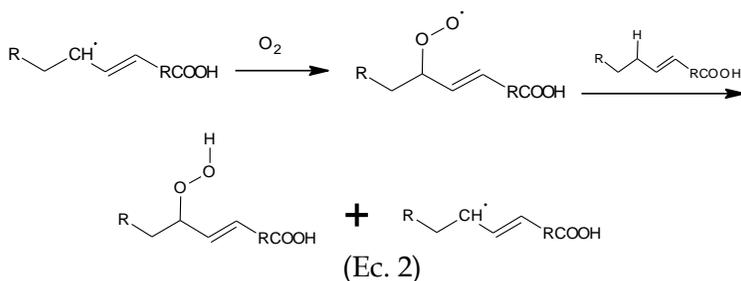
Tabla 15: Porcentaje de mineralización de la muestra

Tiempo min	Mineralización	Mineralización	Mineralización	Mineralización	s
	%	%	%	%	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	0.50	0.44	0.29	0.41	0.11
40	0.86	0.95	1.02	0.95	0.08
60	1.22	1.61	1.75	1.53	0.27
80	1.87	2.05	2.12	2.01	0.13
100	3.87	3.89	3.87	3.88	0.01
120	6.67	6.30	6.51	6.49	0.19
140	36.30	35.01	36.00	35.77	0.68
160	77.40	76.94	77.67	77.34	0.37
180	87.20	87.87	87.13	87.40	0.41
200	95.34	94.98	95.32	95.21	0.20
220	96.72	96.34	96.60	96.55	0.19



Gráfica 8: Porcentaje de mineralización de la muestra

Para que la materia orgánica se oxide se requiere que existan suficientes radicales hidroxilo en el medio, los cuales se forman a partir de la reacción de hierro y peróxido de hidrógeno, este último proviene de dos fuentes, como reactivo agregado y el generado por la oxidación del aceite.



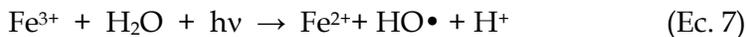
Para asegurarse que la reacción entre el hierro y el peróxido de hidrógeno se mantenga durante toda la oxidación de la muestra se

utilizó una concentración de hierro de 5 ppm, recordando que a concentraciones altas de hierro la generación de oxígeno es mayor que la generación de radicales hidroxilo (sección 5.2.1)

En la gráfica 8 se aprecia que el porcentaje de mineralización durante los primeros 120 minutos, no presenta una variación considerable, lo que coincide con una baja concentración de peróxido de hidrógeno, al aumentarla se incrementa la generación de radicales hidroxilo (Ecuaciones 3 y 8), y por consiguiente el porcentaje de mineralización, llegando al 96% en 220 minutos.



Asimismo, la generación de radicales se ve favorecida por el uso de radiación UVC, ya sea por fotólisis del peróxido de hidrogeno o por la foto reducción del Fe (III) (ecuación 7 y 8).



5.4.2. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio.

Para el método foto-Fenton asistido con persulfato de potasio, la muestra se irradió con luz UVC hasta que se llegó a la mineralización máxima de la muestra.

Se usaron 3 mL de la muestra, peróxido de hidrógeno a una concentración estequiométrica con respecto a la muestra, hierro a 5 ppm, un pH de 3, y se adicionó persulfato de potasio a una concentración del 10 % y del 20% con respecto a la concentración de peróxido de hidrogeno necesario para mineralizar la muestra.

5.4.2.1. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio al 10%.

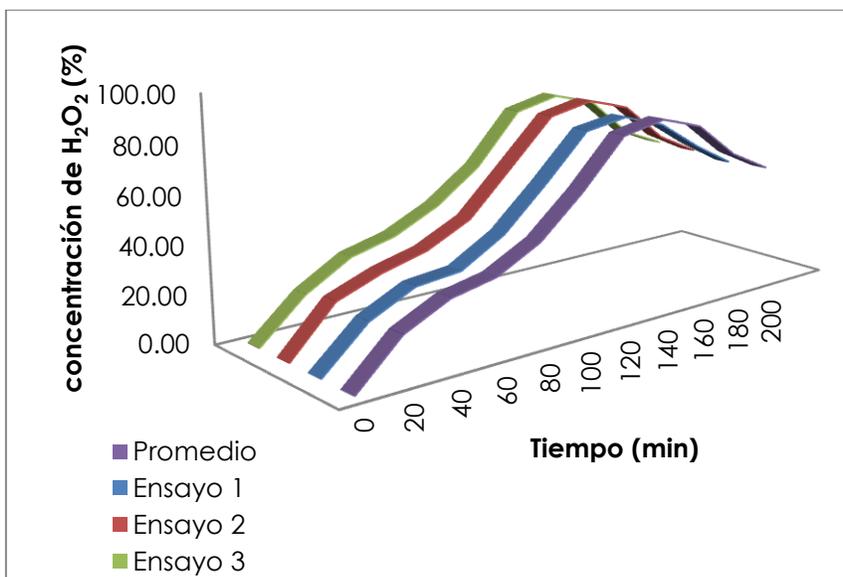
La reacción se monitoreó con la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la DQO.

5.4.2.1.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.

Los resultados obtenidos para la determinación de peróxido de hidrógeno se pueden ver en la Tabla 16 y la gráfica 9.

Tabla 16: Determinación de la concentración de H₂O₂

Tiempo (min)	H ₂ O ₂ residual %			
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	17.83	20.34	17.72	18.63
40	27.29	27.64	29.05	28.00
60	29.19	32.66	34.02	31.96
80	40.09	41.89	43.18	41.72
100	57.41	60.34	56.87	58.21
120	76.09	78.97	77.79	77.62
140	79.17	82.88	82.16	81.40
160	73.34	77.64	76.77	75.92
180	61.05	61.63	60.42	61.03
200	50.61	52.32	52.59	51.84



Gráfica 9: Determinación de la concentración de H₂O₂

En la gráfica 9 se observa un incremento en la concentración de peróxido de hidrógeno durante los primeros 140 minutos de reacción, este proviene de la oxidación del aceite y del persulfato de potasio (Ecuación 9)



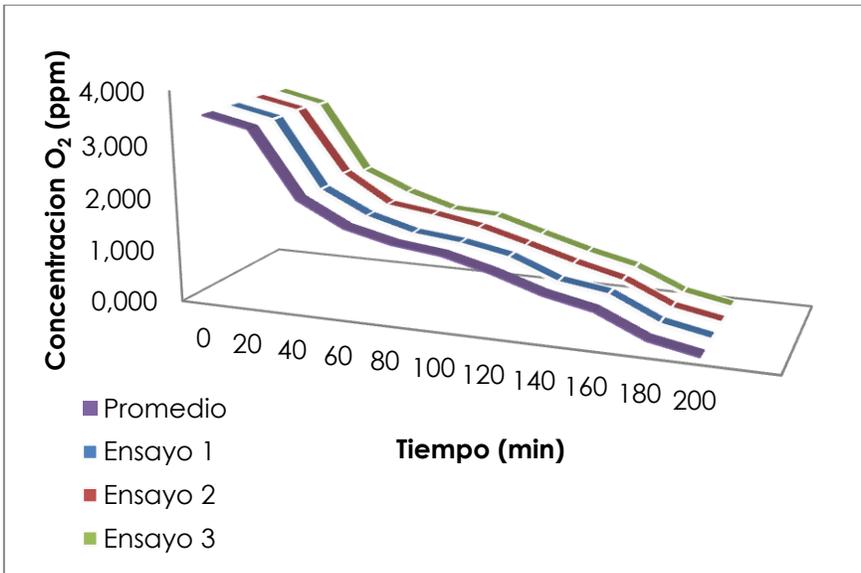
Una vez alcanzado el valor máximo, la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye, por el agotamiento de los generadores (peróxido de hidrógeno añadido, aceite y persulfato de potasio).

