Evaluación de intermediarios de la degradación electrocatalítica de hidrocarburos presentes en aguas residuales de la industria petroquímica, utilizando cromatografía de gases con espectrometría de masas

Omar Andrés Pinzón Rodríguez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Bogotá, Colombia

2022

Evaluación de intermediarios de la degradación electrocatalítica de hidrocarburos presentes en aguas residuales de la industria petroquímica, utilizando cromatografía de gases con espectrometría de masas

Omar Andrés Pinzón Rodríguez

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Ph.D. José Herney Ramirez Franco

Grupo de Investigación:

Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Bogotá, Colombia

2022

A la memoria de mis padres.

A mis hermanos que me acompañaron en este camino.

A mis compañeros de trabajo y estudio por ser apoyo en todo momento.

Agradecimientos

Agradezco a DIOS por brindarme vida para continuar mi camino.

A mi director Jose Herney Ramirez Franco, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su amabilidad, paciencia y guía durante la elaboración de este trabajo.

Al Instituto Nacional de Medicina Legal por brindarme la posibilidad de estudiar a pesar de los horarios, a mis compañeros especialmente a Diana Jazmin Mariño, Marcia Johanna Castro y Jairo Peláez por su conocimiento y experiencia, por su apoyo y por motivarme a continuar con mi desarrollo académico y profesional.

Al laboratorio de Evidencia Traza del INML por prestarme sus instalaciones y equipos, fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

A Diana Catherine Peña por sus aportes y apoyo brindado en la etapa final.

A mis compañeros de estudio, mis amigos, por todos los buenos momentos.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

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

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

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

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

OMAR ANDRÉS PINZÓN RODRÍGUEZ

22/09/2022

Resumen

Evaluación de intermediarios de la degradación electrocatalítica de hidrocarburos presentes en aguas residuales de la industria petroquímica, utilizando cromatografía de gases con espectrometría de masas

La industria petrolera en sus procesos de perforación y extracción requiere un alto consumo de agua la cual inevitablemente se contamina con hidrocarburos y debe ser tratada para su disposición. La contaminación también se genera por derrames, fugas o malos procedimientos operacionales requiriendo grandes inversiones y tecnología de punta para su remoción.

En este trabajo se empleó electrocatálisis para degradar la molécula de tolueno, que es uno de los contaminantes presentes en aguas residuales. Se optimizaron las condiciones de corriente y el tiempo de reacción, además se seleccionó el mejor electrolito para obtener mejores porcentajes de degradación.

Los resultados obtenidos mostraron que el mayor porcentaje de degradación de tolueno fue del 94% en 40 minutos de reacción, además se logró la identificación de ácido benzoico y ácido acético como intermediarios de la degradación electrocatalítica, demostrando así que utilizando la técnica SPME para la extracción de las moléculas y su análisis mediante cromatografía de gases acoplado a detector de masas (GC-MS) es posible evaluar compuestos volátiles presentes en agua.

Esta metodología fue aplicada para degradar una muestra real de agua contaminada proveniente del proceso de producción de petróleo de la industria colombiana, logrando degradar en 90 minutos la fracción de hidrocarburos livianos en el rango de pentano (C_5) a nonano (C_9). En esta muestra se obtuvo una degradación de tolueno del 75.7%.

El procedimiento desarrollado en este trabajo puede ser considerado como una alternativa para tratar aguas contaminadas con hidrocarburos livianos.

Palabras claves: Electrocatálisis, contaminación, aguas residuales, hidrocarburos, degradación, GC-MS, SPME.

Abstract

Evaluation of hydrocarbon electrocatalytic degradation intermediates present in wastewater from the petrochemical industry using gas chromatography mass spectrometry (GC-MS).

The oil and gas industry in its drilling and extraction processes requires a high consumption of water, which is inevitably contaminated with hydrocarbons and must be treated for disposal. Contamination is also generated by spills, leaks or poor operational procedures requiring large investments and new technology for its removal.

In this work, electrocatalysis was used to degrade toluene, which is one of the wastewater pollutants. The electric current and reaction time were optimized, and the best electrolyte was selected to obtain better degradation percentages.

The results obtained showed that the highest percentage of toluene degradation was 94% in 40 minutes of reaction, in addition, the identification of benzoic acid and acetic acid as intermediates of the electrocatalytic degradation was achieved, with GC-MS-SPME is possible to evaluate volatile compounds present in water.

This methodology was applied to degrade a real sample of contaminated water from oil & gas production process from Colombian industry, in 90 minutes the fraction of light hydrocarbons was degraded in the range of pentane (C5) to nonane (C9). In this sample a toluene degradation of 75.7% was obtained.

The procedure developed in this work can be considered as an alternative to wastewater treatment contaminated with light hydrocarbons.

Keywords: Electrocatalysis, contamination, wastewater, hydrocarbons, degradation, GC-MS, SPME.

Contenido

AGRADECIMIENTOS VII

RESUMEN XI

LISTA DE FIGURAS XV

LISTA DE TABLAS XVII

LISTA DE ABREVIATURAS XVIII

1. INTRODUCCIÓN 1

2. MARCO CONCEPTUAL 5

2.1 HIDROCARBUROS 5
2.1.1 Refinación de hidrocarburos 7
2.1.2 Fracciones livianas, medianas y pesadas. 8
2.2 CONTAMINACIÓN HÍDRICA 9
2.2.1 Contaminación hídrica por hidrocarburos 11
2.2.2 Tolueno 13
2.2.3 Tratamientos de aguas residuales 16
2.2.4 Clasificación de los niveles de tratamiento de aguas residuales 18
2.3 CATÁLISIS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS 19
2.3.1 Catálisis ambiental 20
2.3.2 Electrocatálisis 23
2.3.3 Mecanismos de reacción de electrocatálisis 25
2.3.4 Mecanismos de reacción-oxidación de tolueno 26
2.4 CROMATOGRAFÍA DE GASES 27
2.4.1 Espectrometría de masas 29
2.4.2 Micro extracción en fase sólida (SPME) 30
2.4.3 Análisis de muestras mediante GC-MS–SPME 31

3. METODOLOGÍA 33

3.1 METODOLOGÍA ANALÍTICA 33
3.1.1 Equipos, materiales y reactivos 34
3.2 PRUEBAS PRELIMINARES 34
3.2.1 Elección de moléculas de hidrocarburos 34
3.2.2 Preparación de soluciones 35
3.3 CONDICIONES PARA LA ELECTROCATÁLISIS 37
3.3.1 Celda electrolítica 37
3.3.2 Densidad de corriente 38
3.4 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS 38
3.4.1 Adquisición de datos 38
3.4.2 Parámetros del instrumento 39
3.4.3 Evaluación de parámetros de la metodología GC-MS-SPME 40

3.4.4 Muestra real *41*

4. RESULTADOS **42**

4.1 CONDICIONES OPTIMIZADAS PARA ELECTROCATÁLISIS 42

4.1.1 Densidad de corriente *42*

4.1.2 Electrolitos *44*

4.2 IDENTIFICACIÓN DE INTERMEDIARIOS EN LA DEGRADACIÓN DE TOLUENO 52

4.3 MECANISMO DE REACCIÓN 54

4.4 ENSAYO CON MUESTRA REAL 56

4.4.1 Resultados de evaluación de parámetros de la curva de calibración *62*

4.4.2 Cinética de la reacción de degradación de tolueno *66*

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES **68**

5.1 CONCLUSIONES 68

5.2 RECOMENDACIONES 69

6. ANEXOS **70**

A. ANEXO: CERTIFICADO MATERIAL DE REFERENCIA TOLUENO 70

B. ANEXO: MÉTODO CROMATOGRÁFICO 71

C. ANEXO: DATOS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE TOLUENO 74

D. ANEXO: RESULTADOS DE LINEALIDAD 75

E. ANEXO: REPORTE CROMATOGRÁFICO DEL ANÁLISIS DE TOLUENO 76

F. ANEXO: REPORTE CROMATOGRÁFICO DEL ANÁLISIS DE MUESTRA REAL 77

7. BIBLIOGRAFÍA **80**

Lista de Figuras

Figura 2-1. Hidrocarburos alifáticos 6
Figura 2-2. Estructura del benceno. 6
Figura 2-3. Tratamientos convencionales de tratamiento de aguas residuales 17
Figura 2-4. Procesos de oxidación Avanzada 22
Figura 2-5. Ejemplo de reacción redox 23
Figura 2-6. Estructura cromatógrafo de gases 28
Figura 2-7. Analizador de cuadrupolo 29
Figura 2-8. Tipo de extracción SPME según tipo de fibras 30
Figura 3-1. Fases del proceso de análisis de la molécula de tolueno 33
Figura 3-2 Modelo reactor electrocatalítico. 37
Figura 4-1 Efecto de densidad de corriente en COT 43
Figura 4-2 Blanco cromatográfico. 46
Figura 4-3 Cromatograma y espectro de masa de la solución stock 47
Figura 4-4 Comparación degradación de tolueno de muestras 1C a 4C con Na_2SO_4 50
Figura 4-5 Comparación degradación de tolueno de muestras 5C a 8C con NaCl 50
Figura 4-6 a) Degradación de tolueno – abundancia b) Degradación de tolueno – área; Condiciones experimentales pH: 7, voltaje: 2 (V), concentración de electrolito: 3000 mg/L. 51
Figura 4-7 a) Cromatograma de muestra 7C correspondiente a 30 minutos de reacción b) espectro de masas del intermediario encontrado c) espectro de masas de ácido acético reportado en literatura 53
Figura 4-8 a) Cromatograma de muestra 4C correspondiente a 40 minutos de reacción b) espectro de masas del intermediario encontrado c) espectro de masas de ácido benzoico reportado en literatura 54
Figura 4-9 Mecanismo de reacción. 55
Figura 4-10 Cromatograma de muestra real 56
Figura 4-11 Montaje para degradación de muestra real 58
Figura 4-12 Comparación de muestra real vs degradada a 30 minutos 58
Figura 4-13 Comparación de muestra real vs degradada a 60 minutos 59
Figura 4-14 Comparación de muestra real vs degradada a 90 minutos 59
Figura 4-15 Comparación de degradación de tolueno y o-xileno en muestra real. 60
Figura 4-16 Comparación de degradación de C_{11} y C_{12} 61

Figura 4-17 Efectividad de degradación de hidrocarburos livianos 62
Figura 4-18 Curva de concentraciones promedio en rango 5 a 105mg/L de tolueno 63
Figura 4-19 Gráfica valores residuales vs concentraciones de la curva en el rango 5 a 105 mg/L del tolueno 64
Figura 4-20 Cinética de la degradación de tolueno 66

Lista de tablas

Tabla 2-1. Fracciones del petróleo 9
Tabla 2-2. Características del tolueno 14
Tabla 3-1. Preparación de soluciones patrón 35
Tabla 3-2. Curva de calibración para tolueno 36
Tabla 3-3. Preparación de soluciones iniciales de trabajo 36
Tabla 3-4 Condiciones del cromatógrafo. 39
Tabla 3-5 Condiciones del espectrómetro de masas Agilent 5975C 40
Tabla 4-1 Resultado degradación COT 43
Tabla 4-2 Condiciones de ensayo 44
Tabla 4-3 Consumo energético del ensayo 45
Tabla 4-4 Ensayo de degradación de molécula de tolueno. 46
Tabla 4-5 Resultado degradación de abundancia y área de tolueno 47
Tabla 4-6 Condiciones optimizadas de degradación 51
Tabla 4-7 Intermediarios detectados en muestras 52
Tabla 4-8 Componentes principales de la muestra real 57
Tabla 4-9 Degradación de muestra de crudo (muestra real) 60
Tabla 4-10 Áreas promedios, desviación estándar y %RSD obtenidos en la evaluación de parámetros GC-SPME 65
Tabla 4-11 Resultados de degradación de tolueno en la muestra real 66

Lista de abreviaturas

A

AOX

Compuestos orgánicos Halogenados Adsorbibles 26
Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles 26

B

BTEX

Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno 26

C

CW

Carbowax 48

D

DBO

Demanda Bioquímica de Oxígeno ...27
DQO

Demanda Química de Oxígeno.....27
DVB

Divinilbenceno 48

E

EC

Electrocoagulación 38
ECD

Detector de Captura de Electrones ..46
EF

Electro-Fenton 38
EO

Oxidación Electroquímica 38

F

FID

Detector de Ionización de Llama.....46

G

GC/MS

Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas. 48

H

HAP

hidrocarburos aromáticos policíclicos 26

I

IARC

Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer 31

L

LOD

Límite de Detección 49
LOQ

Límite de Cuantificación..... 83

O

OII

Colorante Azo-Naranja II..... 38

P

PA

Poliacrilato 48
PDA

Polidopamina 44
PDMS

Polidimetilsiloxano 47
PEC

Foto Electro-Catálisis..... 38
PEF

Foto Electro-Fenton 38
PTAR

Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales 27

R

ROS

Especies Activas de Oxígeno 74

S

SPEC

Foto Electro Catálisis Solar.....38

SPME

Micro Extracción en Fase Sólida.....47

T

TOC

Carbono Orgánico Total.....39

U

UHPLC

Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia acoplada a Espectrometría de Masas.....42

V

VOC

Compuesto Orgánico Volátil 30

1. Introducción

En Colombia el sector de hidrocarburos representa una importante fuente de empleo, ingresos y oportunidades, además de ser parte fundamental en la autosuficiencia energética del país. El Ministerio de Minas y Energía indicó que en el año 2020 se registró una producción de hidrocarburos de 781 mil barriles promedio al día y en 2019 se registró una producción de 885 mil barriles al día lo que representa una reducción del 11,8 por ciento, lo anterior puede ser atribuido a varios factores como el descenso en el precio internacional del crudo, la suspensión de actividades debido al aislamiento por la pandemia originada por el COVID-19 y los atentados contra los oleoductos. (Agencia Nacional de Hidrocarburos ANH 2019)

Los procesos de producción de crudo como la exploración y la extracción, así como el uso de hidrocarburos en industrias producen vertimientos que contaminan suelos y fuentes hídricas, adicional a esto, la mala disposición, accidentes que generen derrames y las actividades al margen de la ley incrementan los índices en contaminación de ecosistemas y de fuentes hídricas. Esta problemática genera la necesidad de realizar tratamientos que permitan remover o disminuir la concentración presente con el fin de reducir las consecuencias adversas para la salud humana y para el medio ambiente. Para controlar esta contaminación se necesita desarrollar técnicas de remediación sostenibles que permitan restaurar el medio a condiciones que no sean peligrosas y que puedan ser productivas.(Olatunde 2021)

La inversión a nivel mundial en tratamiento de agua asociada a la industria petrolera en los últimos años se estima en US $50 billones. En 2014, en algunos campos petroleros del país por cada barril de petróleo extraído se extrajeron aproximadamente 12 barriles de agua que necesitaba ser tratada para su posterior disposición. Para el 2020 se estimó un aproximado de 16 barriles de agua por cada barril de petróleo extraído incrementando costos en su tratamiento.(Ecopetrol 2020)

Para el año 2016 el agua generada por la industria petrolera en Colombia, más específicamente en la fase de producción alcanzó valores superiores al 90% del total del consumo en esta industria, evidenciando la superioridad de gasto con relación a otras fases como la exploración, transporte y refinación. (Mesa et al. 2018)

De acuerdo con Ecopetrol, el volumen total de agua de producción extraida en el año 2016 fue de 244,7 millones de m^3, en el año 2020 el volumen extraído fue de 403,4 millones de barriles, teniendo un incremento de 158,7 millones de barriles en los últimos 4 años. (Ecopetrol 2020)

Este incremento se refleja de acuerdo con el aumento de asignaciones de bloques de exploración petrolera permitido desde el año 2003. (Mesa et al. 2018) Si bien el agua de producción aumentó, cabe resaltar que la reutilización de agua en esta fase del proceso petrolero aumentó un 8,7% en el período del 2016 al 2020. (Ecopetrol 2020)

El control requerido por normativa, en Colombia, aplicado a las actividades asociadas con hidrocarburos se rige por la resolución 0631 de 2015, en la cual se establece que los parámetros fisicoquímicos y los valores máximos permisibles en vertimientos de aguas residuales se basa en el análisis y reporte elaborado presentado a la entidad de control. (Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible 2015)

Los tratamientos de agua utilizados normalmente ofrecen soluciones para disminuir la acción contaminante de diversos compuestos a tratar, la mayoría de ellos provenientes de diferentes actividades industriales. Los tratamientos de agua contaminada con hidrocarburos presentan un reto, ya que la mayoría de los compuestos orgánicos son vertidos en altas cantidades y por sus características permanecen por largo tiempo afectando el ambiente y la salud humana. Estudios recientes confirman la presencia de contaminantes orgánicos en diversas fuentes hídricas, el afluente y el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales, aguas subterráneas, aguas superficiales y en el mar. (Mojiri et al. 2019)

Los métodos convencionales biológicos y fisicoquímicos comúnmente utilizados como alternativa de tratamiento se complementan con técnicas avanzadas como la fotólisis, la fotocatálisis y la oxidación Fenton que son aplicadas dependiendo de la complejidad del contaminante a tratar, para hidrocarburos los métodos de oxidación avanzada han presentado resultados aceptables en su reducción. (Gaurav et al. 2021)

La baja eficiencia de los tratamientos convencionales en la remoción total de hidrocarburos en aguas residuales no permite reutilizar o retornar el agua a fuentes hídricas sin que se genere la posibilidad de un impacto ambiental. Desafortunadamente, las técnicas avanzadas que se han desarrollado y que son utilizadas actualmente para hidrocarburos en la mayoría de los casos, tienen un alto costo debido a la complejidad, además, el alto consumo de reactivos y los requerimientos energéticos pueden generar subproductos peligrosos. (Rojas 2020)

La determinación de intermediarios generados en la electrocatálisis de hidrocarburos se puede realizar mediante varias técnicas tales como desorción programada de compuestos orgánicos volátiles (sigla en inglés VOC-TPD), análisis térmico de desorción (TD-GC/MS) (Wang et al. 2020), estas técnicas permiten observar el comportamiento de la degradación sin embargo se hace necesario el uso de patrones para la identificación de los subproductos generados. Una técnica que permite la identificación de dichos subproductos es la cromatografía de gases acoplada a detector de masas, la naturaleza química de los compuestos orgánicos permite que estos sean identificados mediante esta técnica con la ventaja que no requiere preparación adicional en el análisis y los patrones de referencia se utilizarían para cuantificar y no para identificar.

Debido al alto consumo de hidrocarburos, las implicaciones generadas a nivel ambiental han despertado el interés por el desarrollo de nuevas técnicas que permitan degradar estas sustancias evitando mayores impactos y permitiendo la reutilización del agua o su vertimiento sin afectar las fuentes hídricas y cumpliendo la normatividad ambiental vigente.

El grupo de investigación “Materiales, catálisis y medio ambiente” de la Universidad Nacional de Colombia, tiene una amplia experiencia en remediación de efluentes contaminados entre otros, como se evidencia en las siguientes publicaciones: “Efecto del escalamiento a 10 kg del catalizador Al/Fe-PILC sobre sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas en la degradación de fenol” publicado en Simposio Colombiano de Catálisis 2017; “Natural organic matter removal by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation (CWPO)” publicado en Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment pagina 69-98, 2017; “Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst” publicado en Environ Sci Pollut Res DOI 10.1007/s11356-016-7263-3, y “Optimized CWPO oxidation of natural organic matter in continuous fixed bed reactor catalyzed by an extruded Al/Fe-PILC clay catalyst” publicado en Journal of Environmental

Chemical Engineering, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104634, es por esto, que en el presente trabajo se plantea el desarrollo de un método electrocatalítico que permita la degradación de hidrocarburos presentes en aguas residuales provenientes de la industria petrolera y la identificación de los subproductos generados, esto con el fin de presentar una alternativa para el tratamiento de contaminantes derivados de petróleo que pongan en riesgo las fuentes hídricas.

2. Marco Conceptual

2.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos derivados del petróleo constituidos por carbono e hidrógeno, teniendo en cuenta su estructura pueden dividirse en dos clases hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos forman cadenas abiertas o cerradas, tienen como fórmula molecular C_nH_{2n+2} y se caracterizan por sus enlaces simples. Las subdivisiones de los alifáticos se dividen en alcanos, alquenos, alquinos y cicloalcanos, etc.(Morrison and Boyd 1976)

Los alcanos también pueden llamarse hidrocarburos saturados ya que en su estructura solamente se encuentran enlaces sencillos de carbono e hidrógeno y su nomenclatura depende del tipo de estructura que este formando, lineal, ramificada o cíclica (Briceño and Rodríguez 1993), y del número de carbonos presentes (Figura 2-1). Los prefijos dependen del número de átomos de carbono con finalización -ano.

Los alquenos son hidrocarburos insaturados, como característica principal se destaca en su estructura un doble enlace de carbono-carbono, siendo este más estable que el enlace sencillo de los alcanos. Los alquenos también pueden presentarse en estructuras lineales, ramificadas o cíclicas (Figura 2-1) y de igual manera que los alcanos su nomenclatura se basa en esta estructura, el prefijo permanece respecto al número de carbonos, pero su finalización es -eno. (Briceño and Rodríguez 1993)
Los alquinos son hidrocarburos insaturados y su característica es la presencia de al menos un triple enlace de carbono-carbono. Este enlace tiene propiedades similares al doble enlace, lo que ocasiona que las reacciones en las que intervienes sean similares a las de los alquenos, pero siendo más reactivo (Figura 2-1). A diferencia de los alcanos y alquenos la estructura de los alquinos se presenta de forma lineal y ramificada. De igual forma su nomenclatura se basa en el mismo principio que los anteriores pero su finalización es -ino. (Morrison and Boyd 1976)

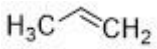
	Estructura	**Fórmula molecular**
Alcano	*Propano*	C_3H_8
Alqueno	*Propeno* 	C_3H_6
Alquino	*Acetileno*	C_2H_2
Cicloalcano	*Ciclohexano*	C_6H_{12}

Figura 2-1. Hidrocarburos alifáticos

Dentro de los hidrocarburos aromáticos se destaca el benceno como compuesto más importante, ya que es de ahí que se derivan el resto de las estructuras. El benceno es un hidrocarburo de formula molecular C_6H_6, conocido como anillo bencénico o aromático. (Ideam 2005b) Los aromáticos forman cadenas cerradas y pueden tener sustituyentes de átomos o grupos de átomos en el lugar del hidrógeno, también existen hidrocarburos aromáticos formados por más de dos anillos bencénicos. La mayor estabilidad debido a la forma resonante, baja reactividad en reacciones de adición, baja densidad y solubilidad en otros hidrocarburos son propiedades de los hidrocarburos aromáticos que caracterizan a este grupo con respecto a los alifáticos. (Morrison and Boyd 1976) Algunos compuestos aromáticos pueden tener estructuras que son diferentes a las del benceno, pero presentan similitud en las configuraciones electrónicas. En el benceno no hay distinción entre los enlaces sencillos y dobles (Figura 2-2), por lo tanto, las longitudes de los enlaces son idénticas.

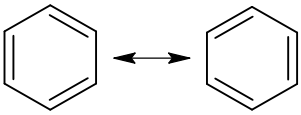


Figura 2-2. Estructura del benceno.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos formados por varios anillos bencénicos unidos. Sin embargo, existen compuestos en los que unos carbonos se sustituyen por otros átomos o grupos de átomos, como nitrógeno, flúor, cloro, o grupos más complejos recibiendo estos el nombre de heterociclos. Estos aromáticos policíclicos se conocen como substituidos, mientras que los formados por carbono e hidrógeno exclusivamente son los no substituidos. Las características fisicoquímicas son muy diversas; algunos de ellos son semivolátiles, mientras que otros tienen un elevado punto de ebullición. En general son lipofílicos, es decir que tienden a unirse a sustancias grasas y a disolverse en ellas. Este carácter lipofílico se incrementa con la complejidad de los compuestos y la masa molecular, a mayor cantidad de átomos y anillos presentes en la estructura de la molécula, así también será su afinidad por las grasas. (Morrison and Boyd 1976)(Agudo 2009)

2.1.1 Refinación de hidrocarburos

El petróleo es un combustible fósil constituido por hidrocarburos en su mayoría alifáticos y aromáticos, y de compuestos más complejos como los asfaltenos. La composición exacta de un crudo puede variar ampliamente, generalmente el rango de la composición de los hidrocarburos está dado entre 5 y 40 carbonos. Para separar las fracciones de petróleo y obtener diversos productos como la gasolina, diesel y otros combustibles se debe realizar el proceso de refinado; para lograr la diversidad de estos productos este proceso puede cambiar en su configuración.(Comerma 2012)

Universalmente, una planta de refinería obedece a tres conceptos básicos de proceso, la eliminación del carbono que tiene como finalidad reducir el número de compuestos de carbono, conocido como procesos de coquización; la adición de hidrógeno, para ampliar el número de compuestos de hidrógeno (hidroprocesos) y la catálisis, para reorganizar y manipular los compuestos y convertirlos en una estructura diferente sin cambiar el número de elementos de carbono e hidrógeno. (Kolmetz 2020)

Estos procesos de transformación pueden ser reformación catalítica, isomerización de parafinas y reducción de viscosidad. Otros procesos de transformación de fracciones que tienen como finalidad equilibrar los productos en exceso son el craqueo catalítico,

la reducción de viscosidad, la coquización de residuos y el craqueo hidrogenante de residuos. Los procesos enunciados anteriormente sirven principalmente para aprovechar todas las fracciones que puedan ser obtenidas del proceso de destilación, ya que ningún producto se puede considerar como producto acabado a excepción del fuel pesado. (Stellman and McCann 2006)

2.1.2 Fracciones livianas, medianas y pesadas.

Las primeras fracciones obtenidas de la destilación atmosférica de petróleo se conocen como livianos, contienen gran concentración de hidrocarburos de bajo peso molecular (10-40g/mol); también se considera como característica fundamental el punto de ebullición al cual son obtenidos los hidrocarburos pertenecientes a esta fracción. (Stauffer, Dolan, and Newman 2008b) Los hidrocarburos livianos se pueden clasificar como altamente inflamables, con velocidades de evaporación altas y gran aplicabilidad como productos disolventes.

