

***UNIVERSIDAD DE OVIEDO***

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA  
ALIMENTARIA**

**“Revalorización de la cáscara de huevo para  
su empleo como catalizador en el  
tratamiento de aguas residuales”**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER  
POR  
SONIA CALVO BARBERÍA**

**JULIO, 2019**





## AGRADECIMIENTOS

*A mis tutoras, Paula y Amanda, por el esfuerzo, el tiempo dedicado, los conocimientos aportados y la paciencia en todo momento.*

*Al servicio científico-técnico de la universidad, ya que sin ellos no se podría haber realizado la mayor parte de este proyecto.*

*A mi familia y mis amigos de toda la vida que me han ayudado y apoyado durante este año lejos de casa.*

*A mis amigos del máster por haberme soportado y por todos los momentos vividos.*



# ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	II
Lista figuras	III
Lista tablas	VIII
1. Introducción	1
2. Consideraciones teóricas	3
2.1 El sector avícola y la industria de ovoproductos	3
2.2. La cáscara de huevo	3
2.2.1. Estructura física	3
2.2.2. Composición química	4
2.2.3. Aplicaciones de la cáscara	4
2.2.3.1. Usos como catalizador heterogéneo	5
2.3. Tratamiento de aguas residuales	6
2.4. Sustancias húmicas	8
2.5. Nanotecnología	8
2.5.1. Aplicaciones de nanopartículas cobre	9
2.5.2. Aplicaciones nanopartículas de hierro	10
2.6. Oxidación húmeda catalítica	11
2.7. Técnicas de caracterización de materiales	11
2.7.1. Análisis elemental	12
2.7.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)	12
2.7.3. Difracción de rayos X (XRD)	13
2.7.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	13
2.7.5. Termogravimetría (TG)	14

2.7.6. Adsorción/desorción	14
2.7.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	16
2.7.8. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	17
3. Materiales y métodos	19
3.1. Reactivos	19
3.1.1. Preparación de las nanopartículas	19
3.1.2. Ensayos en el reactor	19
3.1.3. Para determinar la DQO	19
3.2. Técnicas de caracterización	19
3.3. Preparación del material de partida (cáscara de huevo)	22
3.4. Síntesis de las nanopartículas de cobre	22
3.5. Síntesis de las nanopartículas de hierro	24
3.6. Preparación del agua sintética	24
3.7. Ensayo de oxidación húmeda catalítica	24
3.8. Métodos analíticos	26
3.8.1. pH	26
3.8.2. Color	26
3.8.3. DQO (Demanda Química de Oxígeno)	27
3.8.4. DBO <sub>5</sub> (Demanda Biológica de Oxígeno)	27
4. Resultados y discusión	29
4.1. Caracterización de los materiales	29
4.1.1. Análisis elemental	29
4.1.2. EDX	30
4.1.3. XRF	32

4.1.4. XRD	33
4.1.5. FTIR	35
4.1.6. TGA	37
4.1.7. Adsorción/desorción	39
4.1.8. SEM	43
4.1.9. TEM	47
4.2. Oxidación húmeda catalítica y no catalítica de ácido húmico	51
4.2.1. Determinación del pH	51
4.2.2. Determinación del color	52
4.2.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	53
4.2.4. Determinación de la biodegradabilidad (DBO <sub>5</sub> /DQO)	55
4.2.5. Efecto de la calcinación: Cu 15%	56
4.2.5.1. Determinación pH	56
4.2.5.2. Determinación del color	56
4.2.5.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	58
5. Conclusiones	59
6. Símbolos	61
7. Bibliografía	63
7.2. Bibliografía escrita	63
7.3. Bibliografía web	67



## RESUMEN

Las aguas residuales deben ser vertidas al entorno una vez tratadas adecuadamente, ya que si no pueden suponer un riesgo tanto para la salud pública como los distintos ecosistemas. Dentro de este tipo de aguas, se encuentran los lixiviados de vertederos generados por la degradación de los residuos y la filtración (percolación) del agua de lluvia a través de ellos. Estos lixiviados presentan en su composición ácidos húmicos, nitrógeno amoniacal, sales inorgánicas y metales pesados. Todo ello hace que sean altamente contaminantes. Por ello, se consideran un problema medioambiental de primera magnitud.