5.4.2.1.2. Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno.

Los resultados obtenidos para la DQO después de la mineralización de la muestra se aprecian en la Tabla 17 y en la gráfica 10.

Tabla 17: Resultados de la DQO

Tiempo min	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	3546.667	3553.333	3525.000	3541.667
20	3350.000	3360.000	3320.000	3343.333
40	2075.000	2178.333	2040.000	2097.778
60	1640.000	1633.333	1662.500	1645.278
80	1394.167	1509.167	1395.000	1432.778
100	1299.167	1345.833	1334.167	1326.389
120	1125.000	1095.833	1065.833	1095.556
140	763.333	830.833	805.833	800.000
160	629.167	607.500	592.500	609.722
180	199.167	192.500	196.667	196.111
200	21.667	23.000	23.500	22.722



Grafica 10: Determinación de la DQO

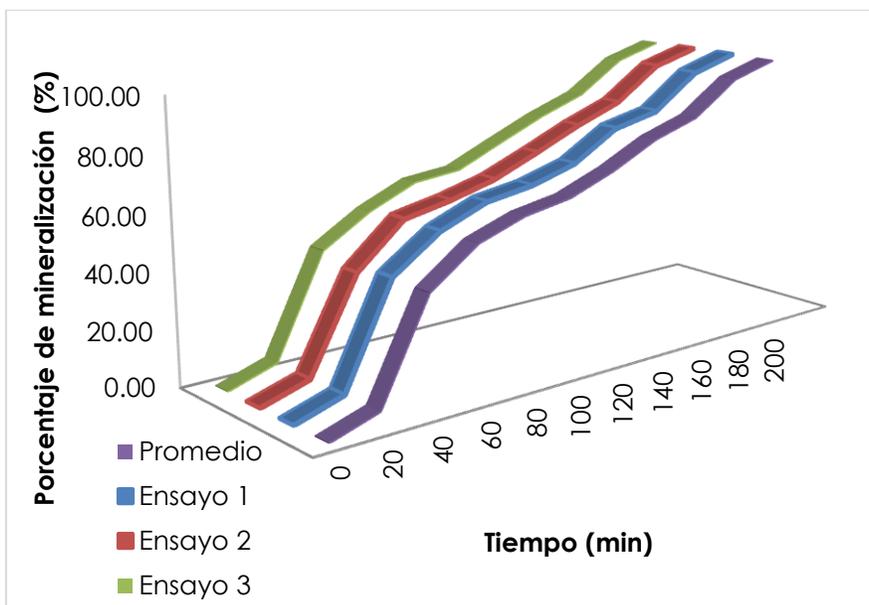
En la gráfica 10 se observa que durante los primeros veinte minutos de reacción el valor de la DQO disminuye lentamente, seguida de una disminución rápida, debido al incremento en la concentración de radicales libres.

5.4.2.1.3. Determinación del porcentaje de mineralización.

El porcentaje de mineralización se calcula como se menciona en la sección 5.4.1 y los resultados se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18: Porcentaje de mineralización de la muestra

Tiempo min	Mineralización	Mineralización	Mineralización	Mineralización	s
	%	%	%	%	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	5.55	5.44	5.82	5.60	0.20
40	41.49	38.70	42.13	40.77	1.82
60	53.76	54.03	52.84	53.54	0.62
80	60.69	57.53	60.43	59.55	1.75
100	63.37	62.12	62.15	62.55	0.71
120	68.28	69.16	69.76	69.07	0.74
140	78.48	76.62	77.14	77.41	0.96
160	82.26	82.90	83.19	82.79	0.48
180	94.38	94.58	94.42	94.46	0.11
200	99.39	99.35	99.33	99.36	0.03



Grafica 11: Porcentaje de mineralización

En las gráficas 10 y 11 se aprecia que tanto la DQO, como el porcentaje de mineralización, se ven favorecidos al agregar persulfato de potasio al sistema, debido a que a través de la descomposición del persulfato se generan radicales hidroxilo (Ecuación 10 y 11),

Asimismo, la descomposición del persulfato genera radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Ecuación 11), los cuales, al igual que el radical hidroxilo son oxidantes, así al incrementarse la concentración de radicales libres en el sistema la eficacia de la reacción aumenta



Debido a todos estos factores el porcentaje de mineralización final se incrementa a un 98%, mientras que el tiempo de reacción disminuye a 200 minutos (tres horas 20 minutos).

5.4.2.2. Método foto-Fenton UVC asistido por persulfato de potasio al 20%.

Para este método se utilizaron condiciones semejantes al método anterior, únicamente modificando la concentración de persulfato de potasio.

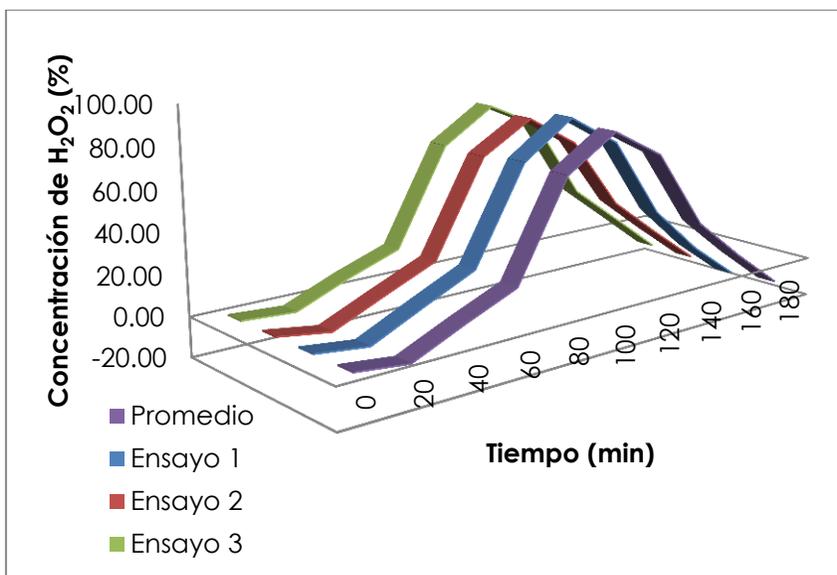
El seguimiento de la reacción se hizo por medio de la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la DQO.

5.4.2.2.1. Determinación del peróxido de hidrógeno residual.

Los resultados de la determinación para la concentración de peróxido de hidrógeno se muestran en la Tabla 19 y su comportamiento en la Gráfica 12.