En esta fracción se encuentra la gasolina virgen que tiene por composición hidrocarburos hasta de 9 átomos de carbono, la temperatura de ebullición se encuentra por debajo de 150°C, en su mayoría estos compuestos son parafínicos y cicloparafínicos. La fracción media la componen hidrocarburos entre 8 y 14 átomos de carbonos, su temperatura de ebullición se encuentra entre 120-240°C, y corresponde a la fracción de la cual se extrae el combustible de los aviones de turbina llamado jet fuel.

La última fracción obtenida durante el proceso de destilación es el gas-oil o fracción pesada, con un intervalo de ebullición de 120-350°C y contiene hidrocarburos desde 8 hasta más de 20 átomos de carbono, el gas-oil pesado destila entre 343-538°C y se puede incorporar a la mezcla de fracciones pesadas que constituyen el fuel-oil pesado (Secretaría de Energía 2003).

De acuerdo a la clasificación de la norma ASTM E1618-19 (E1618 2019), los puntos de ebullición de las fracciones livianas, medias y pesadas se pueden definir mediante una subclasificación de líquidos inflamables (Tabla 2-1). Estos rangos fueron

asignados basados en la tendencia de las industrias petroleras al comercializar productos obtenidos en estos rangos de ebullición.(Stauffer, Dolan, and Newman 2008a)

Tabla 2-1. Fracciones del petróleo

Clasificación ASTM	Rango alcanos	Rango ebullición (°C)
Liviano	C_4 a C_9	0-150
Medio	C_8 a C_{13}	120-240
Pesado	C_8 a C_{20+}	120-350

Los procesos para la obtención de las fracciones del petróleo utilizan grandes cantidades de agua que requieren tratamientos para disminuir la carga contaminante de hidrocarburos causada por los mismos. La normatividad colombiana solicita que sean monitoreados diversos parámetros fisicoquímicos en los vertimientos de las actividades asociadas con hidrocarburos, como son: hidrocarburos totales (HTP), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) y compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX).

2.2 Contaminación Hídrica

El agua es el elemento primario para la subsistencia del ser vivo, a pesar de contar con múltiples fuentes no todas son aptas para su consumo, por lo que se requieren tratamientos adicionales para garantizar su potabilidad. Por esta razón se hace reiterativo a nivel mundial el cuidado de estas fuentes hídricas, ya que cada vez es mayor la necesidad de tratamiento, la educación y sensibilización del buen manejo y la concientización de no contaminarlas es un proceso que debe perdurar en el tiempo.

Cuando las fuentes hídricas presentan algún cambio o alteración, ya sea biológica, física o química, que genere efectos negativos sobre el ambiente o sobre los seres vivos se puede catalogar de manera muy general como contaminación.(Segura 2007) De esta manera se puede determinar que la contaminación ambiental está

directamente conectada con la presencia de sustancias nocivas que alteran los recursos naturales y que interfieren con el normal funcionamiento del ambiente, deteriorando las condiciones de vida de los organismos dependientes de ellos. (Valencia et al. 2010)

La actividad humana está asociada directamente con el incremento en la contaminación hídrica, el incremento de población genera altos volúmenes de residuos sólidos, de aguas residuales, de vertimientos ya sean domésticos, industriales o agrícolas (Segura 2007). Los contaminantes afectan directamente las concentraciones de oxígeno y por su naturaleza estos pueden ser: desechos orgánicos, agentes patógenos, sustancias químicas inorgánicas, sustancias químicas orgánicas, material en suspensión y material radiactivo. (Chaparro 2001)

Las principales alteraciones químicas generadas por los contaminantes enunciados anteriormente son el cambio de pH, los procesos industriales arrojan concentraciones ácidas a las fuentes hídricas bajando considerablemente el valor de pH. El exceso de materia orgánica biodegradable afecta la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO), el incremento de sustancias químicas en los vertimientos aumenta los niveles de oxígeno necesarios para su degradación, generando acumulación y aumento de concentración de sustancias, también se debe tener en cuenta que los compuestos orgánicos como aceites, grasas, combustibles, entre otros, flotan en el agua por su insolubilidad siendo necesario buscar alternativas de tratamiento.

Es importante tener en cuenta que la operación y mantenimiento de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), implementados o en proceso, reciben cargas muy altas de contaminantes y muchas veces es necesario implementar nuevas fases de tratamiento que son costosas, desafortunadamente no es posible que todas las fases de tratamiento sean implementadas lo que implica un tratamiento incompleto o solo enfocado a cierto tipo de contaminante, dejando sin tratar otras sustancias.

2.2.1 Contaminación hídrica por hidrocarburos

Los efluentes petroquímicos han contribuido significativamente a la contaminación ambiental en suelos y agua (Sheikh A, Al-Baldawi, and Almansoory 2020). En términos de biodiversidad, Colombia tiene un ecosistema altamente productivo (Burgos-N, Navarro, and Marrugo 2017), por lo cual es importante conocer el tipo de contaminante que se está arrojando a las fuentes hídricas y su mejor tratamiento para así, evitar el impacto ambiental que pueda generarse por los compuestos presentes en los hidrocarburos.

Algunas descargas industriales pueden ser consideradas como fuente de contaminación de derivados de petróleo, los derrames de sustancias o sus mezclas con otros solventes no pueden ser pasadas por alto ya que las cantidades liberadas corresponden a una fracción pequeña con respecto al liberado en la atmósfera. Las sustancias como los BTEX normalmente presentan concentraciones bajas, los niveles de tolueno en aguas superficiales pueden oscilar alrededor de 3 µg/L, esta concentración en ciudades y poblaciones industrializadas puede llegar hasta 20 µg/L. (U. Department of Health 2017)

La disposición final de aguas provenientes del proceso de producción petrolera se encuentra regulada en Colombia bajo la Resolución 631 de 2015, dictada por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en donde resuelven en el capítulo VI, artículo 11 “Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas (ARnD) a cuerpos de aguas superficiales de actividades asociadas con hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural y derivados)” estableciendo que los parámetros: Hidrocarburos aromáticos policíclicos, BTEX y Compuestos orgánicos halogenados, para el proceso de producción los valores límites máximos para vertimiento quedan a consideración de los reportes de los análisis realizados a las muestras. (Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible 2015)

La volatilización, la solubilidad en agua subterránea, la degradación y/o la adsorción durante la filtración a través de suelos son factores que afectan los niveles de tolueno en el agua superficial y subterránea. La degradación de tolueno en el agua se debe a

mecanismos principalmente microbianos, también se puede oxidar, pero las velocidades en medio acuoso son muy bajas, solamente con estas reacciones su vida media en el agua podría estar entre 13 y 34 días. (US EPA 2012)

Otro factor adicional a los ya mencionados son los atentados a los oleoductos, se deben considerar de magnitud quizás más amplia que los generados por residuos industriales, debido a que los derrames por atentados van directamente a los cuerpos de agua superficiales y subterráneos y muchas veces las zonas donde ocurren no son de fácil acceso para iniciar su remoción y tratamiento posterior. Los principales efectos de la contaminación hídrica por hidrocarburos se pueden describir como efecto mecánico y efecto tóxico. El primero se produce con la formación de una película en la interfase aire-agua, lo que genera una perturbación en los intercambios gaseosos y una disminución en la capacidad de reoxigenación del agua. El efecto tóxico tiene como consecuencia la acumulación de sustancias que generan cambios en los metabolismos celulares de los seres vivos del ecosistema afectado, se modifican propiedades como el pH, la temperatura y se precipitan minerales. (Galán 2014)

Las fracciones más tóxicas son difíciles de degradar y generan daños a largo plazo, los hidrocarburos en el agua presentan etapas de degradación natural en diferentes pasos, el primero es:

- Dispersión: en donde la película superficial se atenúa perdiendo su espesor, este proceso depende de la viscosidad, el tiempo y de la tensión superficial entre el petróleo y el agua.
- Evaporación: las moléculas más livianas se volatilizan, pero también depende de la viscosidad del hidrocarburo presente.
- Disolución: algunos de los compuestos de menos peso molecular se disuelven en el agua, los hidrocarburos tienen moléculas no polares, pero dependiendo de la degradación microbiana se pueden producir compuestos polares solubles en agua.
- Autooxidación: se genera por la reacción con la luz solar y el oxígeno del aire, formando moléculas polares que son solubles o que tengan dos fases: polar y no polar y así puedan actuar como tensioactivos.(Adams 1999)

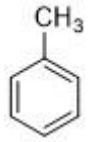
Uno de los compuestos característicos que se encuentra naturalmente en las fracciones de petróleo es el benceno, este se considera un agente carcinógeno basado en estudios ocupacionales donde se demostró el incremento de diversos tipos de leucemia en adultos que están expuestos a este compuesto (US EPA 2019). Los niveles de concentración de esta molécula dependen de la fuente en donde se encuentre, sustancias químicas, algunos cigarrillos, su presencia en los combustibles que normalmente se utilizan en fuentes móviles generan exposiciones y con ellas un incremento en el riesgo para la salud humana.

Uno de los derivados del benceno es el tolueno, podría explicarse como una molécula con características aromáticas (benceno) y alifáticas (alcanos), este tipo de hidrocarburos también se conocen como arenos o alquilbencenos. El alquilbenceno más simple es el metilbenceno o tolueno (Morrison and Boyd 1976) (Tabla 2-2), tiene como fórmula molecular $C_6H_5CH_3$. Es un compuesto líquido, incoloro, volátil e inflamable, aromático irritante, de baja polaridad, muy poco soluble en agua, soluble en solventes como el éter, acetona, etanol y cloroformo, está presente en el petróleo crudo, pero también se puede obtener por procesos industriales. El tolueno no reacciona con bases ni ácidos, no es corrosivo, pero presenta alta reactividad con oxidantes fuertes generando calor y posible ignición o explosión. (Ideam 2005a).

2.2.2 Tolueno

El tolueno tiene como fórmula molecular C_7H_8, todos sus enlaces carbono-carbono son iguales formando un hexágono y los carbonos e hidrógenos se ubican en el mismo plano. Por su nivel de peligrosidad debe ser rotulado (Tabla 2-2) con sus características para manejarlo de manera segura.

Tabla 2-2. Características del tolueno

Estructura	
Fórmula Molecular	C_7H_8
CAS	108-88-3
Número UN	1294
Clase riesgo	3
Punto de Ebullición	110,6 °C

Fuente: NJ Health. Hoja informativa sobre sustancias Peligrosas - Tolueno

Al igual que el benceno, el tolueno se clasifica como un compuesto orgánico volátil (VOC) los vapores que genera son tóxicos ya que tienen efectos narcóticos e irritantes. Su presencia no se limita a los combustibles destilados de petróleo, también se encuentra en mezclas que son utilizadas industrialmente como productos de limpieza, como disolventes y diluyentes de pinturas que, por el mismo tipo de proceso en el que se utiliza terminan en fuentes hídricas ya sea para tratamiento o simplemente desechadas. A pesar de su gran utilidad en diversos procesos se considera como una sustancia de uso restringido, por este hecho la Unión Europea ha prohibido su uso por medio del reglamento 594/91/CE del Concejo de la UE.(Stellman and McCann 2006)

Toxicidad del tolueno

Si bien el tolueno no está catalogado como agente carcinógeno por la Agencia Internacional para la Investigación Sobre el Cáncer (IARC), los efectos en la salud de los seres vivos son peligrosos, adicional a su conocida inflamabilidad se encuentran los riesgos por ingestión e inhalación. La exposición puede darse en lugares laborales, pero también se encuentra en el ambiente y para el caso puntual de los hidrocarburos puede estar presente en el aire por emisiones, en el suelo y en agua superficial o subterránea debido a derrames o condiciones de proceso de extracción de crudo.(Ideam 2005a) Es importante aclarar que, si la sustancia es liberada en el

ambiente no implica directamente daño alguno en la salud humana, para que esto ocurra se debe inhalar, beber o estar en contacto con ella, sin embargo, otro aspecto para considerar es la cantidad de la sustancia y el tiempo al cual se puede estar expuesto; el tolueno en el ambiente ya sea suelo o agua si causa daño dentro del ecosistema en el que se encuentre.

Los efectos en la salud generados por el tolueno implican principalmente la afectación al sistema nervioso, como respuesta a la exposición se pueden observar síntomas agudos y crónicos, la toxicidad aguda del tolueno cuando se expone a concentraciones de 200-250mg/L por vía inhalatoria, produce los síntomas como mareo, dolor de cabeza y pérdida del equilibrio y del conocimiento, en concentraciones más altas se puede presentar un coma narcótico.(Stellman and McCann 2006) Estos síntomas pueden ser pasajeros, pero ante una exposición repetida o ante una dosis alta de concentración los síntomas se pueden volver crónicos generando alteraciones mentales, euforia, pérdida de la coordinación y de la visión especialmente si se inhala.(N. J. Department of Health 2017)

Cuando el tolueno ingresa al cuerpo humano pasa al torrente sanguíneo, por los procesos metabólicos del cada individuo la sustancia sufre diferentes cambios, de esta manera, en general se calcula que el 75% del tolueno que ingresa al cuerpo es expulsado vía urinaria o respiratoria (Ideam 2005a), la cantidad que no es expulsada puede quedar por un periodo de 12 horas aproximadamente en donde se degrada, se metaboliza y se elimina. Esta sustancia no se acumula, pero el contacto continuo puede afectar como ya se mencionó el sistema nervioso y otros órganos como el hígado, los riñones y el corazón causando efectos crónicos que perduran durante años.(U. Department of Health 2017)

La intoxicación por ingestión se puede dar por consumo de agua contaminada o por alimentos que hayan sido preparados con agua contaminada, concentraciones bajas (0.04mg/l a 1mg/L) pueden ser absorbidas por el tracto gastrointestinal y su eliminación será vía respiratoria y urinaria. (Ideam 2005a) Los efectos que genera son similares a los ya descritos anteriormente incluyendo irritación estomacal, vómito y diarrea. En animales se ha comprobado que el tolueno es un teratógeno (agente capaz de producir una alteración morfológica, bioquímica o funcional del embrión durante el

embarazo)(Pérez-Landeiro et al. 2002) en dosis elevadas, produce alteraciones morfológicas o funcionales en el periodo postnatal y que actúa durante el periodo embrionario o fetal (Stellman and McCann 2006), lo cual podría afectar en este mismo sentido al ser humano.

2.2.3 Tratamientos de aguas residuales

Las aguas de composición variada que provienen de las descargas públicas, industriales, agrícolas, mezclas de ellas y en general, son consideradas aguas residuales. (Noyola, Morgan, and Guereca 2013) Las características bacteriológicas, químicas y físicas de las aguas residuales a nivel industrial varían de acuerdo a las descargas de procesos de producción, esto genera una variación debido a las condiciones geográficas y a la sectorización industrial de cada zona del país.(Ministerio de medio ambiente 2002)

Las industrias no siempre emiten la misma carga de vertimientos de forma continua, esto depende del proceso desempeñado y de igual manera el caudal y la carga son variables, pero comparativamente con las aguas residuales urbanas su contaminación es mucho más alta y su tratamiento tiene mayor dificultad. Las impurezas presentes en el agua pueden encontrarse en diferentes estados; materia en suspensión, coloides o soluciones. Para realizar la separación de cada una de estas impurezas existen métodos mecánicos, fisicoquímicos, biológicos, entre otros. Este conjunto de métodos es utilizado principalmente para tratamiento de aguas provenientes de procesos postindustriales. (Lozano Rivas 2016)

El agua de proceso proveniente de la industria petrolera se define como el agua que se produce junto con el gas y el petróleo, en esta clasificación está incluida la de origen natural, la de los depósitos de hidrocarburos y la que se inyecta en el suelo, por esta razón el agua de producción se contamina con aceites, dióxido de carbono, sales, arena, hidrocarburos, productos químicos, metales entre otros.(Avellaneda Cusaría 2013)

El principal objetivo del tratamiento de aguas de proceso y residuales es remover la carga de contaminante presente, teniendo en cuenta la forma o estado en que estos se

encuentren se seleccionan diferentes operaciones en función de las características del agua y de la calidad de tratamiento que se requiere.

Los tratamientos convencionales se dividen en dos grupos, tratamientos biológicos y tratamientos fisicoquímicos (Figura 2-3). Los procesos biológicos tienen como fundamento la degradación o transformación de la materia orgánica utilizando microorganismos mediante procesos como cribado, tratamiento anóxico, sistema aerobio, sistema anaerobio y sedimentación; los tratamientos fisicoquímicos se basan en procesos como tamizado, coagulación, floculación, filtración entre otros.

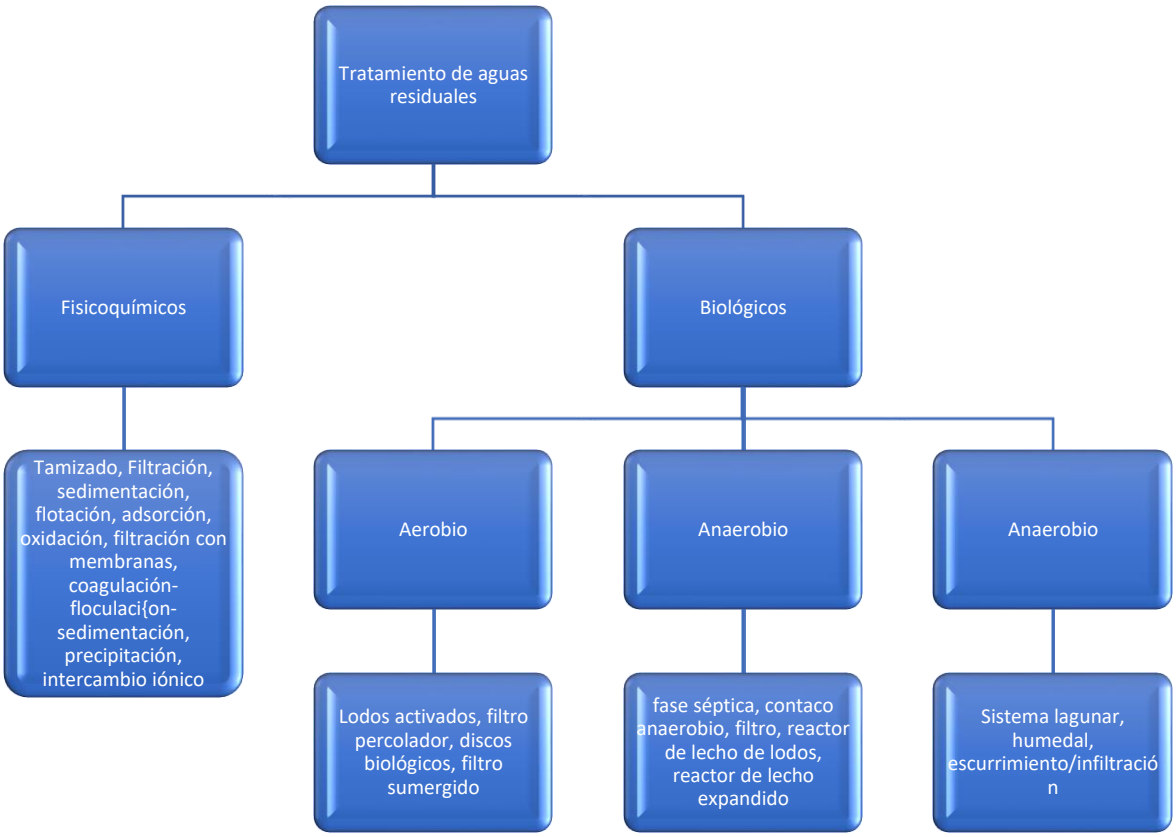


Figura 2-3. Tratamientos convencionales de tratamiento de aguas residuales (Fuente: Descripción del tratamiento de aguas residuales y sus tecnologías. (Noyola. A, 2013))

2.2.4 Clasificación de los niveles de tratamiento de aguas residuales

Dependiendo de la disposición final que se le quiera dar al agua tratada, los sistemas de tratamiento se pueden definir en diferentes niveles, esto depende de la normatividad vigente.

- Tratamiento preliminar: en esta etapa se prioriza la eliminación de componentes de tamaño grande y mediano para evitar problemas operacionales por obstrucción de los sistemas de tratamiento. Este tratamiento se realiza utilizando rejillas, cribas, desarenadores o trituradores como mecanismos de remoción.
- Tratamiento primario: se caracteriza por remover materia orgánica y sólidos mediante sedimentación o gravedad. En esta etapa se puede remover alrededor de la mitad de los sólidos suspendidos.
- Tratamiento secundario: esta etapa elimina la materia orgánica biodegradable utilizando medios biológicos, se utilizan microorganismos que bajo condiciones anaerobias o aerobias producen lodos como resultado de la degradación y pueden llegar a requerir un tratamiento adicional según la naturaleza de la materia orgánica y materia inerte que los componen.
- Tratamiento terciario o avanzados: en muchas situaciones los dos primeros tipos de tratamiento son suficientes para remover la cantidad de contaminantes existentes en el agua y así poder cumplir la normatividad. El tratamiento terciario se realiza en el momento en que se quiere mejorar la calidad del agua tratada y que tiene como finalidad ser vertido a un cauce natural o su reutilización, en este procedimiento se pueden hacer combinaciones de procesos fisicoquímicos con otras tecnologías. (Noyola, Morgan, and Guereca 2013)

Dentro del grupo de tecnologías que tienen diferente tipo de complejidad y son más avanzadas para mejorar la calidad del agua en mayor escala se encuentran: filtración por membranas (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, Osmosis inversa), desinfección (radiación ultravioleta, cloración, ozonificación) y la oxidación avanzada.

Dentro de los procesos de oxidación se encuentran los procesos catalíticos. El desarrollo de las reacciones donde se investigue el rol del agua en la catálisis heterogénea ha abierto

nuevos horizontes para mejorar la actividad y selectividad de estos procesos. (Lin et al. 2021) Un ejemplo de esto es el uso de la fotocatálisis usando metales soportados sobre arcillas para la generación de hidrógeno. (Jing Cheng, Changda Gao, Ming Jing, Jian Lu, Hui Lin* and Zhengji Ni 2018)

2.3 Catálisis en el tratamiento de aguas

Los procesos químicos tienen como finalidad la generación de productos, estos procesos tienen como base reacciones en donde reactivos generan productos bajo ciertas condiciones específicas. Una de estas condiciones es optimizar las reacciones aumentando la velocidad de la reacción utilizando un catalizador, estos fenómenos catalíticos pueden ocurrir dependiendo de las fases del sistema que se estudie, las reacciones en una sola fase, ya sea líquida o gaseosa se conocen como catálisis homogénea y las reacciones en dos o más fases se conoce como catálisis heterogénea. La catálisis heterogénea estudia fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la actuación del catalizador sobre otras sustancias, alterando la velocidad y la dirección de la transformación de productos, para esta situación el catalizador se encuentra en diferente fase con respecto a la de reactantes y productos. (Carballo 2002)

Los catalizadores están formados por componentes que tienen una función específica dentro de la reacción, uno de ellos es el agente activo que se encarga de acelerar la reacción química, estos pueden ser metálicos, aislantes o semiconductores. Por lo general son metales que forman óxidos y son efectivos en reacciones de hidrogenación y oxidación, los aislantes tienen como característica la acidez y se emplean para polimerizar o para craqueo, los semiconductores tienen variación en la conductividad eléctrica y tienen características comunes a las reacciones catalizadas mediante metales de transición. (Carballo 2002)

El soporte sirve como base de la fase activa y su principal función es brindar una superficie en donde se aumente la superficie activa, allí se estabiliza el catalizador, mejora la transferencia de calor y mejora las características mecánicas. El promotor es una sustancia química que se adiciona al catalizador para mejorar sus características ya sea que cumplan la función de acelerar la reacción o por el contrario inhibir reacciones no deseadas.