El objetivo de este trabajo consistió en la degradación mediante oxidación húmeda catalítica de los ácidos húmicos, como compuesto modelo presente en los lixiviados de vertedero, empleando catalizadores de hierro y cobre soportados sobre de cáscara de huevo. Así, se prepararon cuatro catalizadores mediante el método de impregnación húmeda: de cobre con 5% y 15% y de hierro con 5% y 15%. Estos catalizadores fueron caracterizados de manera completa a nivel de composición química (análisis elemental, microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), fluorescencia de rayos X (XRF)), estructura (difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)), textura (adsorción-desorción con nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ ), estabilidad térmica (termogravimetría) y morfología (microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión electrónica (TEM)). A fin de comprobar la actividad catalítica de los diferentes materiales se analizó la evolución con el tiempo de diferentes parámetros físicoquímicos de interés: pH, color, demanda química de oxígeno (DQO) y biodegradabilidad).

Los catalizadores de cobre y hierro soportados sobre cáscara de huevo fueron efectivos en la degradación del ácido húmico. Entre todos ellos, el que mejores propiedades catalíticas presentó fue el de Cu 15% calcinado, con el que se consiguió una eliminación de DQO del 82%.

En cuanto a la biodegradabilidad del ácido húmico tratado, el empleo de la oxidación húmeda catalítica permitió su mejora en todos los casos, ya que inicialmente no era biodegradable. Así, el catalizador de Fe 15% calcinado permitió obtener un efluente tratado biodegradable ( $\text{DBO}_5/\text{DQO} \cong 0.5$ ).

## ABSTRACT

Wastewater should be discharged into the environment once they are properly treated, in order to avoid risks to both public health and the different ecosystems. Within this type of waters, landfill leachates, generated due to the rainwater percolation through the solid wastes disposed of, can be found. These leachates have in their composition humic acids, ammoniacal nitrogen, inorganic salts and heavy metals. All this makes them highly polluting. Therefore, they are considered an environmental problem of prime concern.

This aim of this project was the degradation of humic acids, as a model compound found in landfill leachates, by catalytic wet oxidation using iron and copper catalysts supported on eggshell. Thus, four catalysts were prepared by the wet impregnation method: copper with 5% and 15% and iron with 5% and 15%. These catalysts were thoroughly characterized in terms of chemical composition (elemental analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray fluorescence (XRF)), structure (X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)), texture (adsorption-desorption with nitrogen at  $-196^{\circ}\text{C}$ ), thermal stability (thermogravimetry) and morphology (scanning electron microscopy (SEM) and electronic transmission (TEM)). In order to evaluate the catalytic activity of the different materials, the evolution over time of different physicochemical parameters of interest was analyzed: pH, colour, chemical oxygen demand (COD) and biodegradability).

The copper and iron catalysts supported on eggshell were effective in the degradation of humic acid. Among them, the material Cu 15% calcined was the one which showed the best catalytic properties, achieving a COD removal of 82% 82%.