Tabla 19: Determinación de H₂O₂ en el método foto-Fenton UVC

Tiempo (min)	H ₂ O ₂ residual %			
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	-3.24	-4.13	-1.83	-3.07
40	9.15	7.49	9.10	8.58
60	21.11	18.72	18.40	19.41
80	68.05	65.92	66.68	66.88
100	85.80	81.11	83.25	83.39
120	69.95	65.12	70.68	68.58
140	29.62	28.80	29.79	29.40
160	5.25	8.24	9.50	7.66
180	-14.05	-11.34	-10.98	-12.13



Gráfica 12: Determinación de H₂O₂ en el método foto-Fenton UVC

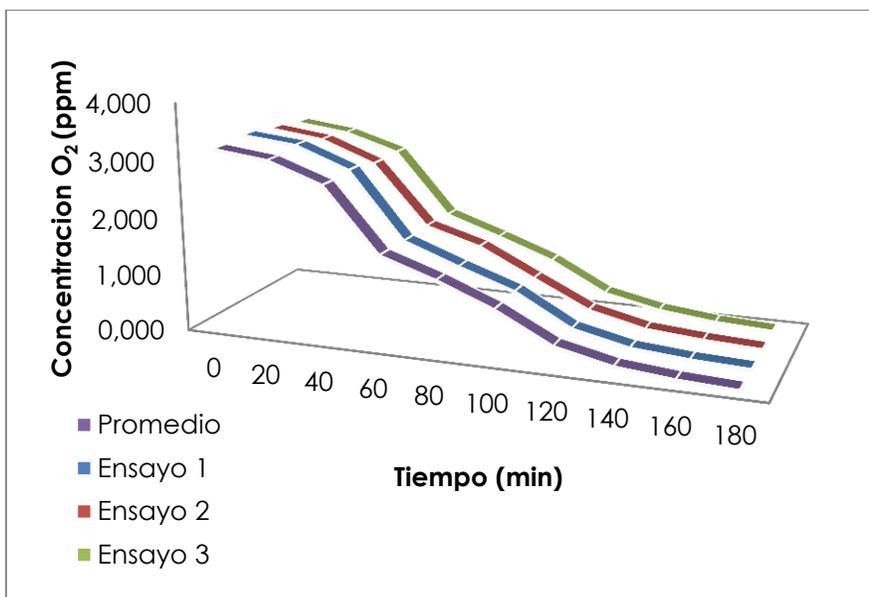
Como se observa en la gráfica 12, para este método los incrementos del peróxido de hidrógeno, se dan en un menor tiempo en comparación a los métodos anteriores, debido al aumento de la concentración de persulfato de potasio, como se mencionó anteriormente, este tiene la capacidad de generar peróxido de hidrógeno, el incremento se ve interrumpido solamente cuando la cantidad de materia orgánica oxidable en el sistema comienza a disminuir.

5.4.2.2.2 Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno.

Los resultados para la determinación de la DQO son los siguientes (Tabla 20):

Tabla 20: Resultados de la DQO

Tiempo min	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm	O ₂ ppm
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
0	3243.333	3185.000	3128.333	3185.556
20	3135.000	3053.333	3001.667	3063.333
40	2768.333	2683.333	2703.333	2718.333
60	1598.333	1619.167	1593.333	1603.611
80	1237.500	1332.500	1262.500	1277.500
100	901.667	850.000	907.500	886.389
120	355.833	376.667	396.667	376.389
140	135.833	146.667	183.333	155.278
160	53.667	65.000	71.833	63.500
180	13.333	16.333	19.000	16.222



Grafica 13: Determinación de la DQO

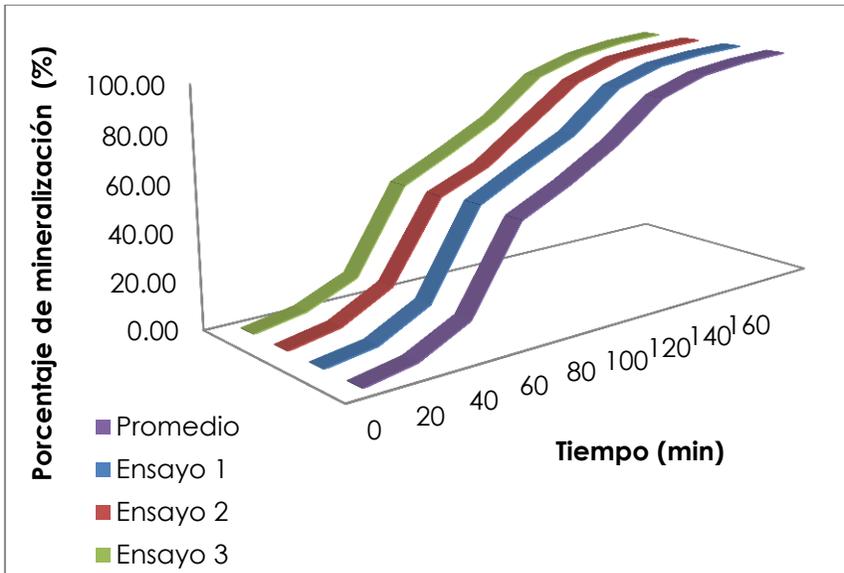
Como se observa en la gráfica 13 el valor de la DQO presenta una disminución más rápida en comparación a los métodos anteriores, esto debido a que la concentración de radicales libres que oxidan la materia orgánica es mayor.

5.4.2.2.3. Determinación del porcentaje de mineralización.

El porcentaje de mineralización se calcula como se menciona en la sección 5.4.1 y los resultados se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21: Porcentaje de mineralización de la muestra

Tiempo min	Mineralización	Mineralización	Mineralización	Mineralización	s
	%	%	%	%	
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	3.34	4.13	4.05	3.84	0.43
40	14.65	15.75	13.59	14.66	1.08
60	50.72	49.16	49.07	49.65	0.93
80	61.84	58.16	59.64	59.88	1.85
100	72.20	73.31	70.99	72.17	1.16
120	89.03	88.17	87.32	88.17	0.86
140	95.81	95.40	94.14	95.12	0.87
160	98.35	97.96	97.70	98.00	0.33
180	99.59	99.49	99.39	99.49	0.10



Gráfica 14: Porcentaje de mineralización

Como se mencionó anteriormente, la presencia de persulfato de potasio, tiene un efecto positivo en la mineralización de la muestra, ya que ayuda a la generación de los radicales hidroxilo y sulfato, los cuales se encargan de la oxidación de la materia orgánica, además, como se puede apreciar en la gráfica 14, el aumento en la concentración de persulfato de potasio en el sistema, incrementa el porcentaje de mineralización final, llegando a ser este de un 99%, y disminuye el tiempo de reacción, siendo este de 180 minutos (tres horas).

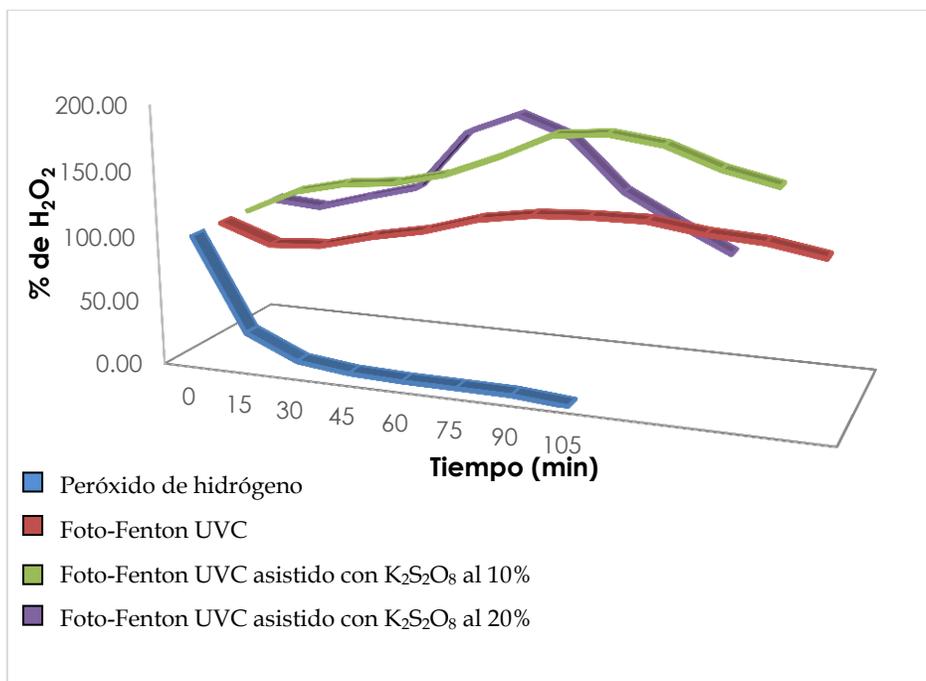
5.4.3. Comparación de foto-Fenton UVC, foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio al 10% y al 20%.