Además de los componentes también es importante las propiedades del catalizador, se puede considerar la actividad catalítica como la principal ya que es la que determina la velocidad de la reacción sin alterar las condiciones del proceso, la selectividad permite calcular la cantidad de producto deseado que se obtiene en relación con los reactivos, de esta manera se puede escoger el catalizador que mayor rendimiento ofrezca, y la estabilidad se refiere al tiempo de vida útil, es importante que los catalizadores puedan ser reutilizados por motivo de rentabilidad durante un largo tiempo.(Bender and Brubacher 1977)

Los derrames de petróleo son uno de los problemas más significativos que generan daños medioambientales. La fracción de hidrocarburos alifáticos comprende numerosos isómeros alquil-sustituidos, los cuales son carcinógenos y contaminantes orgánicos neurotóxicos en la naturaleza. Existen diferentes alternativas para la remediación de la contaminación generada por los derrames, entre los cuales se destacan: tratamientos fisicoquímicos como la incineración, desorción térmica, extracción con solventes, vertidos, entre otros; estos procesos tienen en común su alto costo y adicionalmente causan daño al valor nutritivo del suelo y trasladan el problema a otras fuentes. Por esto se hace necesario el desarrollo de nuevos métodos que hagan énfasis en la remediación de los contaminantes de forma más eficaz que los métodos de eliminación convencionales usados en la actualidad. (Chandrasekhar, Velvizhi, and Venkata Mohan 2021)

2.3.1 Catálisis ambiental

El interés por la protección del medio ambiente genera compromiso en muchos sectores, entre ellos el industrial, que como bien se conoce, es una de las mayores fuentes de contaminación ambiental. En las últimas décadas, la catálisis ha sido un tema ampliamente explorado y por tanto, ha sido aplicado en procesos y tecnologías relacionadas con el medioambiente para mejorar los sistemas de producción al permitir la reducción y disminuir la producción de especies contaminantes, o evitando la contaminación en los efluentes de procesos antes de que estos sean vertidos definitivamente. (Cordero 2008)

El problema generado por emisión de gases y contaminación de agua a nivel industrial se ha venido tratando desde hace más de cien años, los procesos catalíticos incorporados son un aliciente para contribuir en la resolución de dichos problemas. Este reto para la

innovación en el campo de la catálisis puede orientarse hacia el desarrollo de tecnologías nuevas y hacia la introducción de cambios y mejoras en las ya existentes. (Romero 2004)

Actualmente existen procesos catalíticos y de oxidación avanzada para tratar diversos contaminantes que son resistentes a otro tipo de tratamientos, por ejemplo los compuestos amoniacales, cianuros, los hidrocarburos halogenados, surfactantes y fenoles provenientes de la producción de resinas fenólicas, nylon, fibras, pirogenación y gasificación del carbón y la industria petroleoquímica.(Cordero 2008)

A manera de ejemplo, los procesos catalíticos Fenton se realizan en presencia de sales de hierro y promueven la descomposición de H_2O_2 en radicales ·OH, adicionando sales en un medio ácido las cuales reaccionan para formar los radicales (*Ec. 1-3*).(Cordero 2008)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + *OH + OH^- \quad \textbf{(Ec. 1)}$$

$$Fe^{2+} + *OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad \textbf{(Ec. 2)}$$

$$RH + *OH \rightarrow ROH + H_3O \rightarrow Productos\ oxidados \quad \textbf{(Ec. 3)}$$

En el proceso catalítico Foto Fenton se aplica luz UV al proceso de oxidación utilizando el reactivo Fenton, generando mayor reducción en las sales de hierro e incrementando el rendimiento de la reacción.

Mediante un proceso heterogéneo Fenton, se realizó la degradación del colorante Azo-Naranja II (OII), para este trabajo utilizaron como catalizadores arcillas naturales que tienen como compuestos óxido de titanio y óxido de hierro (TiO_2- Fe_2O_3), optimizaron condiciones del sistema de reacción y obtuvieron la degradación completa del colorante. (Pataquiva-Mateus, Zea, and Ramirez 2017)

Existen otros procesos de oxidación avanzada (Figura 2-4) en donde se utiliza oxígeno como agente oxidante y están enfocados a la oxidación de materia orgánica bajo condiciones específicas de temperatura y presión, estos procesos se conocen como oxidación húmeda catalítica y tienen como agentes activos más comunes los óxidos metálicos y metales nobles, se encuentran también la electrocoagulación (EC), la oxidación electroquímica (EO), Electro-Fenton (EF), Foto electro-Fenton (PEF), Foto electro catálisis

(PEC), y a estos procesos se les incluye energía solar, Foto electro-Fenton solar (SPEF), y Foto electro catálisis solar (SPEC). (Battisti and Martı 2018)

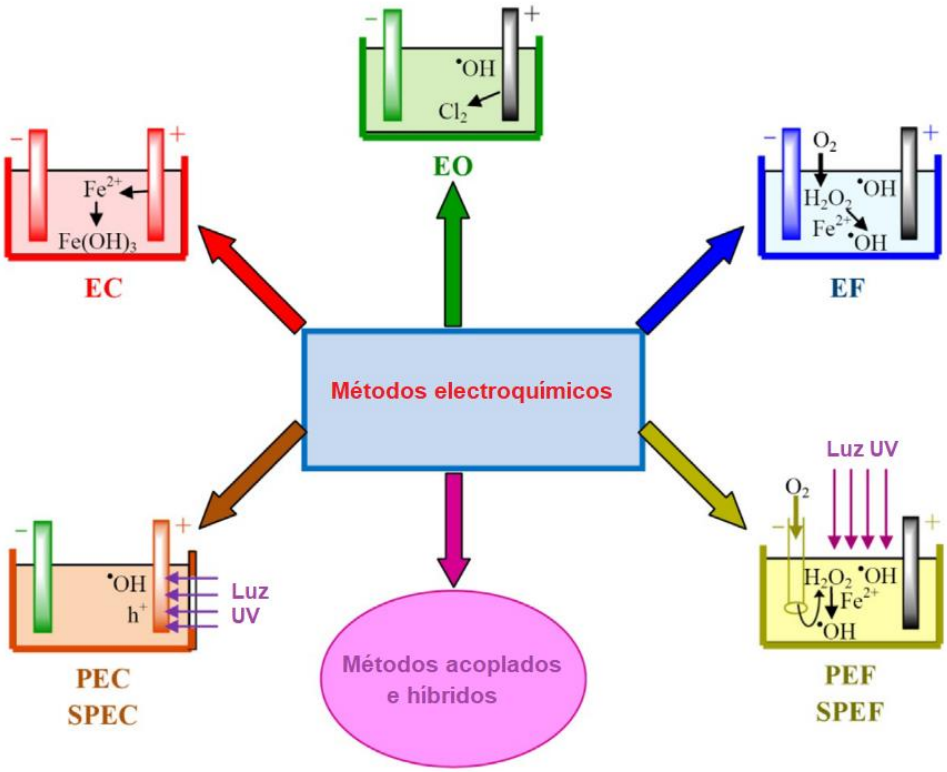


Figura 2-4. Procesos de oxidación Avanzada. Adaptado de: Electrocatálisis en tratamiento de aguas residuales (Battisti and Martı 2018)

Como ejemplo de aplicación se encontró un estudio de la Universidad de Ciencias Médicas de Irán en donde degradan electrocatalíticamente uno de los herbicidas más comunes: el ácido 2,4-diclorofenoxiacético presente en agua residuales, los resultados mostraron una eficiencia en la degradación de hasta el 89.8 %, y una disminución de TOC del 78.5%.(Dargahi et al. 2019)

En 2019, en la Academia de Ciencias de la Universidad de China se diseñó una membrana electrocatalítica para remoción de nitrobenceno en aguas residuales mediante la conversión de ozono (O_3) a radicales $^{\bullet}OH$, obteniendo resultados favorables de 85% de

remoción.(Li et al. 2019) Mostrando este sistema un gran potencial para mejorar las tecnologías en tratamientos de agua.

2.3.2 Electrocatálisis

La electroquímica tiene como base las reacciones químicas generadas bajo la acción de corrientes eléctricas o voltajes. Este tratamiento se tiene en cuenta como alternativa de remoción de contaminantes en efluentes y en aguas residuales. Para este tratamiento se utilizan dos electrodos metálicos dentro de una celda electrolítica, siendo sometidos a una corriente eléctrica con un diferencial de potencial logrando la ruptura de agua o de otras sustancias en medio homogéneo o solución. (Vásquez and Angel 2016).

El electro catalizador ayuda en la transferencia de electrones y facilita la transformación química intermedia. En el proceso intervienen reacciones de oxido-reducción o reacciones redox. En toda reacción redox (Figura 2-5) una sustancia se oxida y una sustancia se reduce; el agente oxidante adquiere electrones por lo tanto este es el que se reduce y el agente reductor cede sus electrones y se oxida.(Angulo and Betancourt 2008)

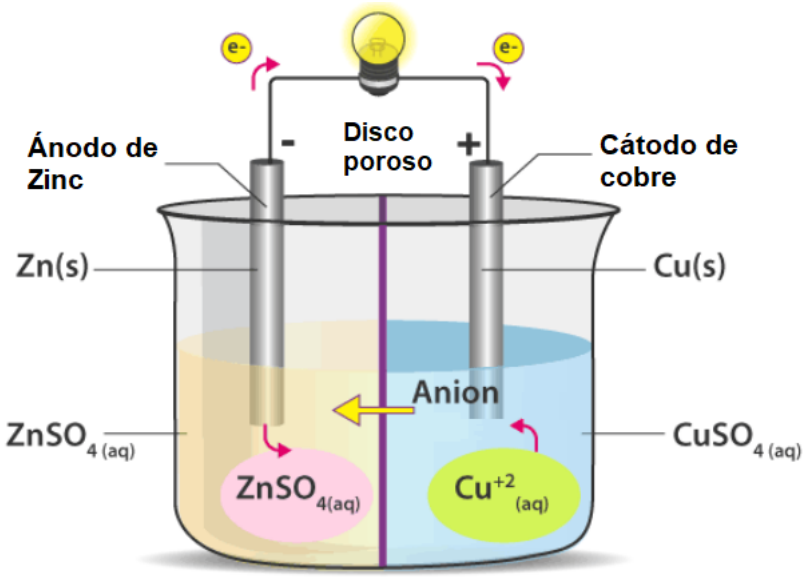


Figura 2-5. Ejemplo de reacción redox adaptada de: https://byjus.com/jee/redox-reactions/)

En la electrocatálisis también se consideran las propiedades de las sustancias disueltas en el electrolito, ya que una de ellas es el reactivo y generará especies intermedias y productos de reacción. De igual manera estudiar el material de los electrodos es importante ya que influye en la reacción, las propiedades físicas y químicas pueden ayudar a la eficiencia y a la disminución del consumo de energía necesaria para la transformación de la reacción. (Gonzalez 2020)

Metales como el platino presentan una alta reactividad en la cual las moléculas de hidrógeno se disocian espontáneamente y la oxidación es muy rápida, electrodos de plata, cobre y oro pueden tener un comportamiento intermedio y son útiles para investigar los cambios que la estructura superficial del electrodo tiene sobre el mecanismo de reacción.(Ruderman 2016)

Algunas técnicas combinadas, como el diferencial electroquímico con espectrometría de masas, muestra la posibilidad de análisis continuo de una reacción permitiendo la detección de productos volátiles o gaseosos en el transcurso de la reacción electroquímica. Existen aplicaciones de electrocatálisis para reacciones electroquímicas tecnológicas, electrosíntesis orgánica, galvanoplastia, sensores de electrodos, pilas de combustible, baterías, preparativos, etc. (Zinola et al. 2012)

En la actualidad se han realizado avances que han permitido degradar compuestos contaminantes mediante electrocatálisis, fotocatálisis y fotoelectrocatálisis, en un estudio se logró controlar la desintegración de un pigmento obteniendo su degradación completa, se analizaron las sustancias químicas producidas mediante este proceso utilizando cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (UHPLC). (Suhadolnik et al. 2019)

En el proceso de oxigenación electrocatalitica realizado a hidrocarburos, específicamente alcanos y bencenos para producir ésteres, se observaron resultados satisfactorios realizando el procedimiento a temperatura ambiente, optimizando el uso de recursos energéticos renovables y siendo una alternativa a la termocatálisis a altas temperaturas. (Khenkin et al. 2021)

2.3.3 Mecanismos de reacción de electrocatálisis

Los mecanismos de reacción se conocen como las etapas en las que suceden los procesos dentro de una reacción y describen la secuencia de pasos elementales que suceden para pasar de reactivos a productos, estos mecanismos se determinan experimentalmente y abarca el conocimiento de todas las etapas intermedias, energía y velocidad de reacción, no todas las reacciones ocurren a la misma velocidad y la reacción más lenta es la que determina la velocidad de reacción (*Ec. 4-7*). (Briceño and Rodríguez 1993)

$A_2 \rightarrow A + A$	Paso lento (***Ec. 4)***
$B_2 \rightarrow B + B$	Paso lento ***(Ec. 5)***
$A + B \rightarrow AB$	Paso rápido ***(Ec. 6)***
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$	Reacción completa ***(Ec. 7)***

La principal característica de un mecanismo de reacción electroquímico es que una o varias de las etapas que forman parte de la secuencia que conduce a la reacción global son de transferencia de carga. La mayor o menor facilidad con la que se producen las transferencias de carga tiene que estar relacionada con la capacidad que tenga el sustrato para ceder o ganar electrones.(Gonzalez 2020)

La ecuación de una reacción elemental indica el número de partículas que colisionan de los reactivos implicados en la reacción, en el primer paso de la reacción se genera el choque de moléculas con una constante de velocidad, generando una reacción elemental, normalmente los procesos con más de tres moléculas son escasos ya que es poco probable que más de cuatro partículas colisionen a una misma energía y velocidad de reacción al mismo tiempo.(Alcalá 2011) Una reacción elemental es aquella que ocurre en un solo paso, con un estado de transición y sin algún producto intermedio. Esto significa que todos los enlaces que se rompen y los enlaces nuevos que se forman se deben dar durante una sola colisión.

Las reacciones elementales que conforman el mecanismo de reacción propuesto deben dar como total la reacción global. Los productos intermedios se producen en un paso y luego se consumen en un paso posterior, de manera que no aparecen en la ecuación de la reacción global ni en la ley de velocidad general.

Las reacciones que implican más de un paso elemental se conocen como reacciones complejas, con la ley de velocidad se obtiene información adicional sobre los pasos individuales que pudieran estar involucrados en el mecanismo de reacción. Una reacción compleja puede generar la ruptura o formación de uno o más enlaces químicos.

Las siguientes ecuaciones (8 a 12) representan la clasificación de las reacciones electrocatalíticas y de acuerdo con la naturaleza de los pasos se representan con (E) en donde se presenta transferencia de electrones y con (C) en donde la reacción es homogénea.

$$A^{2+} + e^{-} \rightarrow A^{+} \quad \textbf{E} \ (\textbf{\textit{Ec. 8)}}$$

$$A^{+} + H^{+} \rightarrow [HA]^{2+} \quad \textbf{C} \ (\textbf{\textit{Ec. 9)}}$$

$$[HA]^{2+} + e^{-} \rightarrow [HA]^{+} \quad \textbf{E} \ (\textbf{\textit{Ec. 10)}}$$

$$[HA]^{+} + H^{+} \rightarrow [H_2A]^{2+} \quad \textbf{C} \ (\textbf{\textit{Ec. 11)}}$$

$$[H_2A]^{2+} \rightarrow [A]^{2+} + H_2 \quad \textbf{C} \ (\textbf{\textit{Ec. 12)}}$$

2.3.4 Mecanismos de reacción-oxidación de tolueno

Algunos estudios han demostrado que al someter una molécula de tolueno de concentración 1000 ppm a un proceso electrocatalítico utilizando un catalizador de platino de 1.9 nm de espesor en un soporte de dióxido de titanio (Pt 1,9nm/TiO_2), mejoran las condiciones de reacción que permiten que la molécula se adsorba inicialmente en los sitios activos del mismo. Antes de la reacción de apertura del anillo de benceno pueden ocurrir dos rutas, en la primera el tolueno parcialmente adsorbido sufre una reacción de desproporción para generar benceno y p-xileno, el p-xileno se somete además a una reacción de isomerización para generar o-xileno. En la otra ruta, el tolueno adsorbido es secuencialmente oxidado por el oxígeno activo de la superficie para generar alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico. (Wang et al. 2020)

Otros métodos desarrollados involucran electrodos de óxido de plomo en soporte de óxido de titanio (PbO_2/TIO_2) recubiertos con polidopamina (PDA), allí muestran que la tasa de

degradación del tolueno puede alcanzar hasta el 66% en la superficie del ánodo de revestimiento PDA-PbO_2/TiO_2 (PPTNAs), que es mucho más alta que la del ánodo de Ti sin recubrimiento, en el efecto acoplado del voltaje aplicado y la fotocatálisis en el ánodo de PPTNAs, la degradación del tolueno se llevó a cabo sin problemas. (Y. Zhu et al. 2018)

Uno de los métodos de oxidación de tolueno es la reacción redox entre permanganato de potasio ($KMnO_4$) y acetato de manganeso $Mn(CH_3CO_2)$, efecto precursor de Mn(II) en la oxidación de tolueno. Obteniendo como principales intermediarios óxido de benzoilo, benzaldehído, benzoato, anhídrido maleico y carboxilato de cadena larga antes de que el tolueno se oxidara a CO_2 y H_2O. (Lyu et al. 2020)

Los resultados observados durante un proceso Electro-Fenton para la degradación de BTX (Benceno, tolueno y xilenos) confirman la formación de productos intermedios como el alcohol bencílico, benzaldehído, ácido benzoico, fenol, ácido malónico, acetaldehído y ácido fórmico. (Radwan, Gar Alalm, and El-Etriby 2019)

Analizando los métodos de oxidación anteriormente descritos, se encuentra que los productos intermediarios generados son alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico; por lo tanto, es de esperar que alguno de estos subproductos logre ser identificado al estudiar los resultados de la oxidación de la molécula de tolueno.

El método que permite identificar los productos intermediarios generados por la oxidación del tolueno es la cromatografía de gases, esta técnica separa los compuestos volátiles de una mezcla para que luego pasen por un detector que genera señales proporcionales a la abundancia de cada sustancia.

2.4 Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica de separación por elución, dentro de las diferentes técnicas, la cromatografía de gases es la técnica más ampliamente usada por la capacidad de separación y sensibilidad especialmente en el análisis de compuestos volátiles, esta puede ser analítica, que es utilizada para determinar cuáles químicos están presentes en

una mezcla y su concentración; también puede ser preparativa que se utiliza para purificar grandes cantidades de químicos.(Olguín and Rodríguez 2004)

El movimiento de las sustancias se debe al resultado de dos fuerzas, la fase móvil y la fase estacionaria. La fase móvil es gaseosa y la estacionaria puede ser gaseosa o líquida. Las moléculas que se mueven más rápido no son muy solubles o son poco afines a la fase estacionaria, contrario a las que se mueven más lento. (Stashenko and Martínez 2010)

La estructura de un cromatógrafo (Figura 2-6) se basa principalmente en la fase móvil, las fases gaseosas son generalmente gases inertes como Helio, Argón o Nitrógeno. El gas lleva las moléculas a través de la columna y allí los analitos se adsorben tanto en las paredes como en los materiales empaquetados de la columna. (Laboratorio de Cromatografia 2016a)

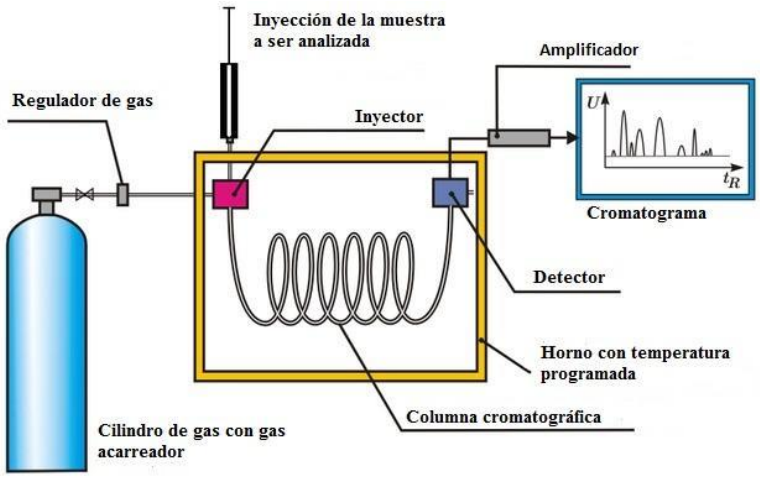


Figura 2-6. Estructura cromatógrafo de gases (tomado de Laboratorio de cromatografía, Museo Nacional de España, 2016)

Los detectores indican mediante una señal diferencial la presencia de sustancias diferentes al gas de arrastre, son altamente sensibles y tienen respuestas lineales respecto a los rangos de concentraciones. Existen diversos tipos de detectores clasificados como universales y específicos, los primeros pueden identificar casi cualquier compuesto, pero no son selectivos, los específicos simplifican las lecturas a grupos limitados de compuestos. Los más utilizados son el detector de ionización de llama (FID) y el detector de captura de electrones (ECD). (Olguín and Rodríguez 2004)

2.4.1 Espectrometría de masas

Es una técnica de análisis cualitativo, utilizado en la determinación de estructuras orgánicas ya sea de manera individual o acoplado a otras técnicas de espectrofotometría. En esta técnica no se utiliza ninguna radiación, las muestras son sometidas a una separación de moléculas dependiendo la carga y masa de los iones para luego ser detectadas por un dispositivo. (Laboratorio de Cromatografia 2016b).

Los espectros de masas representan una información bidimensional en donde se relaciona la abundancia de los iones de la molécula respecto a la masa/carga de los mismos. La espectrometría de masas puede ofrecer información sobre un compuesto determinado de acuerdo con su estructura. Los espectrómetros de masas realizan fases para la detección, la primera es vaporizar las sustancias de acuerdo con su volatilidad, seguido a esto se originan los iones y se separan de acuerdo con su relación masa/carga, para finalmente detectar los iones formados. (Stashenko and Martínez 2010)

Una vez los iones salen de la fuente, estos vienen mezclados y se requiere individualizarlos para su análisis. Los analizadores realizan esta separación y pueden ser de campo magnético, cuadrupolar que es muy utilizado en acople con cromatógrafos y no utiliza campos magnéticos para dispersar electrones (Figura 2-7), utiliza un potencial alterno y directo generando el movimiento por campo eléctrico siendo una ventaja por el tiempo de barrido, pero no separan iones con relaciones masa/carga menores a 1000. (Laboratorio de Cromatografia 2016b)

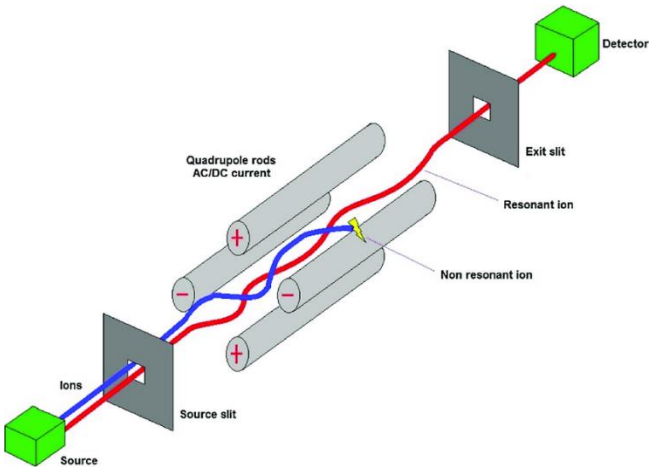


Figura 2-7. Analizador de cuadrupolo (tomada de: Finnigan R, Quadrupole mass spectrometes, 2008)

2.4.2 Micro extracción en fase sólida (SPME)

La técnica de micro extracción en fase sólida (SPME), consiste en una fibra de sílice recubierta con una fase estacionaria adsorbente de naturaleza polimérica. Esta técnica realiza un tipo de extracción libre de solvente, comercialmente se pueden conseguir fibras de diversos materiales, para la adsorción de hidrocarburos la más apropiada es la fibra de polidimetilsiloxano (PDMS), ya que es una fibra químicamente inerte evitando reacciones con las moléculas de la muestra y es estable a altas temperaturas, (Fernández A 2009) estas fibras se utilizan de manera más frecuente para análisis de analitos apolares, aunque para determinar analitos con cierta polaridad también son utilizables.

La extracción puede durar alrededor de 20 minutos, aunque dependiendo del tipo de fibra y de muestra a extraer puede ser de 30 segundos. Para realizar la extracción la temperatura debe ser constante, durante la extracción la aplicación de calor ayuda a desprender los analitos de la muestra, mejorando la sensibilidad y disminuyendo el tiempo de extracción. (Alvarez 2009)

Adicionalmente, existen otro tipo de recubrimientos que permiten la extracción de compuestos organometálicos o compuestos inorgánicos que son difícilmente extraídos con fibras comerciales. Generalmente, la naturaleza del analito determina la fibra a utilizar en cada caso (Figura 2-8).