Regarding the biodegradability of the treated humic acid, the use of catalytic wet oxidation allowed its improvement in all cases, since initially it was not biodegradable. Thus, the effluent treated by wet oxidation with the material Fe 15% calcined was biodegradable ( $\text{DBO}_5/\text{COD} \cong 0.5$ ).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura física de la cáscara (WEB 4)	4
Figura 2. Resumen de las aplicaciones de la cáscara de huevo como catalizador (Laca et al., 2017)	6
Figura 3. Balsa de lixiviados en COGERSA (WEB 5)	7
Figura 4. Estructura modelo del ácido húmico (Stevenson, 1982)	8
Figura 5. Escala nanométrica (WEB 6)	9
Figura 6. Nanopartículas de cobre empleadas como catalizador para eliminar tintes orgánicos de aguas contaminadas, imagen de TEM (Sengan & Veerappantratar, 2019)	10
Figura 7. Nanopartículas de hierro empleadas en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la acuicultura, imagen de SEM (Nezhadheydari et al., 2019)	10
Figura 8. Esquema ley de Bragg (WEB 9)	12
Figura 9. Isotermas de adsorción de gases (Rouquerol, 2013)	15
Figura 10. Equipo para análisis XRD (PANalyticalX'Pert Pro) (WEB 12)	20
Figura 11. Equipo para análisis adsorción/desorción ASAP 2020 Micromeritics	20
Figura 12. Microscopio electrónico de barrido (JEOL JMS-6610LV)	21
Figura 13. Microscopio de transmisión electrónica (JEOL-2000 EX-II)	21
Figura 14. Mufla Heraeus (a) y estufa P Selecta (b)	22
Figura 15. Cáscara de huevo calcinada (material de partida para la síntesis de las nanopartículas)	22
Figura 16. Montaje para la impregnación de los metales	23
Figura 17. Catalizadores Cu 5% y 15% sin calcinar	23
Figura 18. Catalizadores de Fe 5% y 15% sin calcinar	24
Figura 19. Reactor Parr T316SS	25

Figura 20. pH-metro Basic 20 (Crison Instruments)	26
Figura 21. Espectrofotómetro SPEKOL 1500 (Analytik Jena)	26
Figura 22. Digestor Cod reactor Hach (a) y Espectrofotómetro Hach DR/2400 (b)	27
Figura 23. Equipo Lovibond Oxidirect para la determinación de la DBO <sub>5</sub>	28
Figura 24. Espectro EDX de la cáscara calcinada (a) y los catalizadores: Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e), Fe 5% (f), Fe 5% calcinado (g)	31
Figura 25. Espectro EDX de los catalizadores Fe 15% (a) y Fe 15% calcinado (b)	32
Figura 26. Difractogramas XRD de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e). Símbolos: Ca(OH) <sub>2</sub> (▲), CaCO <sub>3</sub> (■), CaO (▼), MgCO <sub>3</sub> (◆), MgO (◇), Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (●) y CuO (○)	33
Figura 27. Difractogramas XRD de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d), Fe 15% calcinado (e). Símbolos: Ca(OH) <sub>2</sub> (▲), CaCO <sub>3</sub> (■), CaO (▼), MgCO <sub>3</sub> (◆), MgO (◇) y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (●)	34
Figura 28. Espectro infrarrojo (FTIR) de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d) y Cu 15% calcinado (e)	35
Figura 29. Espectro infrarrojo (FTIR) de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d) y Fe 15% calcinado (e)	36
Figura 30. TGA (—) y curvas DTG (—) de la cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e),	37
Figura 31. TGA (—) y curvas DTG (—) de la cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d) y Fe 15% calcinado (e)	38
Figura 32. Isoterma N <sub>2</sub> adsorción-desorción de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e)	41
Figura 33. Isoterma N <sub>2</sub> adsorción-desorción de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d), Fe 15% calcinado (e)	42
Figura 34. Micrografías obtenidas mediante SEM de la cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e), Fe 5% (f),	

Fe 5% calcinado (g), Fe 15% (h), Fe 15% calcinado (i). En todos los casos, la magnificación es $\times 1500$	43
Figura 35. Micrografías obtenidas mediante SEM de la cáscara calcinada: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	44
Figura 36. Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 5%: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	44
Figura 37. Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 5% calcinado: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	44
Figura 38. Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 15%: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	45
Figura 39. Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 15% calcinado: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	45
Figura 40. Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 5%: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	45
Figura 41. Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 5% calcinado: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	46
Figura 42. Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 15%: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	46
Figura 43. Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 15% calcinado: a) magnificación $\times 5000$ b) magnificación $\times 30000$	46
Figura 44. Micrografías obtenidas mediante TEM de la cáscara calcinada: a) magnificación $\times 300000$ b) magnificación $\times 400000$	47
Figura 45. Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 5%: a) magnificación $\times 300000$ b) magnificación $\times 400000$	47
Figura 46. Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 5% calcinado: a) magnificación $\times 300000$ b) magnificación $\times 400000$	48
Figura 47. Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 15%: a) magnificación $\times 300000$ b) magnificación $\times 400000$	48