5.4.3.1. Comparación del peróxido de hidrógeno residual.

En la tabla 22 y gráfica 15 se comparan el porcentaje de peróxido de hidrógeno residual, proveniente de los resultados de la sección 5.2.2. (Descomposición del peróxido de hidrógeno con radiación UVC) contra el porcentaje de peróxido de hidrógeno residual después de los tres métodos Fenton.

Tabla 22: Porcentaje de peróxido de hidrógeno residual para los métodos efectuados

Comportamiento del peróxido de hidrógeno frente a la radiación UVC		Método foto-Fenton			
Tiempo min	H ₂ O ₂ residual %	UVC	UVC con K ₂ S ₂ O ₈ al 10%	UVC con K ₂ S ₂ O ₈ al 20%	
		Tiempo min	H ₂ O ₂ residual		
			%	%	%
0	100.00	0	100.00	100.00	100.00
15	27.48	20	85.92	118.63	96.93
30	9.53	40	88.80	128.00	108.58
45	4.94	60	99.40	131.96	119.41
60	3.67	80	107.39	141.72	166.88
75	3.49	100	119.82	158.21	183.39
90	3.21	120	126.40	177.62	168.58
105	0.00	140	128.67	181.40	129.40
--	--	160	129.20	175.92	107.66
--	--	180	123.37	161.03	87.87
--	--	200	120.90	151.84	--
--	--	220	113.80	--	--



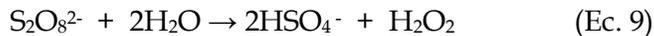
Gráfica 15: Porcentaje de peróxido de hidrógeno residual para los métodos efectuados

Como se mencionó anteriormente, la concentración de peróxido de hidrógeno cuando se irradia con luz UVC disminuye, siendo este el comportamiento normal, sin embargo, al adicionarse la muestra al sistema para su tratamiento, la concentración de peróxido de hidrógeno tiende a aumentar (Gráfica 15).

En la gráfica 15 se observa el incremento de peróxido de hidrógeno debido primordialmente al que se forma por la oxidación de la muestra, debido a que el aceite al oxidarse forma hidroperóxidos. (Aylón, 2003)

En el caso de los métodos asistidos con persulfato de potasio, se observa que el incremento en la concentración de peróxido de

hidrógeno es mayor, ya que el persulfato genera peróxido de hidrógeno al reaccionar con agua (Ecuación 9)



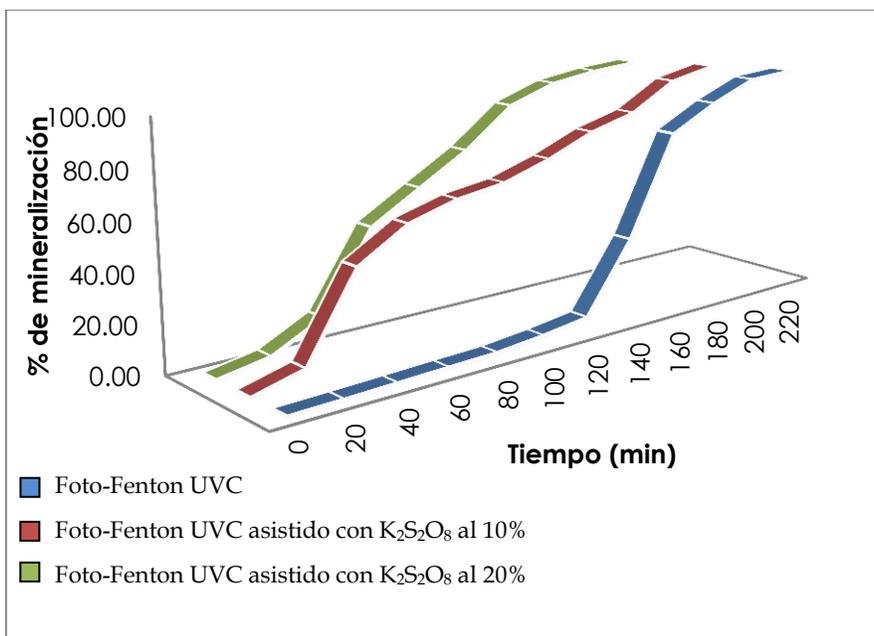
Una vez alcanzado el valor máximo, la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye, esta disminución se relaciona con la disminución de los generadores, pues al no haber más aceite o persulfato de potasio que genere peróxido de hidrógeno, la concentración de este disminuye por efecto de la radiación UVC.

5.4.3.1. Comparación del porcentaje de mineralización.

A continuación se realiza la comparación de los tres métodos efectuados para resaltar el efecto del persulfato de potasio en el proceso de mineralización; Tabla 23 gráfica 16.

Tabla 23: Porcentaje de mineralización para los tres métodos efectuados

Tiempo min	Método foto-Fenton		
	UVC	UVC con K ₂ S ₂ O ₈ al 10%	UVC con K ₂ S ₂ O ₈ al 20%
	Mineralización		
	%	%	%
0	0.00	0.00	0.00
20	0.41	5.60	3.84
40	0.95	40.77	14.66
60	1.53	53.54	47.45
80	2.01	59.55	59.88
100	3.88	62.55	72.17
120	6.49	69.07	88.17
140	35.77	77.41	95.12
160	77.34	82.79	98.00
180	87.40	94.07	99.49
200	95.21	98.08	---
220	96.55	---	---



Gráfica 16: Porcentaje de mineralización para los tres métodos efectuados

En la gráfica 14 se observa que el porcentaje de mineralización aumenta al usar persulfato de potasio al 20%, pasando de un 97% en 220 minutos, en el método foto-Fenton UVC, a un 99% en 180 minutos con el método foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio, esto debido a que como se mencionó anteriormente, el persulfato promueve la formación de radicales libres, ya sea generados a partir de peróxido de hidrógeno, o directamente.

El método foto-Fenton UVC auxiliado con persulfato disminuye el tiempo de reacción e incrementa el porcentaje de mineralización, además, al comparar el aspecto físico de la muestra antes y después del tratamiento. En la Figura 9, la muestra previa al tratamiento Fenton, es un sistema de dos fases, donde una de estas presenta un aspecto oleoso, mientras que la fase acuosa tiene un aspecto turbio, en

la Figura 10, se observa la muestra después del tratamiento, ésta presenta una sola fase con aspecto cristalino, estos cambios se deben a que el aceite se mineralizó.