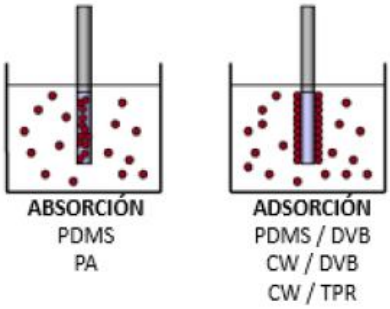


Figura 2-8. Tipo de extracción SPME según tipo de fibras (tomada de: Microextracción en fase sólida, Salamero, M 2017)

En general, se utilizan recubrimientos polares como poliacrilato (PA) o carbowax (CW) para analitos polares como fenoles, y recubrimientos apolares como PDMS para analitos

apolares como BTEX. (Salamero 2017) Las fibras de PA, en cambio, son adecuadas para analitos polares y, aunque el recubrimiento es un polímero sólido, su baja densidad hace que los analitos sean absorbidos por la fibra al igual que en las fibras de PDMS.(Pawliszyn 1999) Sin embargo, los coeficientes de difusión de los analitos en las fibras de PA son menores que los que poseen los analitos en las fibras de PDMS por lo que en general los tiempos de extracción son mayores para los compuestos volátiles. (Arthur 1990) Las fibras combinadas, como las de polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB) o CW/DVB, son más adecuadas para la determinación de analitos volátiles ya que la principal interacción entre la fibra y los analitos se produce por adsorción. (Peñalver 2002)

2.4.3 Análisis de muestras mediante GC-MS–SPME

En 2006 desarrollaron un método para la detección directa de tolueno por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) utilizando una fibra de microextracción en fase sólida (SPME) para determinar niveles de tolueno en ratones. La técnica SPME puede detectar el nivel de tolueno en todas las áreas del cerebro. Por lo tanto, en el presente estudio, seleccionar on el hipocampo para la determinación de tolueno por SPME. La farmacocinética del tolueno en el cerebro de ratones expuestos a 50 ppm mostró que el nivel de tolueno disminuyó después de la exposición y volvió a los niveles de control después de 60 minutos. (Nakajima et al. 2006)

El análisis de trazas de BTEX en agua utilizando SPME acoplada a GC-MS fue realizado por Lee, Chang y colaboradores en 2007 para mejorar procedimientos experimentales con el fin de extraer BTEX del agua, en ese estudio se empleó una fibra recubierta de carboxeno/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) Los límites de detección (LOD) de los BTEX en el agua alcanzaron niveles de ng/L. Los LOD de benceno, tolueno, etilbenceno, m/p-xileno y o-xileno fueron de 0,04, 0,02, 0,05, 0,01 y 0,02ng/L, respectivamente. El método analítico propuesto se utilizó con éxito para la cuantificación de trazas de BTEX en aguas subterráneas. (Lee, Chang, and Dou 2007)

Más adelante, fueron analizados 10 fenoles en muestras de agua, el procedimiento fue validado utilizando SPME y GC-MS, las condiciones optimizadas se obtuvieron utilizando fibra de PA, y extracción directa a 35°C y 1000rpm, durante 40min. El método SPME-

GC/MS demostró ser útil para el análisis para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos fenólicos en aguas crudas y tratadas. (Simões et al. 2007)

En el 2009, fue desarrollado un método para determinar los VOC en textiles, utilizando SPME y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS) se realizó para identificar seis sustancias específicas (tolueno, vinilciclohexeno estireno, 4-fenilciclohexeno, cloruro de vinilo y butadieno). SPME mostró un mejor rendimiento de adsorción para el tolueno, cuyas fracciones de extracción fueron 10 veces superiores a las del cloruro de vinilo y el butadieno. El método desarrollado fue aplicado con éxito siendo una técnica sencilla y eficiente para el análisis de compuestos volátiles de textiles u otras muestras. (H. Zhu et al. 2009)

En Kazajistan realizaron diferentes métodos analíticos para la cuantificación de BTEX presentes en el aire, las muestras se analizaron utilizando fibras SPME de PDMS obteniendo buenos resultados en la precisión de los resultados, de igual manera los resultados obtenidos con fibra de Carboxen/PDMS fueron óptimos en la obtención de límites de detección más bajos para benceno y tolueno. El método de análisis mediante SPME fue más eficiente en tiempo y costo y es una buena alternativa en el análisis de BTEX.(Baimatova et al. 2016)

Una modificación realizada para mejorar el recubrimiento de las fibras de PDMS fue realizado utilizando la técnica de electrohilado con la solución de gel de estas fibras, se evaluó la aplicabilidad del recubrimiento analizando BTEX presentes en agua y se analizó el resultado mediante GC-MS. La fibra modificada presentó estabilidad térmica, mayor capacidad de carga y mejor linealidad en el resultado, adicionalmente el método propuesto fue exitoso para cuantificar BTEX en muestras de agua. (Zali et al. 2016)

3. Metodología

3.1 Metodología analítica

El trabajo experimental se desarrolló en cuatro fases (Figura 3-1), esto debido a la necesidad de verificar la degradación de tolueno en agua y de analizar los intermediarios generados de una muestra experimental. Además, el proceso fue replicado con una muestra real de agua contaminada con crudo.

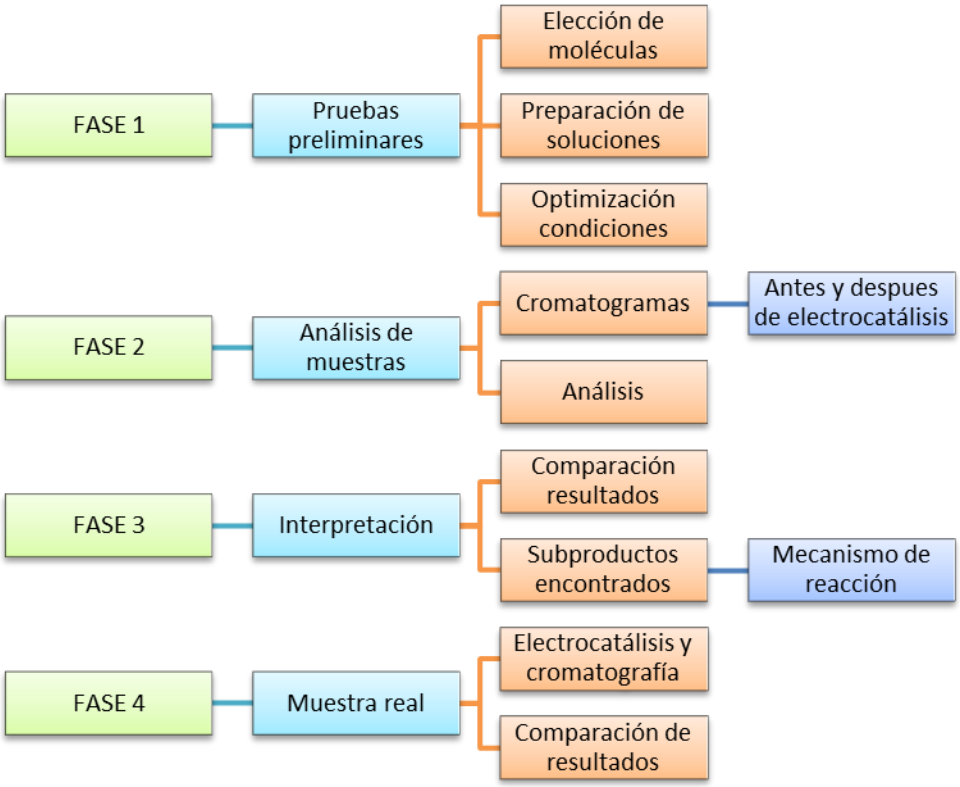


Figura 3-1. Fases del proceso de análisis de la molécula de tolueno

3.1.1 Equipos, materiales y reactivos

Los equipos utilizados para el desarrollo experimental de la parte electrocatalítica fueron un reactor batch de 1L sin división y dos electrodos, el cátodo de acero inoxidable y el ánodo de titanio platinado de 2cm x 5cm cada uno. Se empleó una fuente de 12 voltios y 2 amperios marca Baku, la muestra fue agitada continuamente y calentada en una plancha de calentamiento magnética marca Heidolph.

El análisis cromaográfico fue llevado a cabo en un cromatógrafo de gases marca Agilent 7890A acoplado a espectrómetro de masas 5975C, usando una columna cromatográfica HP-5, 30m x 0.25mm x 0.25µm marca Agilent. La SPME se realizó con una fibra de Carbowax-polidimetil siloxano (CAR-PDMS) de 75µm marca Supelco.

Los reactivos empleados en el proceso electrocatalítico agua deionizada tipo I, cloruro de sodio (NaCl) reactivo analítico, sulfato de sodio (Na_2SO_4) reactivo analítico fueron adquiridos de JT Baker. Los materiales de referencia utilizados para realizar las curvas de calibración y la cuantificación Tolueno (5mL, Lote K46563768) y o-Xileno (5mL, Lote 70201469) fueron adquiridos de Merck con sus respectivos certificados de referencia.

3.2 Pruebas preliminares

3.2.1 Elección de moléculas de hidrocarburos

Inicialmente se plantea la posibilidad de trabajar con benceno o fenol, teniendo en cuenta que se han realizado varios estudios de degradación previos (Nichela 2012) (Abreu 2017), y considerando que la toxicidad de las moléculas mencionadas es alta, la manipulación de tolueno es menos riesgosa, además se debe tener en cuenta que ambientalmente la manipulación de este tipo de sustancias debe ser controlada, por la naturaleza de cada una de ellas se decidió analizar tolueno.

Otro parámetro para la elección de la molécula es que de acuerdo con la resolución 0883 de 2018 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, no hay un valor de referencia

de concentración mínimo permitido de descargas de hidrocarburos a aguas residuales (MinAmbiente 2018). De acuerdo con la información toxicológica de tolueno enunciada previamente, esta molécula en concentraciones bajas genera afectación tanto a la salud humana como al medio ambiente, por lo cual, se evalúa la efectividad del tratamiento propuesto.

3.2.2 Preparación de soluciones

En la preparación de la curva de calibración se utilizó un litro de agua deionizada para trabajar con el estándar de referencia certificado de tolueno, adicionalmente se utilizó un litro de agua corriente en la preparación de la solución de trabajo con el reactivo analítico de tolueno, a partir del cual se prepararon las diluciones para definir la concentración óptima a ser tratada mediante electrocatálisis.

- **Curva de calibración**

Inicialmente se realizó una dilución de los materiales de referencia llevándolos a una concentración de aproximadamente 1000 mg/L cada para el tolueno y de 50 mg/L para el o-Xileno.

Tabla 3-1. Preparación de soluciones patrón

Sustancia	Pureza (%)	Cantidad (µL)	Concentración final (mg/L)
Tolueno	99.9	100	1000
o-Xileno	99.9	50	50

La curva de calibración se preparó a partir del estándar de tolueno con seis niveles de concentración (Tabla 3-2) cada nivel se realizó por duplicado. El estándar interno empleado para la cuantificación de tolueno es o-Xileno a una concentración de 50mg/L

Tabla 3-2. Curva de calibración para tolueno

Cantidad de solución Stock (mL)	Concentración final (mg/L)
0.25	5
1.25	25
2.25	45
3.25	65
4.25	85
5.25	105

- **Solución de trabajo**

Para optimizar las condiciones de cromatografía se preparó una solución stock de 100mg/L de tolueno en agua. A partir de la solución se prepararon dos soluciones de 5 y 10mg/L (Tabla 3-3).

Tabla 3-3. Preparación de soluciones iniciales de trabajo

Sustancia	Concentración final (mg/L)
Tolueno	5
Tolueno	10
Tolueno	80

Las soluciones preparadas de 5mg/L y 10mg/L se sometieron a agitación (100 rpm) y a calentamiento en un rango de 60-80°C, cada una se expuso por un tiempo de 15-30min a la fibra de PDMS.

Adicionalmente, se preparó una solución stock de 80mg/L para realizar la prueba de electrocatálisis, esta solución fue analizada por cromatografía para ser usada como referencia y comparar con las muestras tomadas después de la oxidación.

3.3 Condiciones para la electrocatálisis

3.3.1 Celda electrolítica

Para realizar el procedimiento electrocatalítico de la muestra preparada se utilizó una celda paralela no dividida (reactor), los electrodos seleccionados de platino en soporte de titanio (Ti/Pt) y de acero inoxidable se conectaron a una fuente de voltaje, se sumergieron en un litro de la solución stock de concentración 80mg/L a la cual se le adicionó 3000 mg del electrolito NaCl, esta solución se mantuvo bajo agitación constante a 300 rpm a una temperatura de 30°C (Figura 3-2). El ensayo se repitió con las mismas condiciones cambiando el electrolito por Na_2SO_4.

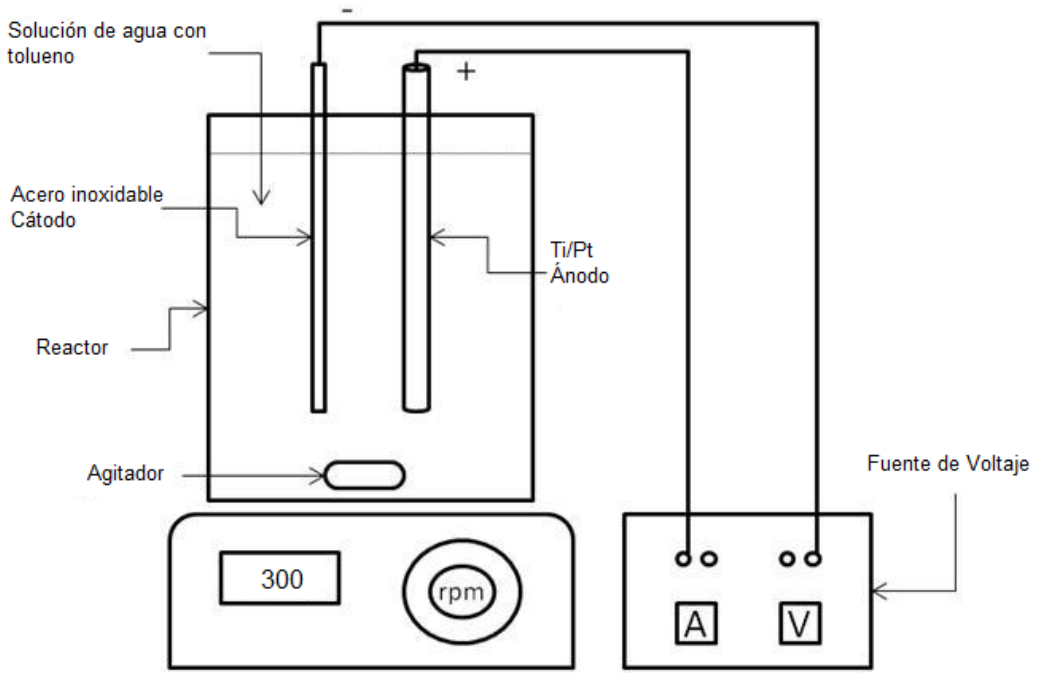


Figura 3-2 Modelo reactor electrocatalítico. Adaptado de (Angulo and Betancourt 2008)

3.3.2 Densidad de corriente

Para disminuir el efecto de transferencia de masa en el ensayo y evitar la presencia de reacciones paralelas no deseadas, como la de evolución de oxígeno, fue establecido un rango de densidad de corriente. Para este caso, los rangos seleccionados fueron de 10 miliamperios por centímetro cuadrado (mA/cm^2), 20 mA/cm^2 y 30 mA/cm^2. Esta prueba se realizó utilizando únicamente NaCl como electrolito, en la misma concentración previamente reportada.

3.4 Condiciones cromatográficas

3.4.1 Adquisición de datos

Para optimizar el sistema cromatográfico se realizaron ensayos con el fin de adquirir la mejor respuesta cromatográfica en la identificación de la molécula de tolueno y los productos intermediarios. Para esto se siguieron los siguientes procedimientos de calibración y ajuste.

- Se realizó calibración y ajuste del detector de masas MS garantizando que la señal de paso de los iones hacia el detector es correcta. Este paso se realizó mediante una sintonización en la que se registra la calibración de masas predeterminada en el equipo mostrando que están dentro de los rangos aceptados y se obtiene un informe que corrobora los resultados.
- Para evaluar el efecto memoria (carry over) se realiza el análisis de varios blancos para garantizar que no exista efecto memoria en la columna cromatográfica.
- Se inyectó 1 µL del estándar y el ion identificado corresponde a la molécula de tolueno, adicional se utilizó la librería incluida en el software y los espectros de masas que fueron consultados en literatura.

3.4.2 Parámetros del instrumento

En la tabla 3-4 se resumen las condiciones optimizadas para la obtención de cromatogramas:

Tabla 3-4 Condiciones del cromatógrafo.

Componente	Ítem	Condición
Inyector	Temperatura	250°C
	Split	Modo Splitless
Columna	Columna Capilar	HP-5, 30 m x 0.25 mm x 1.0 µm, Agilent, Serial number USD265712H
Horno	Temperatura inicial	40°C
	Temperatura final	280°C
	Tiempo de la corrida	25 min
	Gradiente T (°C)	T inicial: 40°C por 1 min 15°C/min hasta 280°C

Las condiciones del espectrómetro de masas (tabla 3-5) muestran el intervalo de tiempo donde se encuentra el tolueno y los intermediarios esperados, así como el rango de masas, estos parámetros permiten mejorar la respuesta instrumental.

Tabla 3-5 Condiciones del espectrómetro de masas Agilent 5975C

Ítem	Condición
Modo Ionización	EI
Threshold	200
Tiempo inicio (s)	0 min
Tiempo final (s)	15 min
Rango masas m/z	15 m/z – 400 m/z

3.4.3 Evaluación de parámetros de la metodología GC-MS-SPME

Se evalúan los parámetros de linealidad, veracidad, límite de detección y límite de cuantificación para los cuales se emplearon pruebas de hipótesis.

3.4.3.1 Linealidad y sensibilidad

Para determinar la linealidad en un rango de concentraciones definido, se realizó una curva de calibración por triplicado con 6 niveles entre 5 y 105ppm de tolueno, usando como estándar interno el o-xileno. La linealidad fue evaluada mediante tres criterios: a. con el coeficiente de regresión ($r^2 > 0,99$); b. con una prueba t-student ($\alpha = 0,05$, dos colas y 5 grados de libertad) para establecer la validez de la hipótesis nula H_o= la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto no es significativamente diferente de cero, y c. mediante el análisis de los residuales. Por otro lado, la sensibilidad se evaluó mediante la determinación de la pendiente de la curva de calibración, la cual indica la respuesta de la metodología empleada ante cambios de concentración del analito.

3.4.3.2 Precisión (repetibilidad)

La precisión muestra el nivel de dispersión entre varias mediciones realizadas, la cual contempla niveles de repetibilidad. Para métodos cuantitativos se determina la precisión

entre corridas evidenciando que los coeficientes de variación expresados en desviación estándar relativa son menores a 20%. (SWGTOX 2013)

Los ensayos de precisión se llevaron a cabo muestreando tres viales diferentes por una única vez, expresando los resultados en porcentajes de desviación estándar relativa (% RSD).

3.4.4 Muestra real

La muestra de agua contaminada con hidrocarburos obtenida del proceso de refinación de crudo se mantuvo refrigerada una vez llegó al laboratorio, el volumen recibido fue de 1 litro. Los procedimientos optimizados de electrocatálisis y cromatografía realizados a las muestras anteriores fueron replicados en la muestra real.

4. Resultados

4.1 Condiciones optimizadas para electrocatálisis

Todos los ensayos realizados para la determinación de la degradación de tolueno utilizando el reactor batch de 1 litro y los electrodos de Pt/Ti y acero inoxidable fueron llevados a cabo por el estudiante Daniel Camilo Cano Blanco en su tesis de pregrado (Electrochemical Oxidation of Toluene for water treatment using a Ti/Pt anode), estos ensayos se dividieron en dos partes; 1-Determinación de la densidad de corriente óptima para lograr la disminución de la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) teniendo en cuenta los diferentes estados de oxidación de la muestra stock preparada previamente; 2- Efecto causado por los electrolitos en la degradación del tolueno.

4.1.1 Densidad de corriente

Teniendo en cuenta que la densidad de corriente requerida dentro de la reacción electrocatalítica para evitar reacciones paralelas debe ser máximo de 60mA/cm^2 (Cano Blanco 2021) se seleccionaron para este ensayo tres valores de densidad de corriente (10mA/cm^2, 20mA/cm^2, 30mA/cm^2), se utilizaron 3000mg/L de NaCl como electrolito, las condiciones que se mantuvieron estables durante los ensayos fueron pH=7, temperatura 28-30°C y agitación constante a 300 rpm. La concentración inicial de COT de la muestra fue reportada como 330µg/L, el ensayo se realizó durante 40 minutos y se mantuvo un voltaje de 0.1V. Con las tres densidades de corriente seleccionadas se observó disminución en la concentración de COT, obteniendo mejores resultados con 20mA/cm^2 y 30mA/cm^2 (ver Figura 4.1)

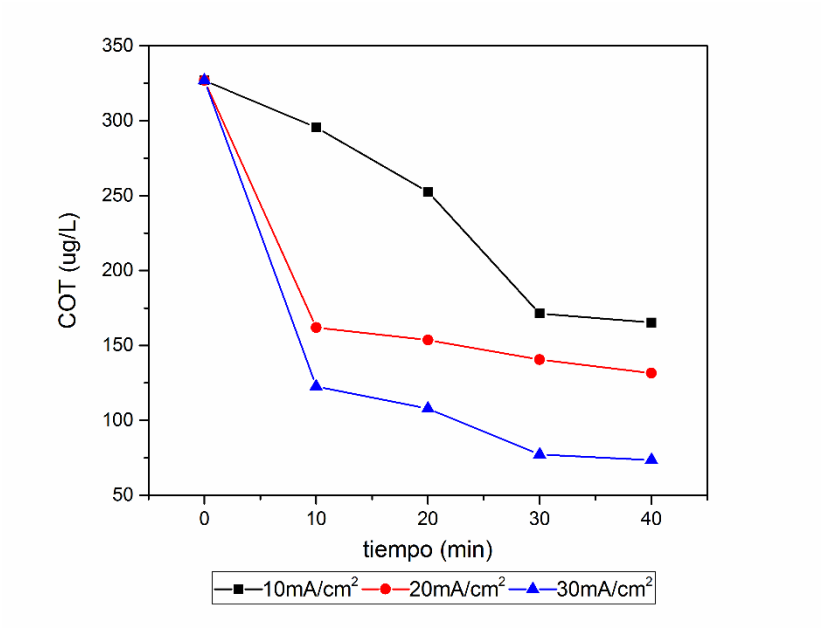


Figura 4-1 Efecto de densidad de corriente en COT

El aumento de densidad de corriente permite optimizar la degradación de COT, los resultados demuestran que el aumento de densidad de corriente es proporcional al porcentaje de degradación de COT (Tabla 4-1), esto se debe a que la densidad de corriente tiene una relación proporcional con la superficie donde se aplica, en este caso el área de los electrodos permite generar mayor intensidad de corriente mejorando la degradación, sin embargo, esto también implica un aumento en el voltaje reflejándose en un gasto de energía mayor.(Cano Blanco 2021)

Tabla 4-1 Resultado degradación COT

Densidad de corriente mA/cm2	Degradación COT
10	47,61%
20	59,79%
30	77,50%

4.1.2 Electrolitos

Para lograr la degradación electrocatalítica de la molécula de tolueno, se seleccionaron iones cloruro (Cl^-) y sulfato (SO_4^{2-}) ya que son un factor fundamental para la electro oxidación de los contaminantes aromáticos, principalmente porque la mayor cantidad de iones favorece la solución electrolítica, aumentando así el transporte de electrones en la solución. (Cano Blanco 2021)

Se replicaron las condiciones de temperatura, pH, voltaje y tiempo de reacción en el reactor batch (tabla 4-2), se realizaron dos ensayos con estas condiciones, uno con cada electrolito seleccionado, en cada prueba se utilizaron 3000mg/L de NaCl y 3000mg/L de Na_2SO_4.

Tabla 4-2 Condiciones de ensayo

Parámetros	
pH	7
T °C	28 - 30
t min	40
Voltaje (V)	0,1
Amperios (A)	2
Cantidad muestra tratada (L)	1,0
Concentración de tolueno (mg/L)	80

El consumo energético para este ensayo se estima bajo la ecuación de determinación de kilovatios a partir de voltios (V), amperios (A) y factor de potencia calculado a partir de las condiciones de ensayo (Ecuación 13).

$$P = V * I * cos\theta \quad (\mathbf{Ec.\,13})$$

En donde

P es la potencia

V es el voltaje = V/√2 en Voltios (V)

I es la corriente = I/√2 en Amperios (A)

ɵ es el ángulo de fase de impedancia = diferencia entre voltaje y corriente.

Con el valor de potencia calculado se utiliza la ecuación 14. En el ensayo la fuente de voltaje trabajó bajo corriente continua a 110V.

$$kW = P * A * V \ (\boldsymbol{Ec.\ 14})$$

Donde

kW es el consumo de energía en kilovatios

P es la potencia calculada

A es la corriente en Amperios (A)

V es el voltaje RMS en Voltios (V)

Realizando el estimado de energía consumida para tratar un litro de agua contaminada con hidrocarburos, los resultados para los ensayos se expresan en la tabla 4.3

Tabla 4-3 Consumo energético del ensayo

Factor de Potencia calculado	0.02
Voltaje RMS (V)	110
kW	4.96

Este consumo se calcula para tratar un litro de solución, las condiciones se replicaron para los dos ensayos de degradación al realizar el cambio de electrolito.

Para determinar el efecto de la degradación en el proceso electrocatalítico, se tomaron cuatro muestras a 10, 20, 30 y 40 minutos de reacción para cada uno de los ensayos (tabla 4-4). De esta forma se obtuvieron 8 muestras resultantes del ensayo de electrocatálisis con los dos electrolitos, esto permitió identificar con cuál de las dos sales se obtuvo la mejor degradación de la molécula de tolueno.

Tabla 4-4 Ensayo de degradación de molécula de tolueno.

Muestra	Tiempo de degradación (min)	Electrolito
1C	10	Na_2SO_4
2C	20	
3C	30	
4C	40	
5C	10	NaCl
6C	20	
7C	30	
8C	40	

Se tomaron 1,5 mL de cada una de las muestras (1C - 8C) y fueron analizadas por cromatografía usando SPME. Para garantizar que la columna cromatográfica estuviera libre de cualquier compuesto que pudiera generar interferencia con la muestra se realizaron blancos como se puede observar en la figura 4-2.

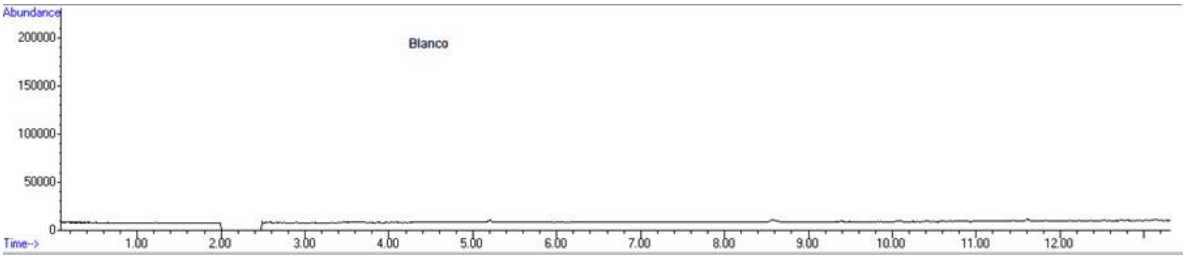


Figura 4-2 Blanco cromatográfico.

Previo al análisis de las ocho muestras, se realizó el análisis de la solución stock (figura 4-3) para tener referencia del área del pico de tolueno y su abundancia, esto con la finalidad de comparar con los resultados de las muestras degradadas. El resultado reporta que el

compuesto corresponde a tolueno, confirmando su espectro de masas (91 m/z), con un área de 87345779 y abundancia de 3097040.

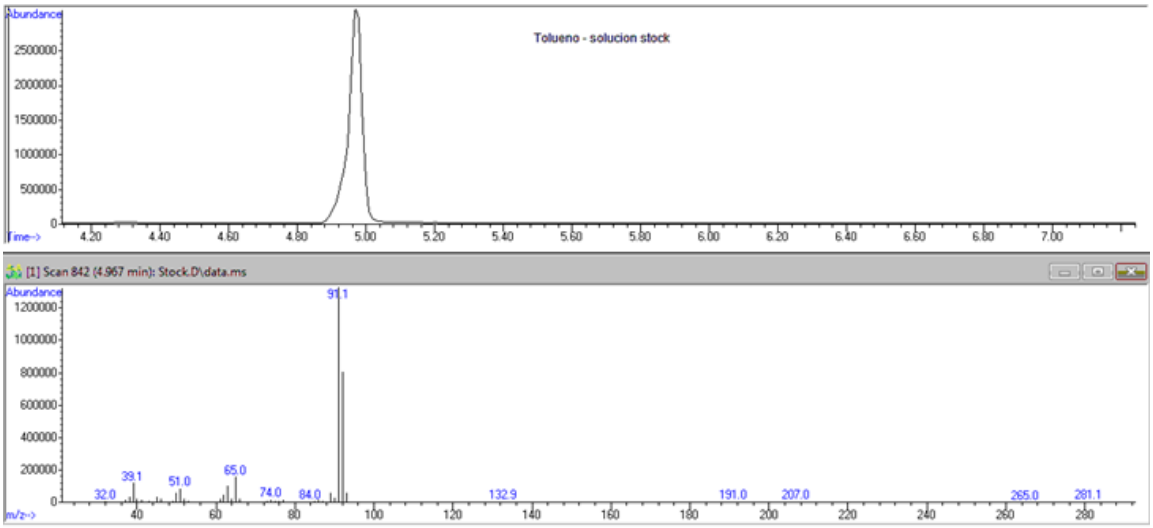


Figura 4-3 Cromatograma y espectro de masa de la solución stock

En la tabla 4-5 se reportan los resultados de la variación en abundancia y área del pico de tolueno degradado utilizando el Na_2SO_4 y la variación en abundancia y área del pico utilizando NaCl.

Tabla 4-5 Resultado degradación de abundancia y área de tolueno

Electrolito	Muestra	Resultado degradación abundancia	Resultado degradación área	% Degradacion abundancia	% Degradacion area
Resultados Electrolito Na_2SO_4	1C	1128062	20006239	63,58	77,10
	2C	815270	14719105	73,68	83,15
	3C	955777	16682444	69,14	80,90
	4C	955075	17593434	69,16	79,86
Resultados Electrolito NaCl	5C	620521	11260428	87,11	79,96
	6C	195896	3552957	95,93	93,67
	7C	230350	4870999	94,42	92,56
	8C	226555	4159877	95,24	92,68

Al realizar el ensayo usando Na_2SO_4 y NaCl, se determinó que la reacción permite alcanzar hasta un 83% y 94% de degradación de tolueno respectivamente, además se puede observar que la máxima degradación de tolueno en este ensayo fue obtenida a los 20 minutos (figura 4-4). Sin embargo, cabe resaltar que a un tiempo de 30 y 40 minutos la

degradación de tolueno se estabiliza debido a varios factores, siendo el principal la formación de capas de óxido de platino (PtO_2) en el electrocatalizador, disminuyendo los sitios activos donde se lleva a cabo la reacción.(Cano Blanco 2021)

La diferencia en el comportamiento y por ende en el resultado obtenido con los dos electrolitos utilizados puede explicarse mediante las siguientes reacciones.

$$2Cl^- \leftrightarrows Cl_2 + 2e^- \ (\boldsymbol{Ec.15})$$

$$Cl_2 + 2OH^- \leftrightarrows H_2O + OCl^- + Cl^- \ (\boldsymbol{Ec.16})$$

$$Cl_2 + 4H_2O \leftrightarrows 2ClO_2 + 8H^+ + 8e^- \ (\boldsymbol{Ec.17})$$

$$H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + H^+ + e^- \ (\boldsymbol{Ec.18})$$

$$OH^{\cdot} \rightarrow O^{\cdot} + H^+ + e^- \ (\boldsymbol{Ec.19})$$

$$2O^{\cdot} \rightarrow O_2 \ (\boldsymbol{Ec.20})$$

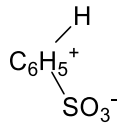
$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \ (\boldsymbol{Ec.21})$$

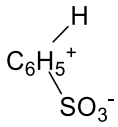
$$O_2 + O^{\cdot} \rightarrow O_3 \ (\boldsymbol{Ec.22})$$

Fuente: Morrison & Boyd, Química Orgánica

Como se observa en las reacciones 15 a la 22, las especies activas de cloro Cl_2, HOCl, OCl^- y ClO_2 son ampliamente reconocidas como agentes oxidantes y son producidas en el ánodo. El mayor poder oxidante se atribuye a las especies reactivas de oxígeno como el radical hidroxilo (·OH) el oxígeno atómico (·O), el peróxido de hidrógeno y el ozono, que pueden generarse a partir del agua mediante la descarga en el ánodo (Ec. 18-22). (Martínez-Huitle and Brillas 2008)

$$2H_2SO_4 \leftrightarrows H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3 \ (\boldsymbol{Ec.23})$$

$SO_3 + C_6H_6 \leftrightarrows$  $Lenta \ (\boldsymbol{Ec.24})$

 $+ HSO_4^- \leftrightarrows C_6H_5SO_3^- + H_2SO_4 \ \ Rápida \ (\boldsymbol{Ec.25})$

$$C_6H_5SO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrows C_6H_5SO_3H + H_2O \;\; Equilibrio\ a\ la\ izquierda \;\; (\boldsymbol{Ec.26})$$

Fuente: Morrison & Boyd, Química Orgánica

En la ecuación 16 se genera el trióxido de azufre (SO_3), siendo este la especie activa que interviene en el proceso de degradación. La característica principal en las reacciones donde interviene el sulfato es su reversibilidad (ecuaciones 23-26), esto explica el comportamiento en la degradación del tolueno a 30 y 40 minutos, con un porcentaje de degradación de 81% a 79% respectivamente. Sin embargo, estos porcentajes siguen siendo altos y este electrolito (Na_2SO_4) también puede considerarse como un oxidante aceptable en este tipo de procesos.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, el uso de NaCl como electrolito ofrece una alternativa más eficiente en el proceso de degradación de tolueno ya que durante el proceso electrocatalítico genera más especies oxidantes que las aportadas por el Na_2SO_4 y sus reacciones no son reversibles.

En las figuras 4-4 y 4-5 se observa claramente la disminución del pico cromatográfico de tolueno, confirmando así que los dos electrolitos empleados degradan en altos porcentajes la molécula objetivo, evidenciándose así que el NaCl es el electrolito más efectivo para ser usado en este tipo de procesos.

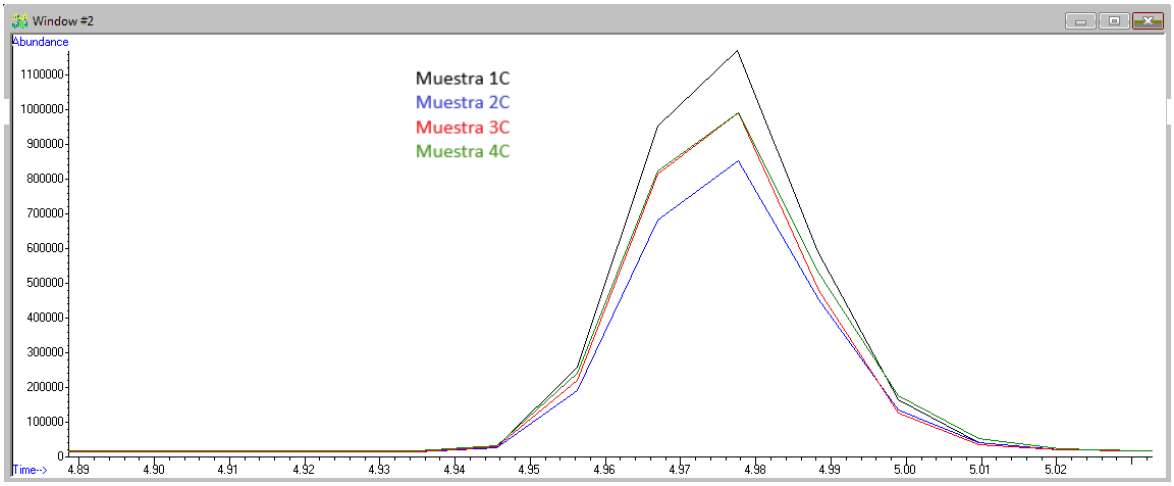


Figura 4-4 Comparación degradación de tolueno de muestras 1C a 4C con Na_2SO_4

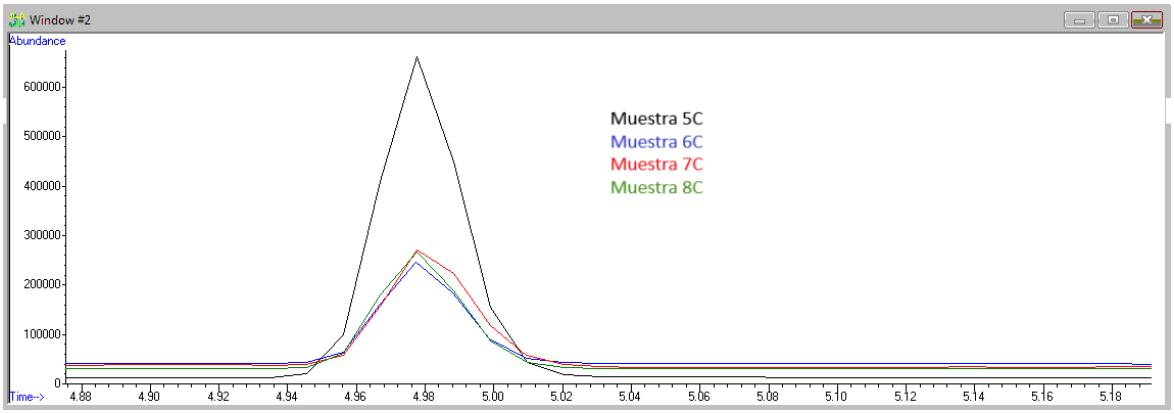


Figura 4-5 Comparación degradación de tolueno de muestras 5C a 8C con NaCl

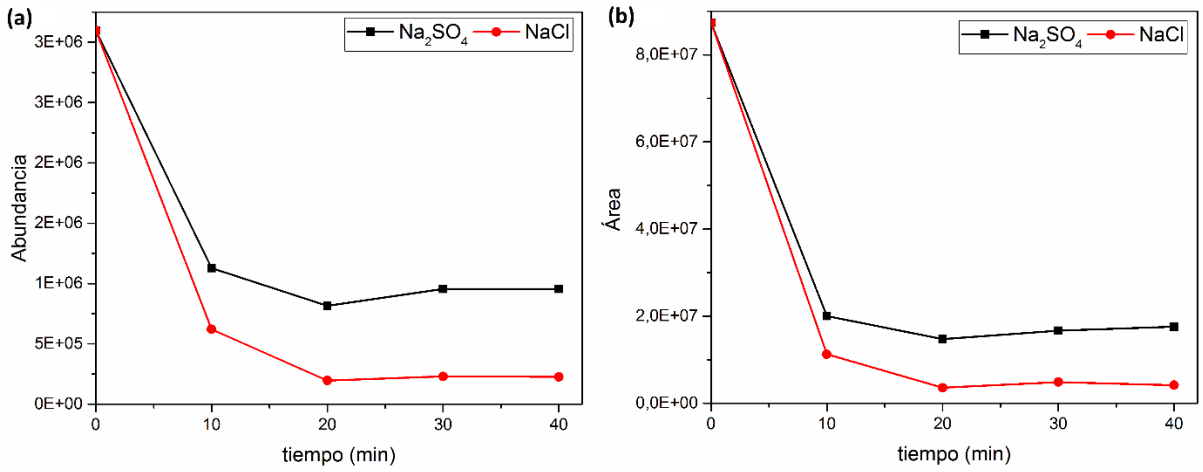


Figura 4-6 a) Degradación de tolueno – abundancia b) Degradación de tolueno – área; Condiciones experimentales pH: 7, voltaje: 2 (V), concentración de electrolito: 3000 mg/L.

De acuerdo con los resultados, en la tabla 4-6 se presenta el consolidado de las condiciones optimizadas para la degradación del tolueno como molécula contaminante utilizando el método de electrocatálisis con un reactor batch y electrodos de Pt/Ti y acero inoxidable.

Tabla 4-6 Condiciones optimizadas de degradación

Temperatura controlada (°C)	30
pH	7
Voltaje (V)	2
Amperaje (A)	0.1
Densidad de corriente (mA/cm^2)	30
Tiempo de reacción	30
Electrolito seleccionado	NaCl

Bajo las condiciones anteriormente mencionadas fue posible determinar un alto porcentaje de degradación de tolueno en una solución preparada en laboratorio, además, fueron identificados los intermediarios esperados que intervienen durante este proceso.

4.2 Identificación de intermediarios en la degradación de tolueno

De acuerdo con estudios realizados por Zhiwei Wang et al, y Zhu Yanji et al, en los procesos de degradación de tolueno mediante electrocatálisis lograron identificar las moléculas de: Acido benzoico, alcohol bencílico, benzaldehído, ácido acético entre otros, como subproductos intermediarios de característica orgánica producto de la reacción de oxidación. (Wang et al. 2020)(Y. Zhu et al. 2018)

Se confirma que los subproductos encontrados en este trabajo coinciden con los reportados en literatura y no se evidenció la formación de subproductos adicionales, en la tabla 4-7 se relacionan los intermediarios identificados en cada muestra, junto con el tiempo de retención.

Tabla 4-7 Intermediarios detectados en muestras

Muestra	Producto Intermediario	Área cromatográfica	Tiempo de retención (min)
1C	Ácido benzoico	83897	6.453
2C	Ácido benzoico	96400	6.452
3C	Ácido benzoico	45785	6.452
4C	No detectado	-	-
5C	No detectado	-	-
6C	No detectado	-	-
7C	Ácido acético	1013119	4.401
8C	No detectado	-	-

Basado en los resultados obtenidos para las ocho muestras, en las figuras 4-7 y 4-8 se observa la identificación de las moléculas anteriormente mencionadas, además del espectro de masas correspondiente y el reportado en literatura para cada compuesto.

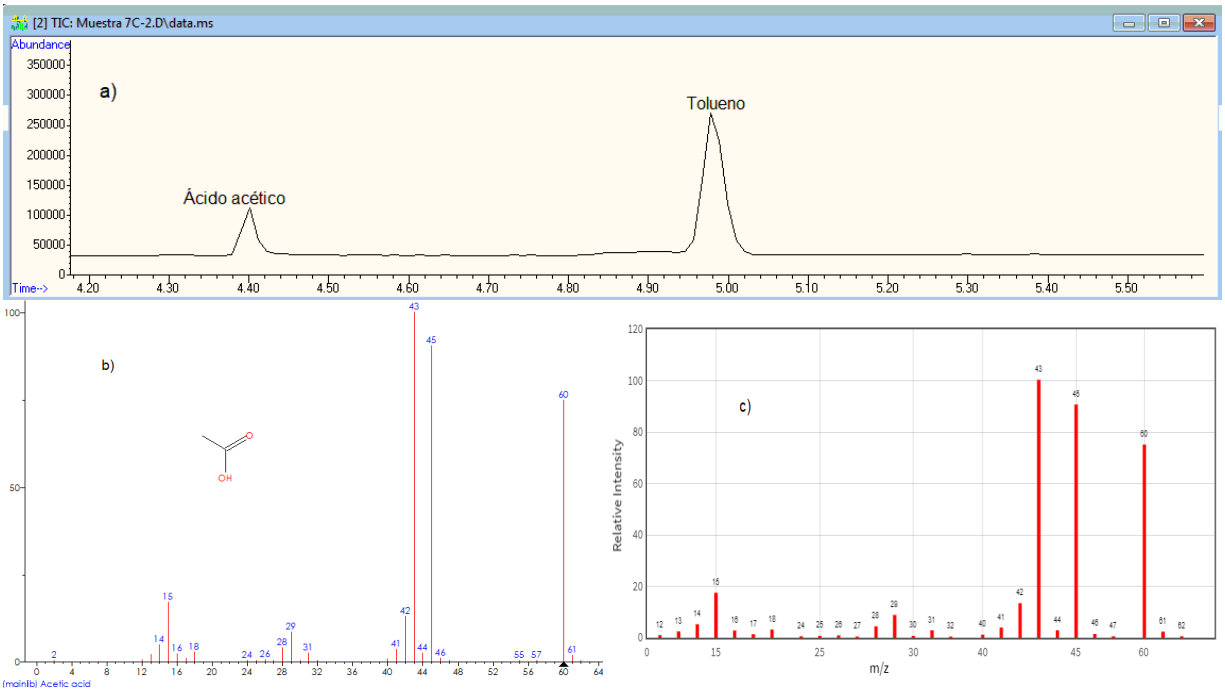


Figura 4-7 a) Cromatograma de muestra 7C correspondiente a 30 minutos de reacción b) espectro de masas del intermediario encontrado c) espectro de masas de ácido acético reportado en literatura

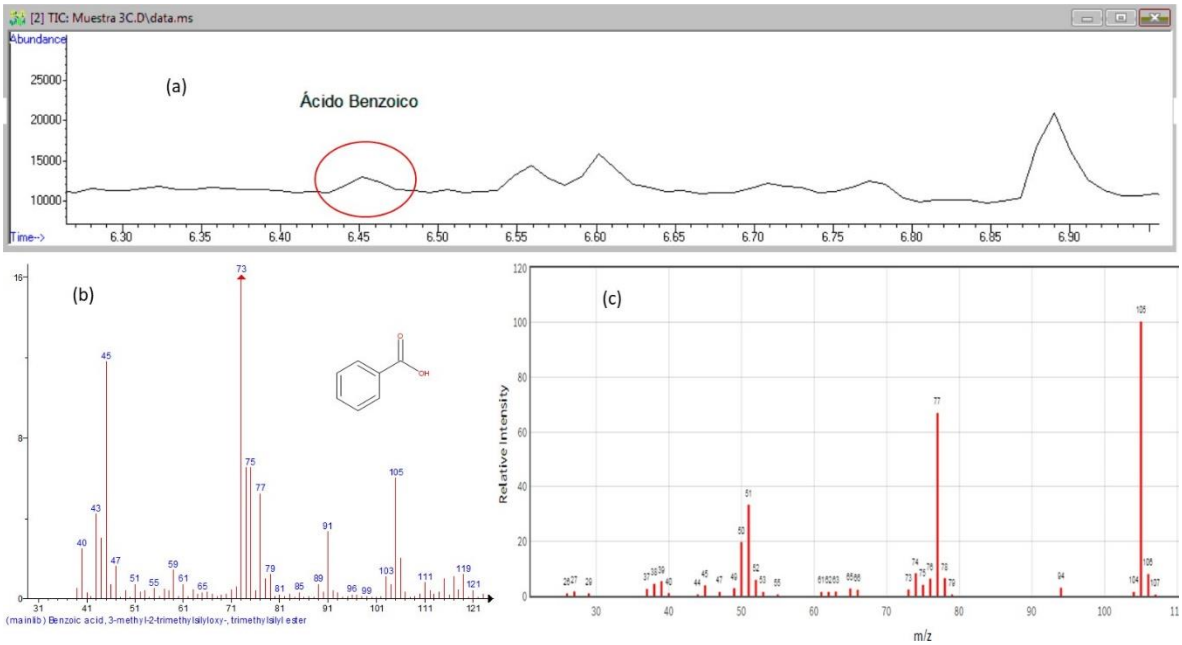


Figura 4-8 a) Cromatograma de muestra 4C correspondiente a 40 minutos de reacción b) espectro de masas del intermediario encontrado c) espectro de masas de ácido benzoico reportado en literatura

Las muestras en las que se utilizó Na_2SO_4 generaron ácido benzoico y las muestras degradadas en las que se utilizó NaCl generaron ácido cloro acético como producto intermediario.

Los resultados muestran que la reacción electrocatalítica fue efectiva y se corroboró que al realizarse la degradación de tolueno se generan los productos intermediarios reportados en literatura (ácido benzoico y ácido acético), sin embargo, se evidenció que la cantidad de estos no es suficientemente significativa para considerar que pueden llegar a generar alteraciones ambientales.

4.3 Mecanismo de reacción

Mediante el desarrollo experimental llevado a cabo en este trabajo fue posible la identificación de ácido benzoico y ácido acético como intermediarios producto de la degradación electrocatalítica de tolueno, el mecanismo de reacción que explica la

generación de estos se complementa corroborando los que ya han sido reportados por varios autores previamente.

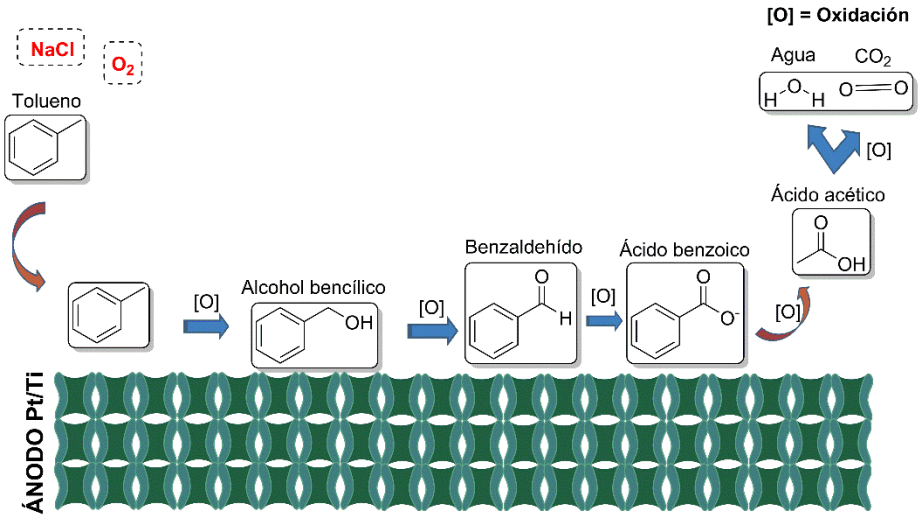


Figura 4-9 Mecanismo de reacción. Adaptado de (Wang et al. 2020)

Como se observa en la Figura 4-9, el primer paso en el mecanismo de reacción en la degradación de tolueno es la adsorción de este en los sitios activos ubicados en la superficie del ánodo usado, que en este caso fue Ti/Pt. Seguido de esto, las especies oxidantes del electrolito (NaCl) y las especies activas de oxígeno (ROS) oxidan el tolueno secuencialmente para generar alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico, siendo este último uno de los subproductos identificados por GCMS en este trabajo. La capacidad oxidante del electrolito permite la obtención del ácido benzoico, analíticamente no se identificaron los demás productos posiblemente porque la reacción ocurre muy rápido.

Adicionalmente, el anillo de benceno sufre una ruptura formando anhidrido itacónico, anhidrido maleico, acetona y ácido acético, este último también identificado por GCMS en este trabajo, finalmente estos intermediarios de carácter orgánico y de peso molecular bajo son totalmente oxidados a CO_2 y H_2O.(Wang et al. 2020)

Mediante este proceso no se evidenció la generación de subproductos adicionales a los reportados en literatura, lo cual corrobora que no ocurren más vías de reacción en el proceso de degradación, garantizando que la técnica electrocatalítica desarrollada en el presente trabajo es confiable y reproducible en el resultado esperado.