Figura 9: Muestra previa al tratamiento foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio al 20%



Figura 10: Muestra después del tratamiento foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio al 20%



6. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la mineralización de un aceite vegetal comestible usado, mediante procesos de oxidación avanzados de oxidación, foto-Fenton UVC y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio a dos concentraciones, con el fin de disminuir la contaminación ocasionada por su desecho.
- Utilizando el método foto-Fenton UVC para la mineralización del aceite vegetal comestible usado, se logró un 96.55 % de eficacia en 220 minutos, lo que indica que es un procedimiento adecuado para su tratamiento como residuo.
- La capacidad de mineralización del método foto-Fenton UVC se incrementa al adicionar persulfato de potasio al 10 % y al 20% con respecto al peróxido de hidrogeno necesario para mineralizar la muestra, en el primer caso se obtuvo un 98.08 % en 200 minutos y en el segundo caso, un 99.49 % en 180 minutos. Por lo cual se recomienda utilizar una concentración del 10 % de persulfato de potasio, ya que con esto se obtiene un adecuado porcentaje de mineralización.
- El método foto Fenton UVC, al utilizarse en el tratamiento de los contaminantes orgánicos, mediante la oxidación química logra la mineralización de éstos, llegando hasta CO_2 y H_2O , disminuyendo el problema que representa un mal manejo en los residuos. Al ser aplicados en un aceite vegetal comestible usado, proporciona una alternativa de solución a un residuo poco regulado en México
- En el tratamiento de la muestra con los métodos foto-Fenton UVC y foto-Fenton UVC asistido con persulfato de potasio, se encontró que durante la reacción, la concentración de peróxido de hidrógeno se incrementa, lo que ayudaría a una futura

aplicación a nivel industrial, pues el radical hidroxilo, principal oxidante de la materia orgánica, proviene en su mayoría del peróxido de hidrógeno, por lo cual al generarse éste durante la reacción disminuiría la cantidad de peróxido de hidrógeno que se necesita agregar para mantener la reacción.

- Para continuar con este trabajo se propone el estudio y la variación de parámetros como: Implementación de aereación con el fin de incrementar el oxígeno presente en la reacción, favoreciendo así la formación de radicales hidroxilo; y la variación de la concentración de persulfato de potasio probando otras concentraciones.



BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Albán, N. A. (2014). *Diseño de una planta de saponificación para el aprovechamiento del aceite vegetal de desecho*. Quito.
- Andreozzi, R., Caprio, V., & Insola, A. (2000). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery . *Catalysis Today*, 51-59.
- Aylón, M. A. (2003). Estudio de utilización de aceites para fritura en establecimientos alimentarios de comidas preparadas. *Observatori de la Seguretat Alimentària*, 50-62.
- Blanco, J. G., Rodríguez, M., & Fernandez, I. P. (2000). *Optimización de la mineralización Fotocatalítica de pesticidas en una planta solar mediante adición de especies inorgánicas oxidantes: aplicación al reciclado de envases de pesticidas*. México: Informes Tecnicos Ciemat.
- Carriazo, J. G., Bossa-Benavides, L. F., & Castillo, E. (2012). Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Quim. Nova*, 1101-1106.
- Conte, V., Di Furia, F., & Moro, S. (1997). The chemistry of peroxovanadium species in aqueous solutions. Structure and reactivity of a neutral diperoxovanadium complex as provided by 51 V-NMR data, ab initio calculations and kinetic results. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120, 93-99.
- Doménech, X. J. (2001). *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* . Buenos Aires: CYTED VIII-G.

- E. Neyens, J. B. (1998). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced. *Journal of Hazardous Materials*, 33-50.
- Environmental Protection Agency. (2017). Managing Used Oil. *Code of Federal Regulations*.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
- García, L. A. (2009). *Proceso foto-Fenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales*. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid.
- Georges, C. B., Eaton, A. D., & Baxter, T. E. (1999). Chemical Oxygen Demand (COD). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 386-397.
- GilPavas, E. (2011). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. *Cuaderno de Investigación*, 9.
- Glaze, W. J. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Science and technology*., 335-352.
- González Canal, I. (2005). *Aceites usados de cocina. Problemática ambiental, incidencias en redes de saneamiento y coste del tratamiento en depuradoras*. Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia.
- Gregory Chatel, J. C. (2016). Sonochemistry: from Basic Principles to Innovative Applications. *Springer International Publishing*., 7.

- Haag W., Y. C. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci. Technol.*, v26, n5, p. 1005-1013.
- Herrera, J. C. (2014). *Procesos Fenton y foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono*. Pontificia Universidad Javeriana: Facultad de Ciencias.
- Huang, C. P. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *waste management*, 13,361-377.
- Hurtado, A. C. (2009). La fritura de los alimentos: el aceite de fritura. *Perspectivas en Nutrición Humana*, 39-53.
- Ince N. H., T. G. (1999). Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation:preparation for reuse. *Water science and Technology.*, 40,183-190.
- Jefatura del Estado. (2011). Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*, Sec. I. Pág. 85650.
- Jurado, J. B. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Catalunya.
- Law Commission. (1991). Water Industry Act 1991. *Act of the United Kingdom Parliament*.
- Legrini, O. O. (1993). Photo- chemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93,671-698.

- LGPGIR. (2003). *Ley general para la prevención y gestión integral de los residuos*. México.
- Litter, M. I. (2005). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Buenos Aires, Argentina: In: Blesa, M.A.B., G. J.
- Mejia, G. M., Ocampo, D., Restrepo, G. M., & Martin, J. M. (2011). Fotocatálisis Heterogénea y FotoFenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, 33-42.
- Microlab Industrial. (2000). Análisis, comparativas y relaciones entre la DBO, DQO, COT. *AGUASRESIDUALES.INFO*.
- Monteagud, J., Durán, A., González, R., & Expósito, A. (2015). In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfates simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 120-129.
- Mota, A. L. (2008). Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *BRAZILIAN JOURNAL OF PETROLEUM AND GAS*.
- NMX-AA-030/2-SCFI-2011. (2011). Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba - parte 2 - determinación del índice de la demanda química de oxígeno - método de tubo sellado. México: SCFI.

- NMX-F-075-SCFI-2012. (2012). Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales determinación de la densidad relativa - método de prueba. México: SCFI.
- NMX-F-101-SCFI-2012. (2012). Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación de ácidos grasos libres - método de prueba. México: SCFI.
- NMX-F-152-SCFI-2011. (2011). Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de yodo. México: SCFI.
- NMX-F-211-SCFI-2012. (2012). Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales-determinacion de humedad y materia volatil por el metodo de placa caliente-metodo de prueba. México: SCFI.
- NMX-F-215-SCFI-2006. (2006). Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales-determinacion de impurezas insolubles-metodo de prueba. México: SCFI.
- NMX-F-475-SCFI-2005. (2005). Alimentos - aceite comestible puro de canola - especificaciones. México: SCFI.
- Nogueira, R. F., Oliveira, M. C., & Paterlini, W. C. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 86-91.
- Nogueira, R. F., Trovó, A. G., da Silva, M. R., & Villa, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova*, 400-408.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México: SEMARNAT.

- Oppenländer, T. (2002). *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Pérez M., T. F. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36,63-74.
- Plata, G. B. (2009). *Descontaminación de aguas por medio de la reacción de foto Fenton Heterogénea*. Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química.
- Reyes, I. P. (2009). *Evaluación del efecto de sonicación-microondas en el beneficio de vainilla*. Oaxaca: Instituto Politecnico Nacional.
- Robles, L. E. (2012). Ultrasonido y sus aplicaciones en el procesamiento de alimentos. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 109-122.
- Romero Aguilar, M., Colín Cruz, A., Sánchez Salinas, E., & Sánchez Salinas, M. L. (2009). Wastewater treatment by an artificial wetlands pilot system: evaluation of the organic charge removal . *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*.
- Romero, M. (2010). Proceso de eutrofización de afluentes y su prevención por medio de tratamiento de efluentes. *Facultad de Ingeniería – Revista Ingeniería Primero*, 64-74.
- Ronzano, E., & Dapena, J. (2004). *Medida de la Contaminación Orgánica* . España: EDAR.
- Sankar, C., Sai, P., & Vijayanand, S. M. (2017). Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/Fe²⁺/UVC)

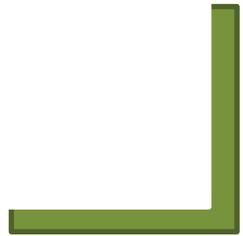
techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 652-663.

Sukhvir Kaur Bhangu, M. A. (2016). Theory of Sonochemistry. *Springer International Publishing*, 1-29.

Sundaram Ganesh Babu, M. A. (2016). The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes . *Springer International Publishing* , 117-148.

Vásquez, E. (2010). Estudio de la fotodegradación del clorotalonilo usando las técnicas de fenton y fotocátalisis con dióxido de titanio mediante radiación solar. *Fac. Ing. Univ Antioquia* , 112-120.

Zárraga, M. I. (2012). El aceite canola y sus efectos en la salud. *Anales Venezolanos de Nutrición*, 44-49.



Anexos.

Anexo 1. Métodos para caracterización de aceites vegetales (NMX-F-475-SCFI-2005).

A continuación se presentan los métodos para la caracterización de un aceite vegetal de manera resumida:

Densidad relativa (NMX-F-075-SCFI-2012).

Limpia cuidadosamente el picnómetro con mezcla sulfocrómica y se enjuaga con agua. Se escurre y luego se enjuaga sucesivamente con etanol y éter etílico. Se seca interiormente utilizando una corriente de aire seco y exteriormente con un paño o con papel filtro.

Se determina la masa del picnómetro con la precisión de 0.1 mg; se llena con agua destilada evitando la formación de burbujas de aire, se coloca el termómetro y se deja destapada la rama del capilar

Sumergir en un baño de agua a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min controlando la temperatura del baño con el termómetro del picnómetro; cuando se alcance la temperatura deseada se enrasa la rama capilar del picnómetro con agua destilada a la misma temperatura y se tapa; se extrae del baño, se limpia, se seca exteriormente y se determina su masa con la precisión de 0.1 mg.

El picnómetro se vacía y luego se lava con etanol y éter etílico. Se seca interiormente utilizando una corriente de aire seco y exteriormente con un paño seco o con papel filtro.

Se llena el picnómetro con el aceite homogeneizado, evitando la formación de burbujas de aire; se coloca el termómetro y se deja

destapada la rama del capilar, se sumerge en el baño de agua a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min.

Cuando se alcance la temperatura deseada, se enrasa la rama del capilar del picnómetro con el aceite a la misma temperatura y se tapa, se limpia, se seca exteriormente y se determina su masa con la precisión de 0.1 mg.

Índice de refracción (Método del refractómetro de Abbe) (NMX-F-074-S-1981).

El instrumento se calibra de acuerdo al manual proporcionado por el fabricante.

Después de calibrado, el refractómetro se coloca frente a la fuente de luz; se inserta el termómetro y se ajusta la circulación de agua, de manera que los prismas adquieran la temperatura adecuada. Los prismas se limpian con el disolvente y se dejan secar.

Colocar una gota de la muestra sobre el prisma inferior y se presiona con el superior hasta que ambos queden juntos. Ajustar la luz de manera que penetre en el aparato Enfocar el ocular sobre las líneas transversales cruzadas y sobre los lentes de la escala.

Moviendo el brazo del prisma se encuentra que la parte baja del campo está oscura y la superior iluminada. En general la línea divisoria siempre es colorida. Se gira la cremallera de ajuste cromático, hasta que aparezca una línea de separación perfectamente definida.

Mover el brazo del prisma hasta la línea de separación se encuentre en la intersección del retículo.

Se toman varias lecturas del índice de refracción en la escala.

Humedad y materia volátil (NMX-F-211-SCFI-2012).

En un vaso de precipitado tarado a masa constante se determina una masa de 5 g de la muestra, con una exactitud de 0.0001 g y calentarse.

La aproximación del punto final puede ser juzgada por el cese de burbujas, o también por la ausencia de espuma. Otro método para juzgar el punto final es colocando un vidrio de reloj limpio y seco sobre el vaso. La presencia de vapor se indica por la condensación en el vidrio del reloj. La temperatura de la muestra no debe exceder de 130°C, excepto al final de la prueba.

Cuando el punto final aparente ha sido alcanzado, seguir calentando hasta la formación incipiente de humos, cuidado de no sobrecalentar.

Enfriar la muestra a la temperatura ambiente en un desecador y determinar su masa hasta peso constante.

Impurezas insolubles (NMX-F-215-SCFI-2006).

Usando como muestra el producto del residuo de la determinación de humedad y materia volátil.

Agregar 50 mL de éter de petróleo al residuo y calentar en baño maría para disolver la grasa.

Filtrar a través del Crisol Gooch preparado con la ayuda de vacío. Lavar con 5 porciones de 10 mL de éter de petróleo caliente, permitiendo que cada porción drene completamente antes de agregar la siguiente.

Secar el crisol y su contenido a peso constante a $101\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, enfríe a temperatura ambiente en un desecador y pesar.

Ácidos grasos libres (NMX-F-101-SCFI-2012).

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL se colocan 2 gramos de la muestra, seca, fundida y filtrada, se le agregan 5 mililitros de alcohol etílico; si la disolución de los ácidos grasos libres no es completa en frío, caliente suavemente el matraz en baño de vapor a reflujo hasta disolución completa.

Se agrega 2 ml de fenolftaleína; se titula la mezcla con una solución de hidróxido de sodio 0.1 N, agitando frecuentemente hasta que una coloración rosada persista durante 30 segundos.

Índice de yodo (NMX-F-152-SCFI-2011).

Calentar la muestra de prueba, (la temperatura durante la fusión no debe exceder 10 °C arriba del punto de fusión) y filtrarla a través de 2 piezas de papel filtro, para eliminar cualquier tipo de impureza sólida y cualquier traza de humedad. La muestra debe estar completamente seca, así como todo el equipo de vidrio.

Después de la filtración, permitir que la muestra filtrada alcance una temperatura de 68 °C - 71 °C, pese 1.5 g de la muestra.

Agregar 20 mL de ciclohexano sobre la muestra y agitar para asegurar que la muestra de prueba esté completamente disuelta.

Agregar 25 mL de solución Wijs (Solución de ICl 0.2 N en ácido acético glacial), dentro del matraz que contiene la muestra de prueba. Tapar el matraz y agitar para asegurar una mezcla completa.

Guardar los matraces en un lugar oscuro, durante una hora, a una temperatura de 25 °C ± 5 °C (Si la reacción no se termina dentro de los 3 min después del término, la porción de prueba debe de ser descartada.) Preparar simultáneamente un blanco.

Sacar los matraces del lugar oscuro y adicionar 20 mL de solución de yoduro de potasio, seguida de 100 mL de agua destilada (La porción de prueba debe de ser titulada dentro de los 30 min del término de la reacción)

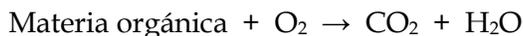
Titular con solución de tiosulfato 0.1M, adicionándolo gradualmente y con constante y vigorosa agitación, continuar la agitación hasta que el color amarillo casi desaparezca. Agregar 1 mL - 2 mL de solución de almidón y continuar la titulación hasta que justamente el color azul desaparezca.