4.4 Ensayo con muestra real

La elección de las mejores condiciones con las que se obtuvo la máxima degradación de tolueno expresadas previamente en la tabla 4.6, fueron utilizadas para realizar la prueba de electrocatálisis en la muestra de agua contaminada con crudo. Esta muestra corresponde a un residuo acuoso del proceso de refinación de petróleo crudo de la industria petrolera colombiana.

La muestra fue analizada inicialmente mediante el método SPME (figura 4-10) para determinar su composición antes de ser sometida a electrocatálisis. En los resultados se observó que la muestra corresponde a un hidrocarburo pesado compuesto por n-parafinas en el rango de C_5 a C_{20}, hidrocarburos aromáticos y naftenos (tabla 4-8).

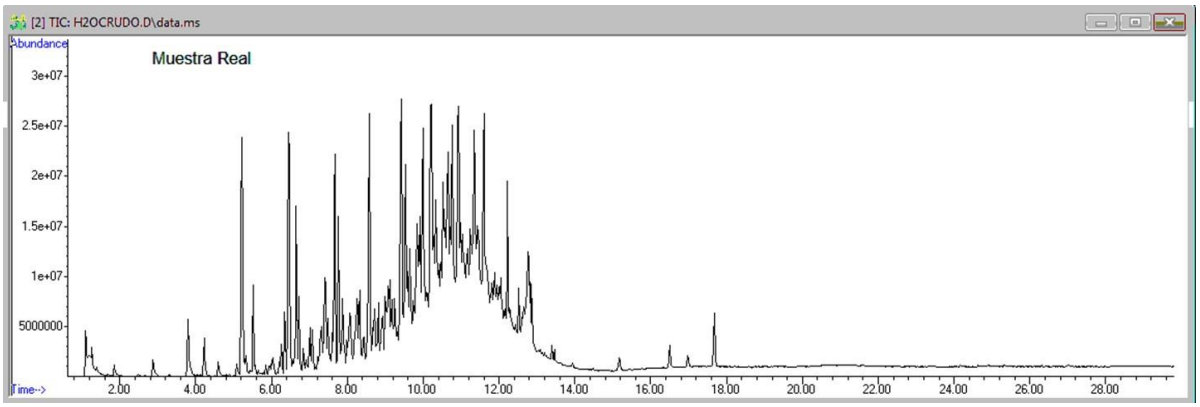


Figura 4-10 Cromatograma de muestra real

Tabla 4-8 Componentes principales de la muestra real

Nombre	Área ($x10^7$)	Tiempo de Retención
Pentano	4,69	1,86
n-Hexano	5,73	2,88
Metil ciclopentano	0,64	3,30
Benceno	19,9	3,80
Heptano	10,1	4,23
Metil ciclohexano	4,35	4,60
Tolueno	81,0	5,22
Octano	22,3	5,52
O-xileno	80,3	6,46
Nonano	59,0	6,66
Propil ciclohexano	14,5	7,08
1-etil-3-metil Benceno	56,7	7,42
Decano	60,1	7,67
1,2,3-trimetil Benceno	41,0	7,77
1,2,4-trimetil Benceno	38,4	8,07
Undecano	87,5	8,58
Dodecano	104	9,42
Tridecano	286	10,21
2-metil Naftaleno	93,6	10,53
Tetradecano	227	10,93
Pentadecano	162	11,60
Hexadecano	132	12,23
Octadecano	29,6	13,40
Nonadecano	8,41	13,95
Eicosano	3,87	17,24

Una vez la muestra fue analizada por cromatografía se sometió a electrocatálisis (figura 4-11) bajo las condiciones previamente optimizadas, teniendo en cuenta que la composición de la muestra real es una mezcla compleja de hidrocarburos pesados se realizó una modificación en el tiempo de reacción. En el proceso de degradación de la molécula de tolueno el tiempo máximo de reacción era de 40 minutos, para degradar la muestra real se modificó el tiempo de reacción hasta 90 minutos, tomando muestras para ser analizadas a 30, 60 y 90 minutos.

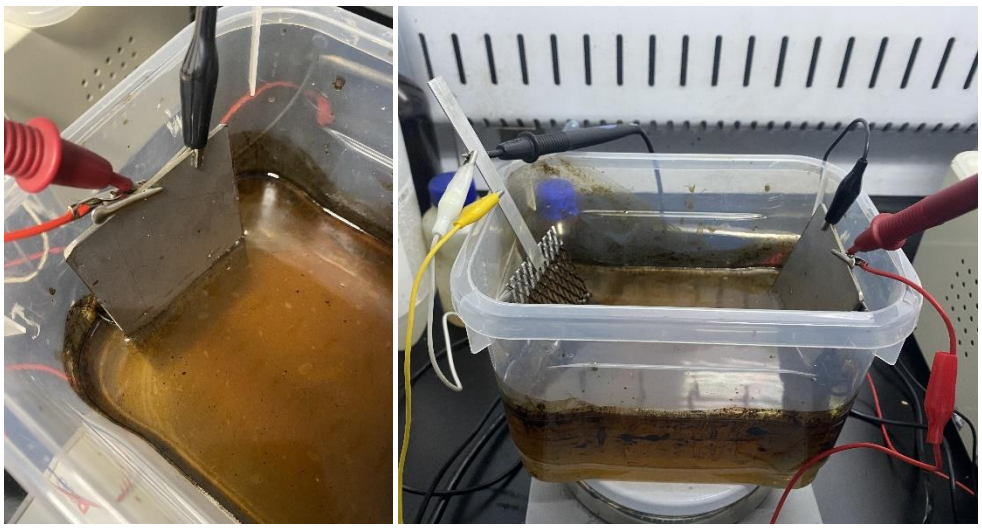


Figura 4-11 Montaje para degradación de muestra real

A las tres muestras tomadas se les realizó el mismo procedimiento de extracción mediante el método SPME, manteniendo las mismas condiciones de temperatura y tiempo aplicados a las muestras del ensayo con tolueno, posterior a esto se realizó análisis mediante GC-MS. Los resultados cromatográficos de cada muestra se observan en las figuras 4-12 a 4-14.

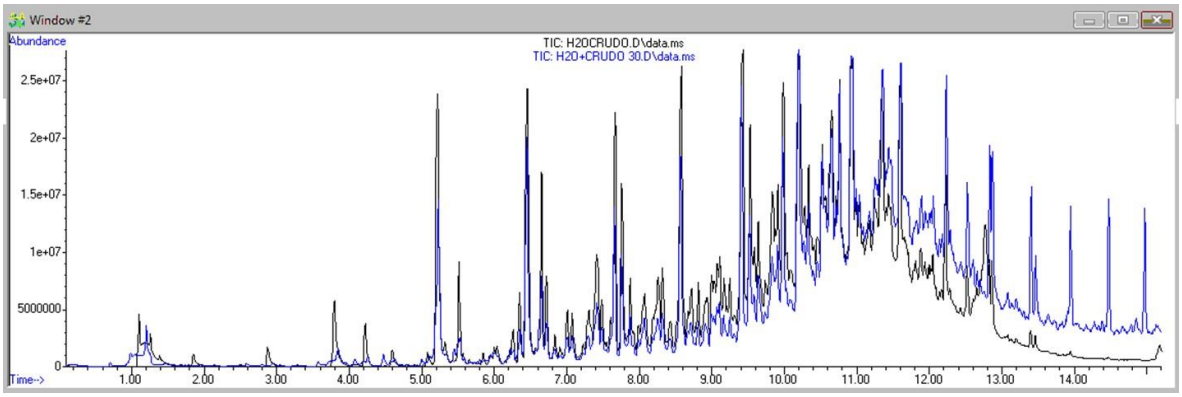


Figura 4-12 Comparación de muestra real vs degradada a 30 minutos

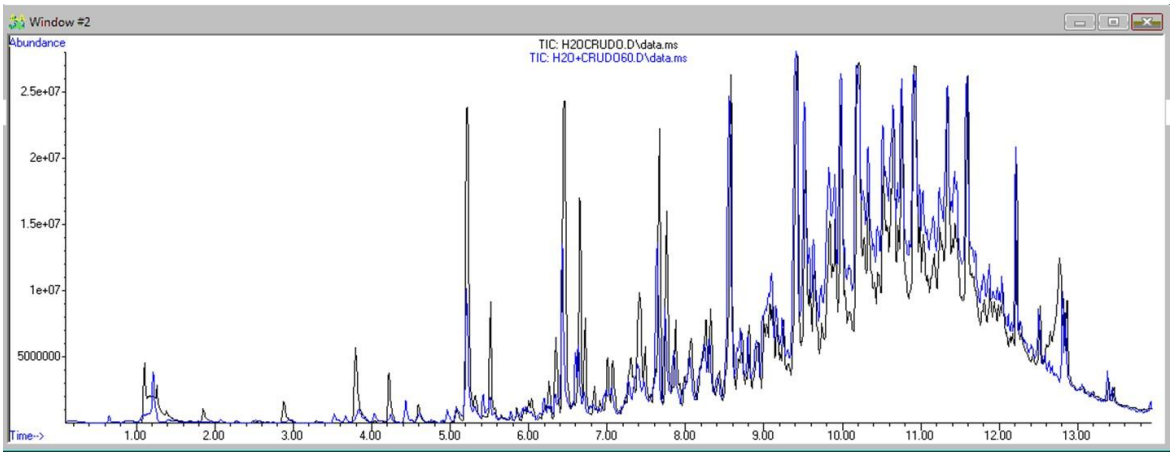


Figura 4-13 Comparación de muestra real vs degradada a 60 minutos

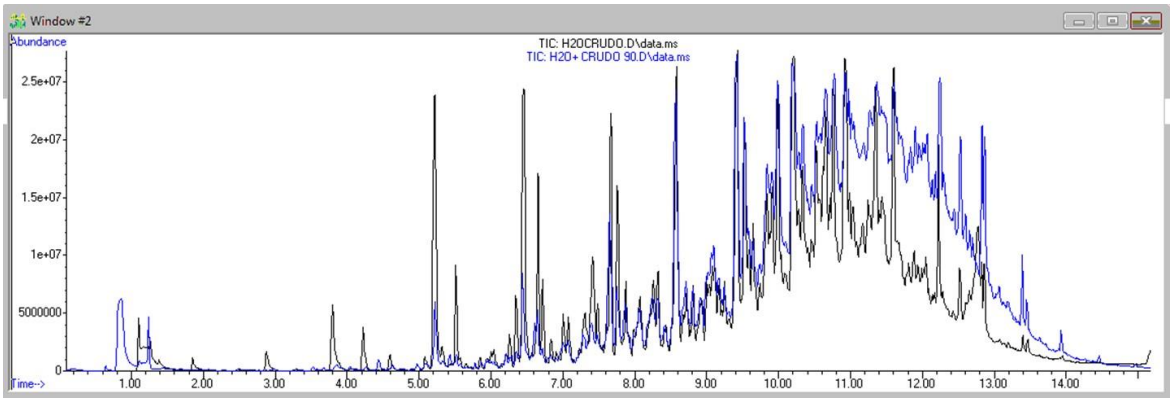


Figura 4-14 Comparación de muestra real vs degradada a 90 minutos

Se puede observar que la degradación de hidrocarburos a 30, 60 y 90 minutos fue efectiva principalmente para las moléculas de característica liviana, las cuales se componen de cadenas de hasta 9 carbonos y se incluyen algunos cicloalcanos, además de algunos compuestos aromáticos de bajo peso molecular. En los cromatogramas (figuras 4-12 a 4-14) se puede observar esta degradación entre el minuto 2 y el minuto 8. Las moléculas más pesadas, de 10 carbonos en adelante no presentaron degradación durante los 90 minutos de la reacción electrocatalítica.

Para comparar el resultado de las tres mediciones se tomaron como referencia el tolueno y el o-xileno, moléculas que fueron utilizadas en los ensayos preliminares, en la

elaboración de la curva de calibración y que fueron encontrados en la muestra real. El cromatograma (figura 4-15) evidencia la reducción significativa en la abundancia de estas dos moléculas, confirmando que las condiciones optimizadas del método electrocatalítico realizado en la fase previa de este trabajo son efectivas para degradar moléculas de hidrocarburos con características livianas. En la tabla 4-9 se presenta el rango de hidrocarburos livianos que se logró degradar durante este procedimiento, notándose una reducción considerable en el área del pico cromatográfico.

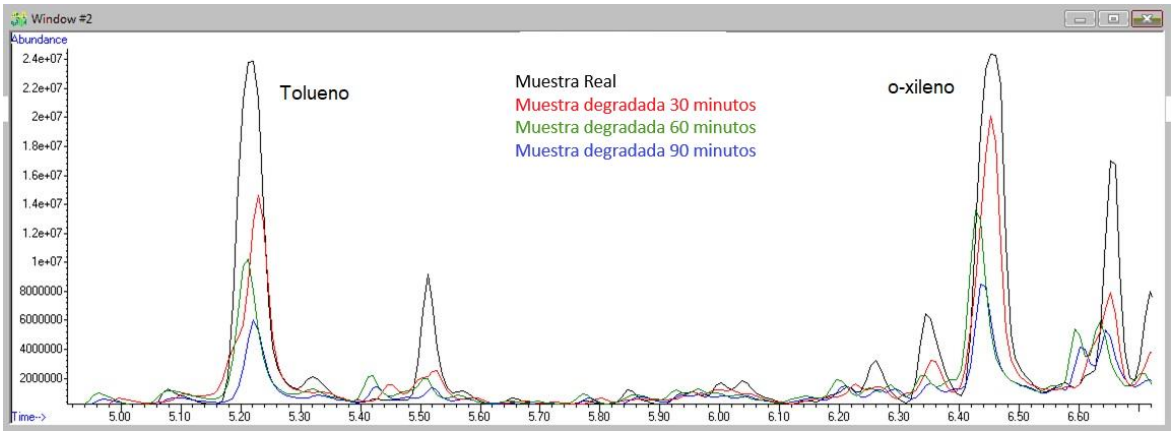


Figura 4-15 Comparación de degradación de tolueno y o-xileno en muestra real.

Tabla 4-9 Degradación de muestra de crudo (muestra real)

Nombre	Área inicial ($x10^7$)	Área a 30 min de reacción ($x10^7$)	Área a 60 min de reacción ($x10^7$)	Área a 90 min de reacción ($x10^7$)	(%) Degradación de Área a 90 min
Pentano	4,69	2,62	0,40	0,32	93,18
n-Hexano	5,73	1,13	1,11	0,54	90,58
Metil ciclopentano	0,64	0,36	0,45	0,18	71,88
Benceno	19,9	10,3	5,85	2,99	84,97
Heptano	10,1	3,83	2,07	1,04	89,70
Metil ciclohexano	4,35	3,60	3,15	1,75	59,77
Tolueno	81,0	53,5	33	19,7	75,68
Octano	22,3	13,6	13,4	7,16	67,89
O-xileno	80,3	58,9	56,6	27,2	66,13
Nonano	59,0	35,5	32,7	29,8	49,49

En la figura 4-16 se muestra que las moléculas de undecano (C_{11}) y dodecano (C_{12}), no fueron degradadas durante el proceso electrocatalítico, confirmando así, que la degradación funciona de manera eficiente para hidrocarburos livianos.

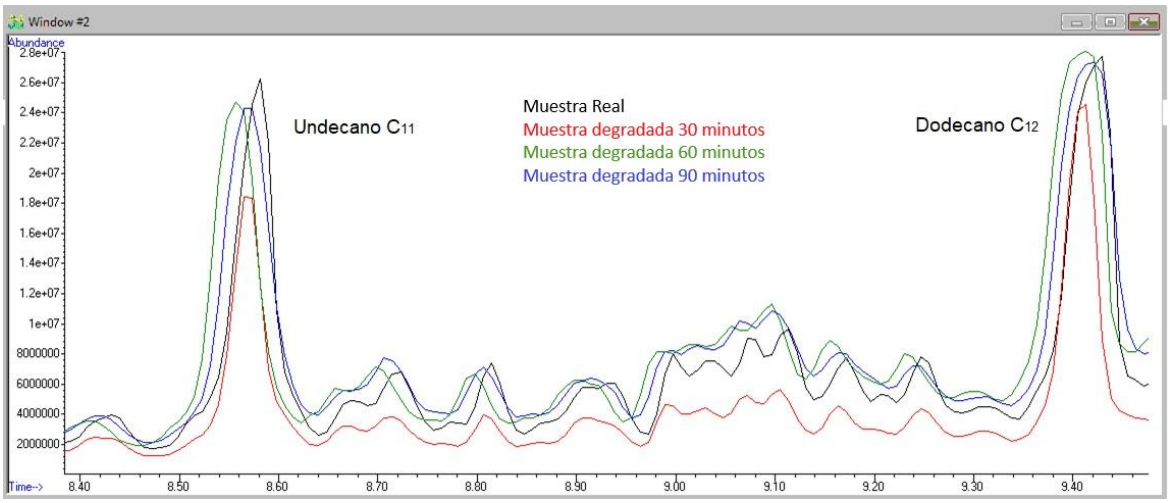


Figura 4-16 Comparación de degradación de C_{11} y C_{12}

La efectividad en la degradación electrocatalítica de los hidrocarburos livianos se representa en la figura 4-17 donde se observa con claridad que, en la medida que aumenta la complejidad de las moléculas disminuye el porcentaje en el que se reducen las áreas cromatográficas de las mismas.

Según la tabla 4.3 correspondiente al consumo energético del proceso electrocatalítico, para degradar hidrocarburos livianos el consumo de energía durante 90 minutos de reacción correspondería a 7.44 kWh/L, teniendo en cuenta que a nivel industrial en Bogota el precio de kWh para el año 2021 estaba alrededor de $750 pesos(ENEL Codensa 2022), el costo del ensayo realizado sería de $5578 pesos aproximadamente.

En 2021 la cantidad de agua vertida por Ecopetrol, proveniente de agua de producción fue de 5 millones de m^3/año(Ecopetrol 2021). Implementar el sistema electrocatalítico para degradar hidrocarburos livianos generaría un consumo energético aproximado de 37millones de kWh/m^3.

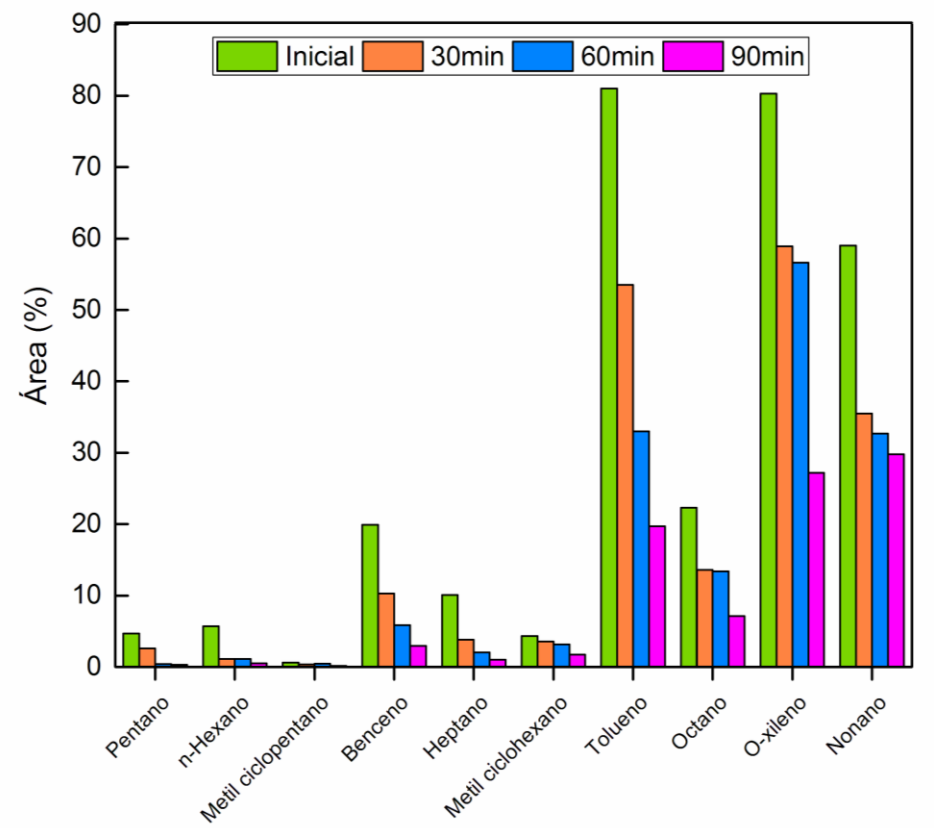


Figura 4-17 Efectividad de degradación de hidrocarburos livianos

4.4.1 Resultados de evaluación de parámetros de la curva de calibración

Los parámetros evaluados para la curva de calibración que se muestran a continuación arrojaron resultados estadísticos válidos, confirmando que la respuesta instrumental y el método empleado responden a una función de tipo lineal. Lo anterior permitió la cuantificación de la concentración de tolueno en la muestra real, así como también el porcentaje de degradación obtenido de los puntos analizados a diferentes tiempos de reacción.

- **Linealidad y sensibilidad**

En la Figura 4-18 se grafica el promedio de la relación de las áreas de los picos cromatográficos del tolueno y xileno vs la concentración del tolueno en mg/L. Teniendo en

cuenta que el coeficiente de correlación es bueno (r^2 = 0,994) y el valor $t_{estadístico}$ = 0,24 resulta menor que $t_{crítico}$, = 2,57 (α= 0,05, dos colas, 5 grados de libertad), se acepta la hipótesis nula en cada caso y se establece que existe linealidad entre los datos. Adicionalmente, al graficar los valores residuales contra el rango de concentraciones (Figura 4-19), se observa un comportamiento aleatorio que indica nuevamente la correlación lineal entre los datos.

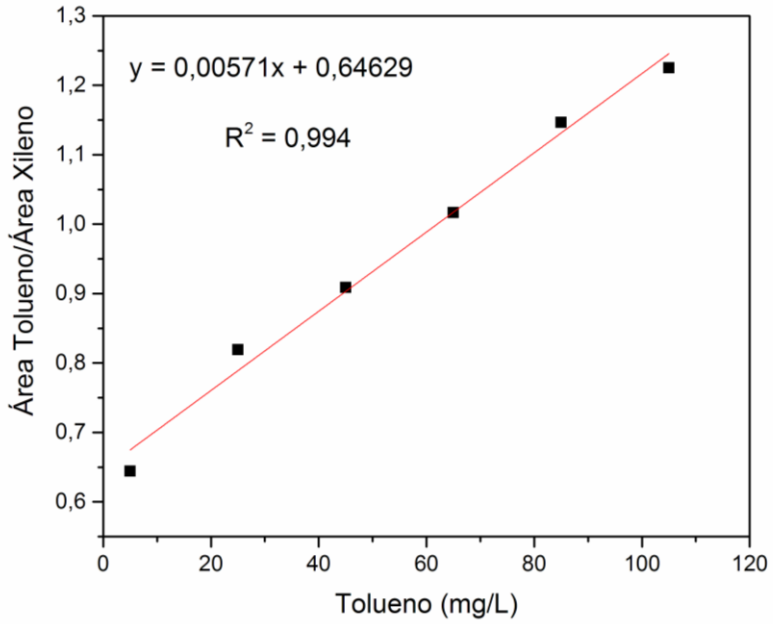


Figura 4-18 Curva de concentraciones promedio en rango 5 a 105mg/L de tolueno

Para este caso se aplicó el modelo y=mx+b, en donde “y” corresponde a la relación de áreas entre el tolueno y el o-xileno, “m” es la pendiente y “b” es el intercepto correspondiente de la variable respecto a la concentración del tolueno.

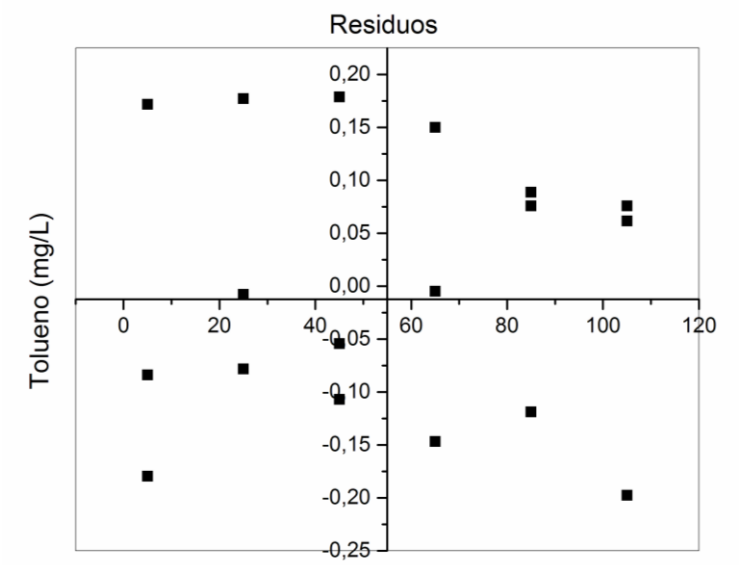


Figura 4-19 Gráfica valores residuales vs concentraciones de la curva en el rango 5 a 105 mg/L del tolueno

Por otro lado, la sensibilidad se evaluó mediante la determinación de la pendiente de la curva de calibración. El valor de la pendiente indica que la respuesta cambia en una unidad cuando hay un cambio de concentración de 20 mg/L, mostrando que la metodología optimizada responde ante diferentes concentraciones de analito.

Adicionalmente, con los valores residuales calculados de los resultados obtenidos en la curva de calibración se determinó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ). Los límites de detección y cuantificación se estimaron en 1,03 mg/L y 1,91 mg/L respectivamente, empleando una variación del método IUPAC, en donde la desviación estándar consistió en los residuales en la curva de calibración y no de la señal obtenida del blanco analítico.(Lochmüller 2009)

- **Precisión (repetibilidad)**

Los promedios de las áreas del pico cromatográfico de tolueno/xileno, las desviaciones estándar y el coeficiente de variación (%RSD), para repetibilidad se presentan en la Tabla 4-10. En ambos ensayos se obtuvieron desviaciones estándar y % RSD menores al 20%, lo cual permite verificar la buena precisión y repetibilidad que presenta la técnica SPME optimizada.

Tabla 4-10 Áreas promedios, desviación estándar y %RSD obtenidos en la evaluación de parámetros GC-SPME

Parámetro	Característica	Área Promedio	Desviación estándar	%RSD
Curva de calibración	5	0,64	0,18	28,19
	25	0,82	0,13	16,10
	45	0,91	0,15	16,72
	65	1,02	0,15	14,59
	85	1,15	0,12	10,13
	105	1,23	0,15	12,57
Precisión	**Repetibilidad**	0,96	0,14	14,49

En general la combinación de la extracción por SPME y el análisis por GC-MS, presenta valores de sensibilidad, precisión y reproducibilidad satisfactorios para la determinación cuantitativa de tolueno. Las condiciones óptimas de extracción fueron las siguientes: Fibra SPME con recubrimiento CAR-PDMS, tiempo de equilibrio de 17min y tiempo de extracción de 15min. En la evaluación de parámetros GC-MS-SPME se obtuvieron valores de LOD igual a 1,03 mg/L, LOQ igual a 1,91 mg/L, linealidad en el rango de 5 a 105 mg/L y porcentajes RSD menores al 20% en precisión con repetibilidad del 15%, lo cual muestra que estos resultados pueden extrapolarse como condiciones experimentales en la determinación de tolueno o compuestos similares en residuos acuosos del proceso de refinación de petróleo crudo.

A las tres muestras tomadas durante el proceso electrocatalítico se les pudo determinar la concentración de tolueno presente en ellas, como se muestra en los resultados de la tabla 4-11 el máximo porcentaje de degradación obtenido en una muestra proveniente del proceso petrolero fue del 76%, demostrando así que el método electrocatalítico desarrollado en el presente trabajo es efectivo, puede ajustarse a las necesidades de la industria y ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con hidrocarburos.

Tabla 4-11 Resultados de degradación de tolueno en la muestra real

Muestra	Concentración de tolueno (mg/L)	% de degradación
Inicial	63,49	-
30 minutos	45,79	33,90
60 minutos	11,75	59,24
90 minutos	8,82	75,68

4.4.2 Cinética de la reacción de degradación de tolueno

Con el propósito de determinar el comportamiento del proceso llevado a cabo para la degradación de tolueno, se ajustaron los datos a un modelo cinético. De acuerdo con la correlación calculada por el modelo matemático la reacción se ajusta a una cinética de primer orden.

En la figura 4-20 se presenta a) la curva de degradación de tolueno en la muestra real y b) la cinética de la reacción con los datos ajustados al modelo matemático.

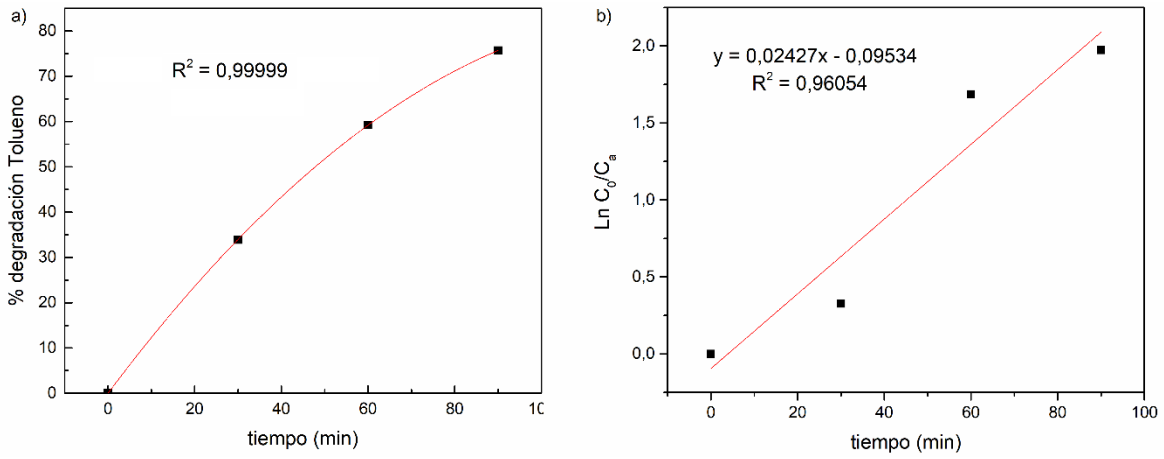


Figura 4-20 Cinética de la degradación de tolueno

Cinética de primer orden

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Integrando se obtiene

$$Ln\left(\frac{C}{Co}\right) = -kt$$

En donde

C es la concentración en el tiempo

C_0 es la concentración inicial

t es el tiempo

k es la constante cinética de reacción

Del modelo matemático ajustado se puede obtener que, si la reacción mantiene el mismo comportamiento y quisiéramos degradar el tolueno hasta una concentración de 1,03 mg/L el cual corresponde al límite de detección calculado, tardaría 170 minutos aproximadamente, esto, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0,02427 min^{-1}. Debido a que la legislación colombiana no determina valores de concentración mínimos para los hidrocarburos contenidos en los vertimientos de agua de proceso de la industria petrolera no se realiza una comparación con dichos valores.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se demostró que el proceso electrocatalítico aplicado en el presente trabajo fue eficiente para lograr la degradación de tolueno, utilizando las siguientes condiciones optimizadas: Temperatura controlada de reacción: 30°C; pH: 7; Voltaje (V): 2; Amperaje (A): 0.1; Densidad de corriente (mA/cm2): 30; Tiempo de reacción (min): 30; Electrolito seleccionado: NaCl, se obtuvo un porcentaje de degradación máximo de 94% basado en el área cromatográfica de la molécula objetivo.

Se desarrolló una metodología analítica mediante GC-MS que permitió la determinación de tolueno y de hidrocarburos de bajo peso molecular, de esta manera, fue posible identificar los siguientes productos intermediarios producto de la reacción: ácido acético y ácido benzoico. Estos productos encontrados corresponden a los reportados previamente en literatura por varios autores. Sin embargo, se evidenció que la cantidad de estos no es suficientemente significativa para considerar que pueden llegar a generar alteraciones ambientales.

Se corroboró el mecanismo de reacción de la obtención de ácido benzoico y ácido acético, confirmando que no ocurren vías adicionales en el proceso de degradación que generen subproductos diferentes a los ya conocidos.

La metodología analítica fue evaluada mediante los parámetros como linealidad, sensibilidad, precisión, límite de detección y límite de cuantificación. Se obtuvieron valores de linealidad en el rango de 5 a 105 mg/L y porcentajes RSD menores al 20%, precisión con repetibilidad del 15%, LOD igual a 1,03 mg/L, LOQ igual a 1,91 mg/L. Estos resultados permiten la determinación de tolueno o compuestos similares presentes en matrices acuosas complejas.

Se degradó una muestra real de petróleo en medio acuoso utilizando las condiciones optimizadas para el proceso electrocatalítico, después de 90 minutos de reacción se pudo observar mediante GC-MS-SPME una reducción considerable en el área cromatográfica

de las moléculas de hidrocarburos livianos (C_5 a C_9). Sin embargo, los hidrocarburos de característica medio y pesado (C_{10} en adelante) no presentaron una disminución significativa en las áreas cromatográficas.

En la muestra real se cuantificó la concentración de tolueno confirmando su degradación, disminuyendo su concentración de 63,5 mg/L a 8,82 mg/L en 90 minutos de reacción, lo que corresponde al 75,7 % de degradación.

Dado que la normatividad no reporta valores mínimos de concentración de hidrocarburos aromáticos y BTEX, permitidos en el vertimiento de aguas residuales provenientes del sector productivo de hidrocarburos, este trabajo contribuye con un método para la determinación cuantitativa de moléculas contaminantes (tolueno), y abre una puerta para tener control de los parámetros del vertimiento mitigando el impacto ambiental generado por estos contaminantes.

5.2 Recomendaciones

Dado que la metodología aplicada en este trabajo genera cambios en la composición de la muestra tratada, se recomienda realizar la caracterización fisicoquímica del agua residual antes y después de la reacción electrocatalítica para determinar si existen cambios que afecten la naturaleza de esta.

Se hace necesario evaluar las condiciones electrocatalíticas óptimas para degradar muestras de hidrocarburos medios y pesados; y así verificar si este método alternativo podría ser aplicado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

Se recomienda investigar el impacto ambiental que puedan generar los productos intermediarios provenientes de la degradación de hidrocarburos para establecer si su efecto puede llegar a ser perjudicial en el ambiente.

Se recomienda verificar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la superficie del ánodo para determinar el estado de los sitios activos durante y después de la reacción, con el fin de optimizar la degradación y el tiempo del ensayo.

6. Anexos

A. Anexo: Certificado Material de Referencia Tolueno

7.75383.0002-6001854156

109768

Toluene

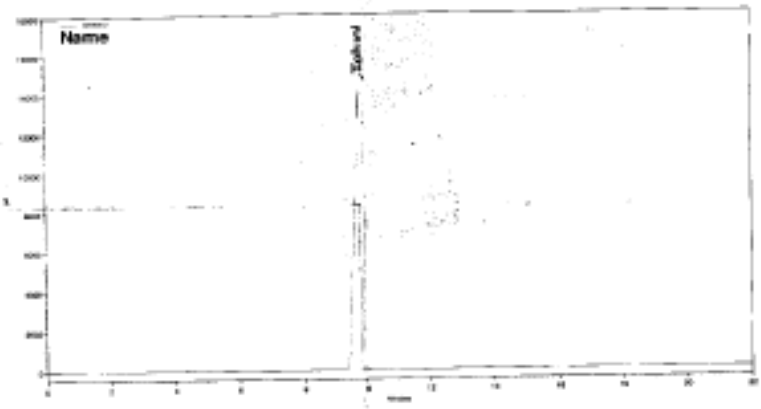
Gas-Chromatogramm from the reference substance

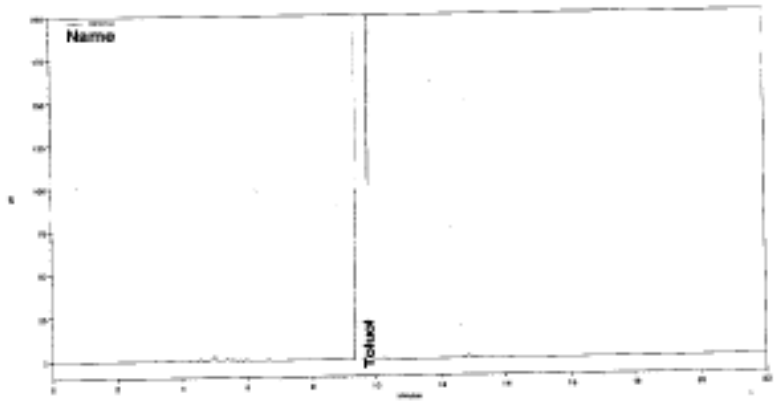
Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel. (06151) 72-2440
EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Tel.+1-978-715-4321, Made in Germany

Batch : K46563768

Assay: 99,9 %

Column:	Fused-Silica Capillary HP-Innowax, 30m, 0,3 mm 0,5µm thickness
Oven ramp:	50 °C, 2 °C/min, 120 °C
Detektor:	FID
Carrier Gas:	Nitrogen, 0,9 ml/min, Split ratio 1:100
Make Up Gas:	25 ml/min





Identity: IR

B. Anexo: Método Cromatográfico

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: GC4
-------------------------------------
C:\MSDCHEM\1\METHODS\caps.M
Tue Sep 07 08:47:04 2021
Control Information
------- -----------
Sample Inlet: GC
Injection Source : Manual
Mass Spectrometer: Enabled
Oven
Oven On
Equilibration Time 0.25 min
Oven Program
40 degrees C for 2 min
then 20 °C/min to 320 degrees C for 14 min
Post Run Temperature 40 degrees C
Front Injector
Front Inlet PTV
Heater Off
Pressure Off
Total Flow Off
Septum Purge Flow Off
Mode Splitless
Gas Saver On 20 mL/min After 2 min
Temperature Program
250 degrees C for 0 min
Vent Flow 0 mL/min
Vent Pressure 0 psi Until 0 min
Injection Pulse Pressure 0 psi Until 0 min
Cryo Off
Back Inlet SS
Heater On 250 °C
Pressure On 6.9279 psi
Total Flow On 18.963 mL/min
Septum Purge Flow On 3 mL/min
Mode Splitless
Gas Saver On 20 mL/min After 2 min
Split Ratio 100 :1
Split Flow 96.348 mL/min
Injection Pulse Pressure 10 psi Until 0.75 min
Thermal Aux 1 {MSD Transfer Line}
Heater On
Temperature Program
250 degrees C for 0 min
Column #1
Agilent 19091J-233: 325 °C: 30 m x 250 µm x 1 µm
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan: USD265712H
In: Back SS Inlet He
Out: Vacuum
Column #2
Agilent 19091J-413: 325 °C: 30 m x 320 µm x 0.25 µm
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan:
```

```
Column #3
Agilent 19091J-233: 325 °C: 30 m x 250 µm x 1 µm
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan: USD265712H
Column #4
450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm
Column #5
450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm
Column #6
450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm
Front Detector µECD
Heater Off
Anode Flow Off
Makeup Flow Off
Const Col + Makeup Off
Electrometer Off
Back Detector FPD
Heater Off
H2 Flow Off
Air Flow Off
Makeup Flow Off
Const Col + Makeup Off
Flame Off
Photo Mulitplier High Voltage Off
Signals
Test Plot Save Off
Test Plot Save Off
Test Plot Save Off
Test Plot Save Off
MS ACQUISITION PARAMETERS
General Information
------- -----------
Tune File: atune.u
Acquistion Mode: Scan/SIM
MS Information
-- -----------
Solvent Delay: 0.00 min
EM Absolute: False
EM Offset: -200
Resulting EM Voltage: 1211.8
[Scan Parameters]
Low Mass: 15.0
High Mass: 600.0
Threshold: 200
Sample #: 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass: 50.0
Plot 2 high mass: 550.0
[Sim Parameters]
GROUP 1
Group ID: 1
Resolution: Low
Plot 1 Ion: 74.10
Plot 2 Ion: 74.1
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell)
(74.10, 100)
[MSZones]
MS Source: 230 C maximum 250 C
```

```
MS Quad: 150 C maximum 200 C
END OF MS ACQUISITION PARAMETERS
TUNE PARAMETERS for SN: US74827982
-----------------------------
Trace Ion Detection is OFF.
EMISSION: 34.610
ENERGY: 69.922
REPELLER: 34.814
IONFOCUS: 90.157
ENTRANCE_LE: 19.000
EMVOLTS: 1411.765
AMUGAIN: 1127.000
AMUOFFSET: 125.250
FILAMENT: 2.000
DCPOLARITY: 1.000
ENTLENSOFFS: 18.071
MASSGAIN: -1105.000
MASSOFFSET: -36.000
END OF TUNE PARAMETERS
------------------------------------
END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS
------------------------------------
```

C. Anexo: Datos Curvas de Calibración de Tolueno

CURVA 1			
[Tolueno]	**Área Tolueno**	**Área Xileno**	**Área Tolueno/Área Xileno**
5	2885189	5824984	0,495312777
25	4816292	6777615	0,710617525
45	4899344	6154080	0,796113148
65	4909379	5640456	0,870386898
85	5442195	5374936	1,012513451
105	4279208	4084769	1,047600978
CURVA 2			
[Tolueno]	**Área Tolueno**	**Área Xileno**	**Área Tolueno/Área Xileno**
5	602378614	711492302	0,846641084
25	875025875	905827421	0,965996231
45	895415157	827809573	1,081668038
65	901505782	772471823	1,167040344
85	1017469709	834054033	1,219908626
105	793501520	600689354	1,320984823
CURVA 3			
[Tolueno]	**Área Tolueno**	**Área Xileno**	**Área Tolueno/Área Xileno**
5	312918895	529597597	0,590861622
25	75132892	96188263	0,781102493
45	953813691	1123709435	0,848808118
65	658242697	650192655	1,01238101
85	616144604	510511680	1,206915783
105	171031609	130863402	1,306947599

D. Anexo: Resultados de Linealidad

Concentración	área tolueno/xileno CURVA 1	área tolueno/xileno CURVA 2	área tolueno/xileno CURVA 3
5	0,495312777	0,846641084	0,590861622
25	0,710617525	0,965996231	0,781102493
45	0,796113148	1,081668038	0,848808118
65	0,870386898	1,167040344	1,01238101
85	1,012513451	1,219908626	1,206915783
105	1,047600978	1,320984823	1,306947599
Promedio	0,82	1,10	0,96
Mediana	0,83	1,12	0,93
DS	0,20	0,17	0,27
CV	0,25	0,15	0,29
tcal	0,13	0,34	0,25
ttabla	2,57	2,57	2,57
ttab<t cal	**CUMPLE**	**CUMPLE**	**CUMPLE**
Conclusión	la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto no es significativamente diferente de cero	la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto no es significativamente diferente de cero	la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto no es significativamente diferente de cero

Ho : β = 0 la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto no es significativamente diferente de cero

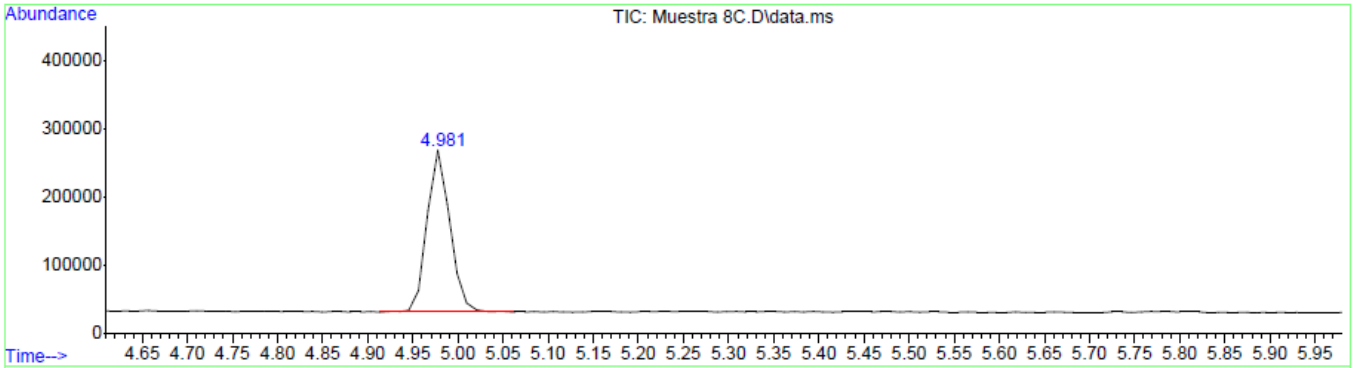
E. Anexo: Reporte Cromatográfico del Análisis de Tolueno

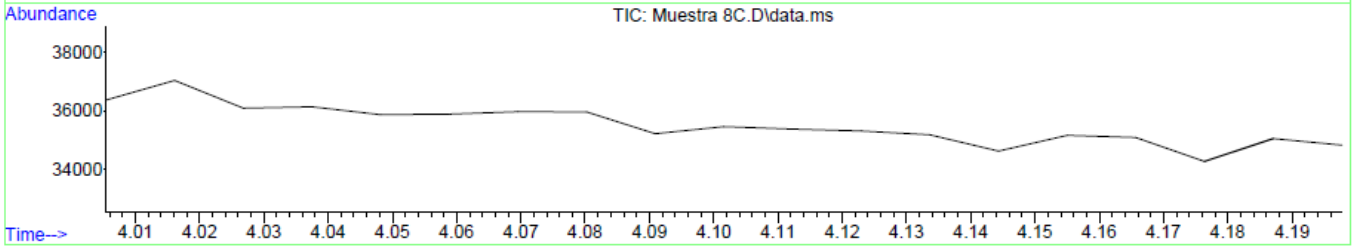
```
                                        Performance Report

Data Path : C:\gcms\1\data\Omar P\HC\UN pruebas\pruebas 20191214\
Data File : Muestra 8C.D
Acq On    : 23 Dec 2019  16:40
Operator  : op
Sample    : muestra 8C
Misc      : 8C
ALS Vial  : 1   Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method    : C:\gcms\1\data\Omar P\gcms 2019\2020-0077-1.D\TEST HC.M
Title     :
```






```
Noise characteristics:
  Noise start : 4  min.
  Noise end   : 4.2 min.
  Number of points: 19
  Maximum noise: 37044 abundances
  Minimum noise: 34280 abundances
  Peak-to-Peak noise: 2764 abundances
  Root-mean-square noise: 667.443 abundances

The table below is based on an integrated chromatogram.
Tailing calculated at 10% height.