Anexo 2. Reacciones para la Demanda Química de Oxígeno.

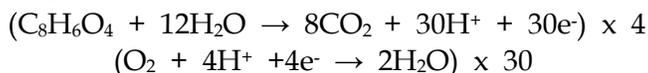
A continuación se presentan las semireacciones necesarias para establecer las ecuaciones que intervienen en la determinación de la DQO

Ecuaciones para la curva de calibración usando al ácido ftálico ($C_8H_6O_4$) como patrón.

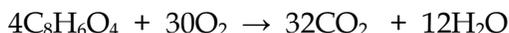
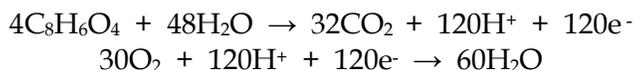
Ecuación definición de la DQO.



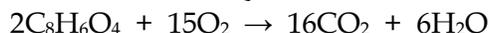
Establecer las semireacciones involucradas



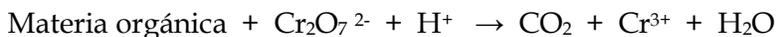
Balaceando ambas reacciones.



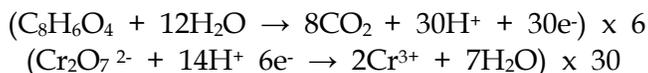
Simplificando, la ecuación de la DQO es:



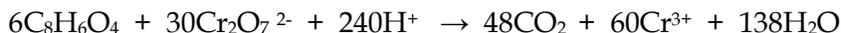
Ecuación de oxidación de la materia orgánica.



Establecer las semireacciones involucradas



Balanceando ambas reacciones.



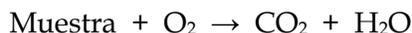
Simplificando:



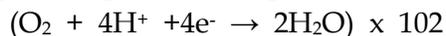
Ecuaciones para la determinación de la DQO en la muestra.

A continuación se establecen las ecuaciones para determinar la DQO usando al ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) el ácido graso en mayor cantidad en la muestra.

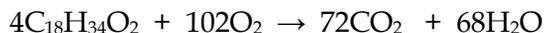
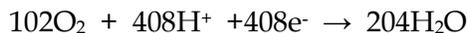
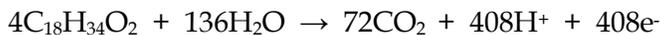
Ecuación definición de la DQO.



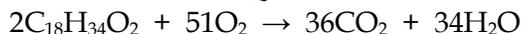
Establecer las semireacciones involucradas



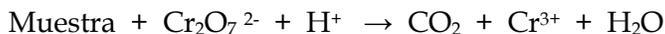
Balanceando ambas reacciones.



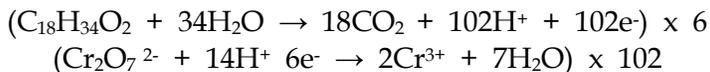
Simplificando, la ecuación de la DQO es:



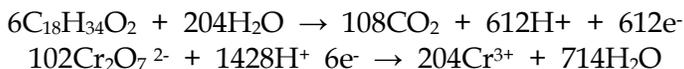
Ecuación de oxidación de la muestra.



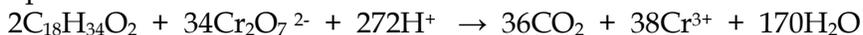
Establecer las semireacciones involucradas



Balanceando ambas reacciones.



Simplificando:

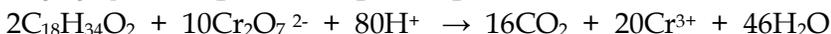


Anexo 3. Cálculos.

Curva de calibración de DQO de ácido ftálico.

Equivalencia de las moles de oxígeno con respecto a las moles de dicromato.

Teniendo en cuenta las ecuaciones involucradas para la determinación de la DQO podemos determinar la relación entre las moles de dicromato y las moles de oxígeno.



$$1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-} \times \frac{16 \text{ mol } CO_2}{10 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}} \times \frac{15 \text{ mol } O_2}{16 \text{ mol } CO_2} = 1.5 \text{ mol } O_2$$

Preparación de solución stock de 2500 ppm de ácido ftálico a partir de biftalato de potasio.

$$\frac{2500 \text{ mg } C_8H_6O_4}{L} \times 0.025 L = 62.5 \text{ mg } C_8H_6O_4$$

$$\begin{aligned} 62.5 \text{ mg } C_8H_6O_4 &\times \frac{1 \text{ mmol } C_8H_6O_4}{166.14 \text{ mg } C_8H_6O_4} \times \frac{1 \text{ mmol } C_8H_5kO_4}{1 \text{ mmol } C_8H_6O_4} \\ &\times \frac{204.22 \text{ mg } C_8H_5kO_4}{1 \text{ mmol } C_8H_5kO_4} \times \frac{100 \text{ mg } Ra}{99.9 \text{ mg } Rp} \\ &= 76.902 \text{ mg } C_8H_5kO_4 = 0.076902 \text{ g } C_8H_5kO_4 \end{aligned}$$

Preparación de sistemas para la curva de ácido ftálico.

$$\frac{X \text{ ppm } C_8H_6O_4 \times 10 \text{ mL de } C_8H_6O_4}{2500 \text{ ppm } C_8H_6O_4} = Y \text{ mL de } C_8H_6O_4$$

X= concentración deseada de ácido ftálico.

Y= mL necesarios de solución de ácido ftálico 2500 ppm.

Concentración deseada de los sistemas: 50, 100, 150, 200 y 250 ppm de ácido ftálico

Ejemplo:

50 ppm

$$\frac{50 \text{ ppm } C_8H_6O_4 \times 10 \text{ mL de } C_8H_6O_4}{2500 \text{ ppm } C_8H_6O_4} = 0.2 \text{ mL de } C_8H_6O_4$$

Equivalencia en ppm de O₂ de los sistemas de los sistemas de la curva de calibración de ácido ftálico.

50 ppm de O₂

$$\frac{50 \text{ mg } C_8H_6O_4}{L} \times \frac{1 \text{ mmol } C_8H_6O_4}{204.22 \text{ mg } C_8H_6O_4} \times \frac{15 \text{ mmol } O_2}{2 \text{ mmol } C_8H_6O_4} \times \frac{32 \text{ mg } O_2}{1 \text{ mmol } O_2} = \frac{72.4539 \text{ mg } O_2}{L}$$

Equivalente a 72.4539 ppm

Curva de calibración de H₂O₂

Concentración de H₂O₂ en el reactivo al 50% (ppm).

$$\frac{50 \text{ mL Rp H}_2\text{O}_2}{100 \text{ mL Ra H}_2\text{O}_2} \times \frac{1.196 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mL Rp H}_2\text{O}_2} \times \frac{1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2}{1 \text{ g H}_2\text{O}_2} \times \frac{1000 \text{ mL Ra H}_2\text{O}_2}{1 \text{ L Ra H}_2\text{O}_2} = 598,000 \text{ ppm H}_2\text{O}_2$$

Preparación de una solución stock de 2392 ppm.

$$598,000 \text{ ppm H}_2\text{O}_2 \times \frac{0.5 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times \frac{4 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 2392 \text{ ppm H}_2\text{O}_2$$

Preparación de sistemas para la curva de calibración de peróxido de hidrógeno.

$$\frac{X \text{ ppm H}_2\text{O}_2 \times 10 \text{ mL de H}_2\text{O}_2}{2392 \text{ ppm H}_2\text{O}_2} = Y \text{ mL de H}_2\text{O}_2$$

X= concentración deseada de ácido ftálico

Y= mL necesarios de solución de ácido ftálico 2500 ppm

Concertación deseada de los sistemas: 23.92, 43.05, 59.80, 78.93 y 95.68 ppm de ácido ftálico

Ejemplo

23.92 ppm

$$\frac{23.92 \text{ ppm H}_2\text{O}_2 \times 10 \text{ mL de H}_2\text{O}_2}{2392 \text{ ppm H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ mL de H}_2\text{O}_2$$

Reacción Fenton.

Utilizando al ácido oleico como principal ácido graso presente en la muestra y la reacción Fenton de oxidación de la muestra se establece la cantidad de peróxido de hidrógeno necesario para tratar 1 mL de la muestra.



Se calculan las moles en 1 mL de la muestra.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mL } C_{18}H_{34}O_2 \times \frac{0.9380 \text{ g } C_{18}H_{34}O_2}{1 \text{ mL } C_{18}H_{34}O_2} \times \frac{1 \text{ mol } C_{18}H_{34}O_2}{282.461 \text{ g } C_{18}H_{34}O_2} \\ = 3.3208 \times 10^{-3} \text{ mol } C_{18}H_{34}O_2 \end{aligned}$$

Utilizando la estequiometria de la ecuación se determinan las moles necesarias de peróxido de hidrógeno para oxidar 1 mL de la muestra.

$$3.3208 \times 10^{-3} \text{ mol } C_{18}H_{34}O_2 \times \frac{51 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } C_{18}H_{34}O_2} = 0.1693 \text{ mol } H_2O_2$$

Se calculan los mililitros de H_2O_2 equivalentes.

$$\begin{aligned} 0.1693 \text{ mol } H_2O_2 \times \frac{34.01 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} \times \frac{1 \text{ mL } H_2O_2}{1.196 \text{ g } H_2O_2} \times \frac{100 \text{ mL Ra } H_2O_2}{50 \text{ mL Rp } H_2O_2} \\ = 9.632 \text{ mL } H_2O_2 \end{aligned}$$

Para 3 mL de muestra.

$$9.632 \text{ mL } H_2O_2 \times 3 = 28.896 \text{ mL } H_2O_2$$

Gramos de persulfato de potasio equivalente al 10 y al 20 %

Se calculan los gramos de H_2O_2 equivalentes a los mililitros de H_2O_2 a usar en la reacción Fenton.

$$28.896 \text{ mL } H_2O_2 \frac{50 \text{ mL Rp} H_2O_2}{100 \text{ mL Ra } H_2O_2} \times \frac{1.196 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mL } H_2O_2} = 17.279 \text{ g } H_2O_2$$

Considerando los 17.279 g como el 100% se calcula los gramos de persulfato de potasio equivalentes al 20%.

$$\begin{array}{ll} 17.279 \text{ g} & \rightarrow 100\% \\ X \text{ g} & \rightarrow 20\% \end{array}$$

$$17.279 \text{ g } K_2S_2O_8 \times 0.2 \times \frac{100 \text{ g Ra}}{99.9 \text{ g Rp}} = 3.4592 \text{ g } K_2S_2O_8$$

Y para el 10%

$$\frac{3.4592 \text{ g } K_2S_2O_8}{2} = 1.7296 \text{ g } K_2S_2O_8$$

Cuantificación de peróxido de hidrógeno.

Para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno, se despeja la ecuación de la recta de la curva de calibración para peróxido de hidrógeno (Gráfica 2).

$$y = 0.007x - 0.0134$$

Con lo que obtenemos.

$$x = \frac{y + 0.0134}{0.007}$$

Sustituyendo la absorbancia obtenida en esta ecuación y tomando en cuenta las diluciones realizadas obtenemos la concentración de H_2O_2 .

Ejemplo

La cuantificación de la concentración de peróxido de hidrógeno en el método foto-Fenton UVC (sección 5.4.1), se realiza utilizando la ecuación de la recta.

Para el tiempo 0 la absorbancia es de 0.3124.

$$x = \frac{0.3124 + 0.0134}{0.007} \times \frac{0.1}{10} \times \frac{2}{10} \times \frac{0.33}{10} = 705194.805 \text{ ppm}$$

Y para los 220 min la absorbancia es de 0.3659.

$$x = \frac{0.3659 + 0.0134}{0.007} \times \frac{0.1}{10} \times \frac{2}{10} \times \frac{0.33}{10} = 820995.671 \text{ ppm}$$

Conociendo la concentración original de peróxido de hidrógeno residual (705194.805 ppm), la cual corresponde al 100%, se calcula el porcentaje de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo

A continuación se calcula el porcentaje de peróxido de hidrógeno después de los 220 minutos de reacción.

$$\frac{820995.671 \text{ ppm} \times 100\%}{705194.805 \text{ ppm}} - 100\% = 16.42\%$$

Cuantificación de la DQO.

Para calcular la concentración de oxígeno, se despeja la ecuación de la recta de la curva de calibración para la DQO (Gráfica 1).

$$y = 0.0006x + 0.0883$$

Con lo que obtenemos.

$$x = \frac{y - 0.0883}{0.0006}$$

Sustituyendo la absorbancia obtenida en esta ecuación y tomando en cuenta las diluciones realizadas obtenemos la concentración de O₂.

Ejemplo

La cuantificación de la concentración de oxígeno en el método foto-Fenton UVC (sección 5.4.1), se realiza de la siguiente manera.

Para el tiempo 0 la absorbancia es de 0.2277.

$$x = \frac{0.2277 - 0.0883}{0.0006} \times \frac{10}{1} = 2323.333$$

Y para los 220 min la absorbancia es de 0.134.

$$x = \frac{0.134 - 0.0883}{0.0006} \times \frac{10}{1} = 76.167$$

Conociendo la concentración original de oxígeno (2323.333ppm), la cual corresponde al 100%, se calcula el porcentaje de mineralización.

Ejemplo

A continuación se calcula el porcentaje de mineralización después de los 220 minutos de reacción.

$$100\% - \frac{76.176\text{ppm} \times 100\%}{2323.333\text{ppm}} = 96.72\%$$

Anexo 4. Tratamiento de residuos.

Tratamiento de residuos provenientes de la determinación de la DQO.

Plata

Para tratar los residuos de plata procedentes de la determinación de la DQO, se precipitan en forma de cloruros, agregando 3 g de cloruro de sodio por cada litro de solución, posteriormente se filtran para resguardar el cloruro de plata.

Cromo

Para tratar los residuos es necesario reducir el Cr (VI) a Cr (III), agregando 1.5 g de glucosa por cada litro de solución, después de la reducción del cromo, se precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al llevarse la solución a pH de 8.5, se filtran los lodos formados y se resguardan.

Neutralización

La solución que queda después de la precipitación de la plata y el cromo, se neutraliza, con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico comercial, dependiendo del caso, y se desecha.

Tratamiento de residuos provenientes de la determinación de peróxido de hidrógeno.

Peróxido de hidrógeno

El tratamiento de peróxido de hidrógeno residual se lleva a cabo irradiando con luz UVC durante una hora para asegurar la descomposición de éste en agua.

Vanadio

Para tratar el vanadio presente, se precipita en forma de óxido de vanadio (IV), se agrega 1 g de NaClO_4 por cada litro de solución, posteriormente se filtra y se resguarda.

Tratamiento de residuos provenientes de la Mineralización de la muestra.

Al haberse mineralizado por completo el aceite, el único residuo presente es el peróxido de hidrógeno residual, el cual se trata como se mencionó anteriormente.