#  RetTime     Area     BslPH  PWidth  Resol Tailing  PtP S/N  RMS S/N  Plates
1   4.98    4159877    226555  0.030   0.00   1.08     81.97   339.44  150872
```

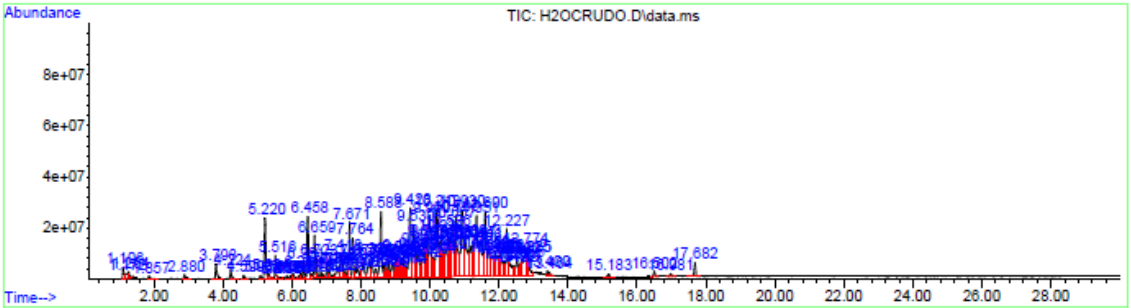
F. Anexo: Reporte Cromatográfico del Análisis de Muestra Real

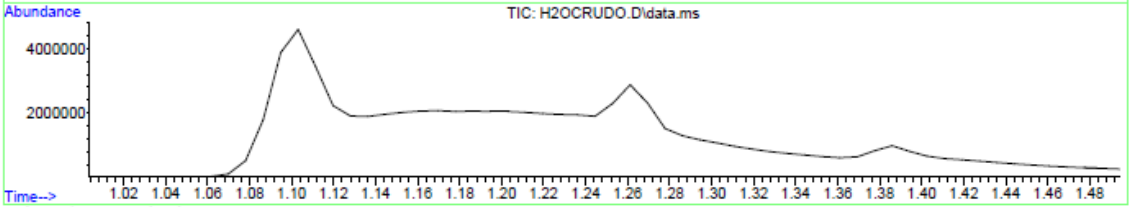
Performance Report

```
Data Path : F:\DATOS OMAR\tesis\test\
Data File : H2OCRUDO.D
Acq On    :  7 Sep 2021   8:49
Operator  : OAP
Sample    : inicial
Misc      :
ALS Vial  : 1   Sample Multiplier: 1   Samp. Amt.: 0.1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method    : C:\gcms\1\data\Omar P\gcms 2019\2020-0077-1.D\TEST HC.M
Title     :
```






```
Noise characteristics:
  Noise start : 1  min.
  Noise end   : 1.5 min.
  Number of points: 60
  Maximum noise: 4.58996e+006 abundances
  Minimum noise: 37489 abundances
  Peak-to-Peak noise: 4.55247e+006 abundances
  Root-mean-square noise: 1.02326e+006 abundances

The table below is based on an integrated chromatogram.
Tailing calculated at 10% height.
```

#	RetTime	Area	BslPH	PWidth	Resol	Tailing	PtP S/N	RMS S/N	Plates
1	1.11	90441708	4265198	0.035	0.00	1.20	0.94	4.17	5426
2	1.17	109197620	1822629	0.082	0.66	0.62	0.40	1.78	1137
3	1.26	60858313	2285934	0.044	0.87	1.07	0.50	2.23	4500
4	1.86	32085672	998257	0.045	7.81	2.65	0.22	0.98	9386
5	2.88	54083686	1621251	0.048	12.98	2.83	0.36	1.58	20059
6	3.80	197694317	5748011	0.049	11.22	1.99	1.26	5.62	33724
7	4.22	97398454	3666096	0.039	5.74	1.72	0.81	3.58	65720
8	4.60	37296607	1316197	0.041	5.55	1.81	0.29	1.29	69775
9	5.08	36148707	1178027	0.043	6.81	2.17	0.26	1.15	77798
10	5.22	736459491	23828114	0.049	1.75	1.27	5.23	23.29	62407
11	5.32	68219661	2009055	0.050	1.23	1.08	0.44	1.96	62226
12	5.52	182136500	8539890	0.032	2.75	1.19	1.88	8.35	159762
13	5.57	22097423	1015916	0.036	0.95	0.86	0.22	0.99	130864
14	5.66	13691737	500000	0.039	1.37	1.90	0.11	0.49	117322
15	5.85	21014402	1005705	0.032	3.23	1.20	0.22	0.98	187235
16	5.96	25722863	876444	0.040	1.69	0.92	0.19	0.86	120091
17	6.00	28961683	1492021	0.029	0.84	1.63	0.33	1.46	242775
18	6.04	43578260	1619083	0.045	0.59	1.54	0.36	1.58	100443

19	6.22	31075571	1162210	0.037	2.52	0.74	0.26	1.14	154581
20	6.26	67935861	2892241	0.036	0.74	1.11	0.64	2.83	171119
21	6.35	150651152	6145258	0.037	1.43	1.40	1.35	6.01	162486
22	6.46	783209850	24185858	0.052	1.42	0.94	5.31	23.64	85133
23	6.58	34420218	1378838	0.037	1.58	0.94	0.30	1.35	174767
24	6.66	361884831	16859416	0.032	1.38	1.05	3.70	16.48	234460
25	6.72	172898605	7391645	0.035	1.12	1.25	1.62	7.22	200004
26	6.84	63387905	2374735	0.040	1.85	1.29	0.52	2.32	165165
27	6.91	43653712	1346406	0.045	1.00	1.94	0.30	1.32	132959
28	7.01	111704778	4501895	0.036	1.43	1.30	0.99	4.40	208693
29	7.08	120300043	4250776	0.040	1.05	1.35	0.93	4.15	173010
30	7.23	43662363	1594246	0.038	2.33	0.73	0.35	1.56	198404
31	7.31	202975407	4540332	0.058	0.93	1.21	1.00	4.44	87559
32	7.42	366399142	9424624	0.059	1.10	0.97	2.07	9.21	88118
33	7.49	140362843	5261041	0.038	0.85	1.33	1.16	5.14	215654
34	7.55	33181131	1691651	0.029	1.17	1.16	0.37	1.65	382404
35	7.61	86857788	3833847	0.034	1.10	0.85	0.84	3.75	273137
36	7.67	490432468	21268783	0.036	0.99	0.85	4.67	20.79	256255
37	7.76	389446151	15362211	0.038	1.49	1.45	3.37	15.01	228058
38	7.88	261010631	7050492	0.050	1.51	1.27	1.55	6.89	135779
39	7.99	69821309	3098994	0.038	1.54	1.18	0.68	3.03	250939
40	8.08	280756061	5811263	0.065	0.97	0.76	1.28	5.68	85005
41	8.26	377130604	7301546	0.071	1.62	0.70	1.60	7.14	75110
42	8.32	227076064	8085437	0.042	0.63	1.24	1.78	7.90	222865
43	8.44	129827595	3364449	0.058	1.32	0.88	0.74	3.29	117241
44	8.58	839637134	25354081	0.050	1.62	0.90	5.57	24.78	164985
45	8.68	102986050	4264595	0.037	1.32	0.90	0.94	4.17	310692
46	8.72	185277502	6158044	0.044	0.64	1.00	1.35	6.02	217730
47	8.78	40249081	2880352	0.023	1.00	1.18	0.63	2.81	787730
48	8.82	159773200	6609115	0.036	0.75	1.07	1.45	6.46	339825
49	8.94	280533186	5443825	0.077	1.26	0.74	1.20	5.32	74530
50	9.00	146968202	7152819	0.030	0.71	0.99	1.57	6.99	487329
51	9.04	152716181	6883090	0.032	0.70	0.51	1.51	6.73	434248
52	9.08	166262185	8392195	0.033	0.75	1.08	1.84	8.20	418986
53	9.11	208928414	8922861	0.034	0.61	0.91	1.96	8.72	399686
54	9.17	186161227	6868522	0.039	0.96	0.88	1.51	6.71	300881
55	9.21	63412796	4595854	0.023	0.71	0.64	1.01	4.49	888662
56	9.25	202221685	6977882	0.042	0.74	0.91	1.53	6.82	274039
57	9.31	113958804	3813227	0.044	0.85	0.71	0.84	3.73	247133
58	9.43	1001254903	26797266	0.058	1.32	0.81	5.89	26.19	148333
59	9.53	641481338	20399981	0.045	1.18	1.47	4.48	19.94	251069
60	9.59	227742535	9684066	0.034	0.93	0.64	2.13	9.46	432034
61	9.65	437036001	11969250	0.050	0.75	1.00	2.63	11.70	207019
62	9.74	216039475	6720082	0.044	1.20	2.00	1.48	6.57	270745
63	9.84	583622056	14427490	0.057	1.18	0.80	3.17	14.10	163757
64	9.88	148689660	11201254	0.022	0.56	0.84	2.46	10.95	1105692
65	9.91	387891654	14970031	0.037	0.66	1.24	3.29	14.63	389285
66	9.99	737831381	23753646	0.046	1.07	0.90	5.22	23.21	260527
67	10.04	189765796	9248638	0.034	0.68	0.55	2.03	9.04	477093
68	10.09	327129551	7611907	0.063	0.70	0.52	1.67	7.44	141404
69	10.21	1233895049	26378269	0.071	1.03	1.00	5.79	25.78	114227
70	10.28	333457549	13140249	0.036	0.75	2.97	2.89	12.84	450461
71	10.34	659499776	16715483	0.053	0.75	0.99	3.67	16.34	209279
72	10.41	197564452	9712107	0.034	1.02	0.90	2.13	9.49	522635
73	10.46	354055522	10488514	0.046	0.66	1.65	2.30	10.25	282606
74	10.53	532850542	18455680	0.041	0.93	1.26	4.05	18.04	366630
75	10.57	355194291	13966625	0.042	0.56	0.95	3.07	13.65	344268
76	10.66	945831005	21350710	0.061	1.05	0.72	4.69	20.87	168181
77	10.72	291879605	13802663	0.035	0.71	0.63	3.03	13.49	511946
78	10.76	959540237	23758067	0.055	0.64	1.01	5.22	23.22	208536
79	10.93	1241052790	26130641	0.070	1.55	1.16	5.74	25.54	134864
80	10.99	297262403	14264644	0.035	0.67	0.71	3.13	13.94	554515
81	11.04	657507702	13287141	0.069	0.52	0.51	2.92	12.99	140134
82	11.17	595228814	11672395	0.075	1.12	0.82	2.56	11.41	123751
83	11.25	638069921	13649907	0.061	0.65	1.82	3.00	13.34	185889
84	11.35	922277107	23696288	0.053	1.06	0.90	5.21	23.16	251242
85	11.41	180539151	12822155	0.023	0.85	0.65	2.82	12.53	1308744
86	11.44	813878253	14056037	0.075	0.42	1.32	3.09	13.74	128514
87	11.60	899095418	25224096	0.052	1.48	1.06	5.54	24.65	278515
88	11.65	619724394	10228539	0.101	0.41	0.83	2.25	10.00	73765
89	11.81	369992562	8124919	0.059	1.18	1.00	1.78	7.94	223475

90	11.89	335448721	9196445	0.051	0.78	0.90	2.02	8.99	306680
91	11.94	259884926	8017463	0.044	0.67	0.74	1.76	7.84	417332
92	11.99	140968966	7710751	0.030	0.88	1.88	1.69	7.54	858604
93	12.02	108503918	7614965	0.024	0.61	0.61	1.67	7.44	1419506
94	12.05	338998931	8677917	0.065	0.38	0.96	1.91	8.48	189824
95	12.17	228062363	5593169	0.053	1.22	0.69	1.23	5.47	288765
96	12.23	440270382	17814900	0.036	0.71	0.90	3.91	17.41	640204
97	12.29	371708567	5683769	0.109	0.48	0.75	1.25	5.55	70382
98	12.43	146053766	4000860	0.052	1.07	0.51	0.88	3.91	316068
99	12.52	260357770	7709552	0.046	1.09	1.05	1.69	7.53	404418
100	12.61	141362211	4762942	0.040	1.15	1.01	1.05	4.65	539942
101	12.66	165831776	5739126	0.048	0.64	0.85	1.26	5.61	382710
102	12.77	648034566	11237661	0.083	1.07	0.78	2.47	10.98	131063
103	12.83	131684795	8014695	0.027	0.55	3.16	1.76	7.83	1215212
104	12.86	275147277	8148255	0.045	0.64	1.10	1.79	7.96	444493
105	13.40	36533546	1742652	0.035	7.86	1.12	0.38	1.70	815107
106	13.46	33482822	1374845	0.035	1.07	1.03	0.30	1.34	797607
107	15.18	56121690	1302227	0.062	20.83	1.05	0.29	1.27	333303
108	16.50	59735859	2164578	0.041	15.11	1.30	0.48	2.12	890237
109	16.98	34812370	1143563	0.046	6.48	1.24	0.25	1.12	753359
110	17.68	161367532	5307330	0.046	8.94	0.98	1.17	5.19	803975

7. Bibliografía

Abreu, Rebeca. 2017. “Tratamiento de Aguas Residuales Fenólicas de Refinería Por Métodos Electroquímicos.” *Multiciencias* 16 (3): 239–46.

Adams, Randy. 1999. “Bioremediation Potential of Oil Impacted Soil and Water in the Mexican Tropics.” *Terra* 17: 159–74.

Agencia Nacional de Hidrocarburos ANH. 2019. “Cifras y Estadísticas.” 2019. https://www.anh.gov.co/estadisticas-del-sector/sistemas-integrados-operaciones/estadísticas-producción.

Agudo, Antonio. 2009. “Los Hidrocarburos Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).” In, 9-15 .

Alcalá, Universidad de. 2011. “Velocidades y Mecanismos de Las Reacciones Químicas.” In , 109–17.

Alvarez, Maria F. 2009. “Estudio Del Comportamiento Fotoquímico Y Determinación De Compuestos Fitosanitarios En Matrices Medioambientales Y Agroalimentarias Mediante Técnicas Avanzadas De Extracción Y Microextracción.”, 51-59.

Angulo, Monica, and Alejandra V Betancourt. 2008. “Optimización De Los Parámetros De Operación En Un Proceso De Tratamiento De Aguas Por Electro-Oxidación.” 40 -51.

Arthur, C.L. 1990. “Analytical Chemistry.” In .

Avellaneda Cusaría, Alfonso. 2013. “Petróleo, Seguridad Ambiental y Exploración Petrolera Marina En Colombia.” *Íconos - Revista de Ciencias Sociales* 0 (21): 11-21. https://doi.org/10.17141/iconos.21.2005.81.

Baimatova, Nassiba, Bulat Kenessov, Jacek A. Koziel, Lars Carlsen, Marat Bektassov, and Olga P. Demyanenko. 2016. “Simple and Accurate Quantification of BTEX in Ambient Air by SPME and GC-MS.” *Talanta* 154: 46–52. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050.

Battisti, Achille De, and Carlos A Martı. 2018. “Electrocatalysis in Wastewater Treatment,” 119–31. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00005-5.

Bender, Myron, and Lewis Brubacher. 1977. *Catálisis y Acción Enzimática*.

Briceño, Carlos, and Lilia Rodríguez. 1993. *Química*.

Burgos-N, Saudith, Amado Navarro, and José Marrugo. 2017. “Policyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in the Cispata Bay, Colombia: A Marine Tropical Ecosystem.” *Marine Pollution Magazine* 120: 379–86.

Cano Blanco, Daniel. 2021. “Electrochemical Oxidation of Toluene for Water Treatment Using a Ti/Pt Anode.” 5-11.

Carballo, Luis. 2002. *Introducción a La Catálisis Heterogénea*.

Chandrasekhar, K., G. Velvizhi, and S. Venkata Mohan. 2021. “Bio-Electrocatalytic Remediation of Hydrocarbons Contaminated Soil with Integrated Natural Attenuation and Chemical Oxidant.” *Chemosphere* 280.-5-9 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130649.

Chaparro, Luis Rodrigo. 2001. “Emisiones Al Ambiente En Colombia.”

Comerma, E. 2012. “Comportamiento de Los Hidrocarburos Derramados En El Medio Marino.” 99- 108

Cordero, A. 2008. “Catalizadores Para La Protección Del Medio Ambiente,” no. 2. 65-78

Dargahi, Abdollah, Amin Ansari, Davood Nematollahi, Ghorban Asgari, Reza Shokoohi, and Mohammad Reza Samarghandi. 2019. “Parameter Optimization and Degradation Mechanism for Electrocatalytic Degradation of 2,4-Diclorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Herbicide by Lead Dioxide Electrodes.fernandez” *RSC Advances* 9 (9): 5064–75. https://doi.org/10.1039/c8ra10105a.

Department of Health, New Jersey. 2017. “Hoja Informativa Sobre Sustancias Peligrosas Aber.”

Department of Health, US. 2017. “Toxicological Profile for Toluene,” no. June.

E1618, ASTM. 2019. “Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris.”

Ecopetrol. 2020. “Indicadores de Gestión de Agua Según El Estándar GRI,” 38–40.

———. 2021. “Reporte Integrado de Gestión Sostenible” Cap. 7: 196–97.

ENEL Codensa. 2022. “Tarifas de Energía Electrica Reguladas Por La Comisión de Regulación de Energía y Gas.”

Fernández A, María. 2009. “Estudio Del Comportamiento Fotoquímico Y Determinación De Compuestos Fitosanitarios En Matrices Medioambientales Y Agroalimentarias Mediante Técnicas Avanzadas De Extracción Y Microextracción.”

Galán, Patricia. 2014. “Contaminacion Petrolera.” In 179-190 .

Gaurav, Gajendra Kumar, Tariq Mehmood, Manoj Kumar, Liu Cheng, Kuppusamy Sathishkumar, Amit Kumar, and Deepak Yadav. 2021. “Review on Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Migration from Wastewater." *Journal of Contaminant Hydrology* 236 (May 2020). https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103715.

Gonzalez, Jaime. 2020. "Electrocatálisis," no. February. 634-665

Ideam. 2005a. "Guia 25 - Tolueno," 371–86.

———. 2005b. "Guia 7. Benceno," 129–40.

Jing Cheng, Changda Gao, Ming Jing, Jian Lu, Hui Lin*, Zhaoxia Han, and and Dawei Zhang Zhengji Ni. 2018. "Photo-Catalysis Water Splitting by Platinum-Loaded Zeolite A." Materials Research Express (5) 1-7.

Khenkin, Alexander M., Adi Herman, Eynat Haviv, and Ronny Neumann. 2021. "Electrocatalytic Oxyesterification of Hydrocarbons by Tetravalent Lead." *ACS Catalysis* 11: 10494–501. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01674.

Kolmetz, Karl. 2020. "Introduction to Crude Oil Refining , Kolmetz Handbook Of Process Equipment Design Kolmetz Handbook Of Process Equipment Design Introduction to Crude Oil Refining (ENGINEERING DESIGN GUIDELINES)," no. January 2017.6-81

Laboratorio de Cromatografia, Museo Nacional de España. 2016a. "Cromatografia de Gases."

———. 2016b. "Espectrometria de Masas."

Lee, Maw Rong, Chia Min Chang, and Jianpeng Dou. 2007. "Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes in Water at Sub-Ng l-1 Levels by Solid-Phase Microextraction Coupled to Cryo-Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry." *Chemosphere* 69 (9): 1381–87. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.004.

Li, Kuiling, Lili Xu, Yong Zhang, Aixin Cao, Yujue Wang, Haiou Huang, and Jun Wang. 2019. "A Novel Electro-Catalytic Membrane Contactor for Improving the Efficiency of Ozone on Wastewater Treatment." *Applied Catalysis B: Environmental* 249 (March): 316–21. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.015.

Lin, Lili, Yuzhen Ge, Hongbo Zhang, Meng Wang, Dequan Xiao, and Ding Ma. 2021. "Heterogeneous Catalysis in Water." *JACS Au*.(11) 1834-1848 https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00319.

Lochmüller, Charles H. 2009. "Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory." 139-214.

Lozano Rivas, William Antonio. 2016. "Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales," no. December 2012: 0–195.

Lyu, Yue, Caiting Li, Xueyu Du, Youcai Zhu, Yindi Zhang, and Shanhong Li. 2020.

"Catalytic Oxidation of Toluene over MnO2 Catalysts with Different Mn (II) Precursors and the Study of Reaction Pathway." *Fuel* 262 (November 2019): 116610. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116610.

Martínez-Huitle, Carlos A., and Enric Brillas. 2008. "Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection." *Angewandte Chemie - International Edition* 47 (11): 1998–2005. https://doi.org/10.1002/anie.200703621.

Mesa, Sandra Liliana, Johana Milena Orjuela, Angie Tatiana Ortega Ramírez, and Juan-Andrés Sandoval. 2018. "Revisión Del Panorama Actual Del Manejo de Agua de Producción En La Industria Petrolera Colombiana." *Gestión y Ambiente* 21 (1): 87–98. https://doi.org/10.15446/ga.v21n1.69792.

MinAmbiente, Ministerio de. 2018. "Resolución 0883 de 2018."

Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible. 2015. *Resolución 631*.

Ministerio de medio ambiente. 2002. "Guia Para La Gestión, Manejo, Tratamiento y Disposición Final de Las Aguas Residuales Municipales."

Mojiri, Amin, John L. Zhou, Akiyoshi Ohashi, Noriatsu Ozaki, and Tomonori Kindaichi. 2019. "Comprehensive Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Sources, Their Effects and Treatments." *Science of the Total Environment* (696) 49-66. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971.

Morrison, Robert, and Robert Boyd. 1976. *Química Orgánica*.

Nakajima, Daisuke, Tin-Tin-Win-Shwe, Masaki Kakeyama, Hidekazu Fujimaki, and Sumio Goto. 2006. "Determination of Toluene in Brain of Freely Moving Mice Using Solid-Phase Microextraction Technique." *NeuroToxicology* 27 (4): 615–18. https://doi.org/10.1016/j.neuro.2005.12.006.

Nichela, Daniela A. 2012. *Estudio Del Mecanismo y La Cinética de Degradación de Contaminantes Aromáticos Empleando Reacciones Tipo Fenton , Electro-Fenton y Foto-Fenton*. 73-150 http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2630/Documento_completo_original.pdf?sequence=1.

Noyola, A., J. Morgan, and L. Guereca. 2013. *Selección de Tecnologías Para El Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. International Development Research Centre*. http://es.slideshare.net/EdwinMamaniVilcapaza/seleccion-de-tecnologias-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-municipales.(1) 7-15

Olatunde, Kofoworola A. 2021. "Determination of Petroleum Hydrocarbon Contamination in Soil Using VNIR DRS and PLSR Modeling." *Heliyon* 7 (4): 0–5.

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06794.

Olguín, Patricia, and Hector Rodríguez. 2004. “Cromatografia de Gases.” In .

Pataquiva-Mateus, A. Y., H. R. Zea, and J. H. Ramirez. 2017. “Degradation of Orange II by Fenton Reaction Using Ilmenite as Catalyst.” *Environmental Science and Pollution Research* 24 (7): 6187–94. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7263-3.

Pawliszyn, J. 1999. “Applications of Solid Phase Microextraction.”

Peñalver, Alejandra. 2002. “Aplicación de La Microextracción En Fase Sólida Al Análisis Medioambiental.”37-45

Pérez-Landeiro, A., M. A. Allende-Bandrés, M. J. Agustín Fernandez, and P. Palomo Palomo. 2002. “Teratogénesis: Clasificaciones.” *Farmacia Hospitalaria* 26 (3): 171–77.

Radwan, Mahmoud, Mohamed Gar Alalm, and Hisham Kh El-Etriby. 2019. “Application of Electro-Fenton Process for Treatment of Water Contaminated with Benzene, Toluene, and p-Xylene (BTX) Using Affordable Electrodes.” *Journal of Water Process Engineering* 31 (January): 100837. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100837.

Rojas, Ana Yuri. 2020. “Desarrollo de Estructura Metal-Orgánica Soportada Sobre Policloruro de Vinilo y Su Aplicación En El Control de Colorantes En Medios Acuosos,” 91.

Romero, Arturo. 2004. “Catalizadores y Procesos Catalíticos.”50-56

Ruderman, Andres. 2016. “Electrocatálisis En Electrodos Nano Estructurados de Plata.”85-94

Salamero, M. 2017. “Microextracción En Fase Sólida: Aplicaciones de Interés Farmaceutico.”7-21

Secretaría de Energía, Republica Argentina. 2003. “Conceptos Sobre Hidrocarburos.” In .

Segura, Luis Eduardo. 2007. “Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica En Colombia.” *ESAP*.

Sheikh A, Siti, Israa Al-Baldawi, and Asia F Almansoory. 2020. “Plant-Assisted Remediation of Hydrocarbons in Water Soil: Application, Mechanisms, Challenges and Opportunnities.” *Chemosphere*.(247)-125932

Simões, Natércia Guerra, Vitor Vale Cardoso, Elisabete Ferreira, Maria João Benoliel, and Cristina M.M. Almeida. 2007. “Experimental and Statistical Validation of SPME-GC-MS Analysis of Phenol and Chlorophenols in Raw and Treated Water.” *Chemosphere* 68 (3): 501–10. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.057.

Stashenko, Elena E, and Jairo René Martínez. 2010. “GC y GC-MS : Configuración Del Equipo Versus Aplicaciones” 2: 33–59.

Stauffer, Eric, Julia A. Dolan, and Reta Newman. 2008a. “Interpretation of Data Obtained from Neat Ignitable Liquids.” In *Fire Debris Analysis*.

———. 2008b. “Review of Basic Organic Chemistry.” *Fire Debris Analysis*, 49–83. https://doi.org/10.1016/b978-012663971-1.50007-5.

Stellman, J, and M McCann. 2006. “Encyclopaedia of Occupational Health and Safety” fourth.

Suhadolnik, Luka, Andrej Pohar, Uroš Novak, Blaž Likozar, Aleš Mihelič, and Miran Čeh. 2019. “Continuous Photocatalytic, Electrocatalytic and Photo-Electrocatalytic Degradation of a Reactive Textile Dye for Wastewater-Treatment Processes: Batch, Microreactor and Scaled-up Operation.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 72: 178–88. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.017.

SWGTOX. 2013. “Scientific Working Group for Forensic Toxicology (SWGTOX) Standard Practices for Method Validation in Forensic Toxicology.” *Journal of Analytical Toxicology* 37 (7): 452–74. https://doi.org/10.1093/jat/bkt054.

US EPA, Chemical Summary. 2012. “Toluene,” no. 1: 1–5.

———. 2019. “Benzene.” *Statistical Field Theor* 53 (9): 1689–99. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

Valencia, Alexander, Rodrigo Suárez Castaño, Alejandra Sánchez, and Marcela Bonilla. 2010. “Gestión de La Contaminación Ambiental : Cuestión de Corresponsabilidad Management of Environmental Pollution : A Matter Of,” 90–99.

Vásquez, Morales, and Miguel Angel. 2016. “Electrocatálisis y Fotocatálisis Para La Producción de Hidrógeno a Partir de Agua , Utilizando Metalocorrolatos y Metalopofirinas Electrocatálisis y Fotocatálisis Para La Producción de Hidrógeno a Partir de Agua , Utilizando Metalocorrolatos y Metaloporfi.”

Wang, Zhiwei, Peijie Ma, Kun Zheng, Can Wang, Yuxi Liu, Hongxing Dai, Chongchen Wang, Hsing Cheng Hsi, and Jiguang Deng. 2020. “Size Effect, Mutual Inhibition and Oxidation Mechanism of the Catalytic Removal of a Toluene and Acetone Mixture over TiO2 Nanosheet-Supported Pt Nanocatalysts.” *Applied Catalysis B: Environmental* 274 (March): 118963. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118963.

Zali, Sara, Fahimeh Jalali, Ali Es-haghi, and Mojtaba Shamsipur. 2016. “New Nanostructure of Polydimethylsiloxane Coating as a Solid-Phase Microextraction Fiber: Application to Analysis of BTEX in Aquatic Environmental Samples.” *Journal of*

Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences 1033–1034: 287–95. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.08.045.

Zhu, Haiou, Zhigang Lu, Jianhe Cai, Jianjun Li, and Lirong Gao. 2009. “Development of a Headspace-SPME-GC/MS Method to Determine Volatile Organic Compounds Released from Textiles.” *Polymer Testing* 28 (5): 521–27. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.03.015.

Zhu, Yanji, Kai Jin, Hongwei Li, Huijuan Qian, Huaiyuan Wang, and Li Zhao. 2018. “A Novel Anode with Anticorrosive Coating for Efficient Degradation of Toluene.” *Chemical Engineering Journal* 334 (June 2017): 206–15. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.048.

Zinola, Carlos F, Maria E Martins, Elena Pastor Tejera, Newton Pimenta, and Neves Jr. 2012. “Electrocatalysis : Fundamentals and Applications” 2012. https://doi.org/10.1155/2012/874687.