Figura 48. Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 15% calcinado: a) magnificación x300000 b) magnificación x400000	48
Figura 49. Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 5%: a) magnificación x300000 b) magnificación x400000	49
Figura 50. Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 5% calcinado: a) magnificación x300000 b) magnificación x400000	49
Figura 51. Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 15%: a) magnificación x300000 b) magnificación x400000	49
Figura 52. Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 15% calcinado: a) magnificación x300000 b) magnificación x400000	50
Figura 53. Evolución del pH frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm	51
Figura 54. Evolución del índice de color frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm	52
Figura 55. Representación de la absorbancia (254 nm) frente tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm	53
Figura 56. Evolución de la DQO frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm	54
Figura 57. Biodegradabilidad del ácido húmico tratado para los diferentes materiales estudiados	55
Figura 58. Evolución del pH frente al tiempo para Cu 15% (—) y Cu 15%	

calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y  
concentración de ácido húmico = 400 ppm 56

Figura 59. Evolución del índice de color frente al tiempo para Cu 15% (—) y  
Cu 15% calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar,  
pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm 57

Figura 60. Evolución de la absorbancia (254 nm) frente al tiempo para Cu 15% (—)  
y Cu 15% calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5  
y concentración de ácido húmico = 400 ppm 57

Figura 61. Evolución de la DQO frente al tiempo para Cu 15% (—) y Cu 15%  
calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y  
concentración de ácido húmico = 400 ppm 58

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros del reactor	24
Tabla 2. Análisis elemental de los catalizadores sintetizados	29
Tabla 3. Composición elemental de los catalizadores sintetizados mediante EDX	30
Tabla 4. Porcentaje de elemento en cáscara y catalizadores de hierro	32
Tabla 5. Propiedades texturales de la cáscara calcinada y de los catalizadores de hierro y cobre determinadas mediante adsorción-desorción con N <sub>2</sub> a -196°C	40
Tabla 6. Grado de biodegradabilidad	56

## 1. INTRODUCCIÓN

El huevo es un alimento básico que se consume en todo el mundo, tanto en los hogares como a nivel industrial, ya que debido a sus propiedades resulta un producto fundamental en el sector alimentario. La cáscara representa alrededor del 10% del huevo (p/p), de manera que en las industrias de ovoproductos se generan grandes cantidades de este residuo que normalmente se vierte como desecho en los vertederos, sin ningún tratamiento previo siendo una fuente de contaminación orgánica (Laca et al., 2017). Concretamente, según datos de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), cada año se generan aproximadamente un billón 200 mil millones de cáscara de huevo de gallina a nivel mundial (FAO, 2012).

La cáscara de huevo se encuentra constituida fundamentalmente por una matriz cálcica de naturaleza porosa. Su composición es la siguiente: carbonato cálcico (94%), carbonato de magnesio (1%), fosfato cálcico (1%) y materia orgánica (4%) (p/p). En los últimos años, se ha estudiado diferentes aplicaciones de la cáscara de huevo como materia prima para la obtención de productos de valor añadido. Entre estas aplicaciones se incluye, por ejemplo, el uso de la cáscara como material de partida para preparar biocerámicas de fosfato de calcio (hidroxiapatita) que pueden utilizarse como sustituto óseo, o su empleo como adsorbente para eliminar diferentes contaminantes de soluciones acuosas (Gao & Xu, 2012). Otra de sus posibles aplicaciones es como materia prima para la elaboración de catalizadores heterogéneos respetuosos con el medio ambiente, dichos catalizadores pueden ser empleados para producir distintos tipos de compuestos tales como biodiesel, singas, moléculas bioactivas... (Laca et al., 2017).

Por otra parte, en la sociedad actual se generan, tanto a nivel urbano como industrial, grandes volúmenes de agua contaminada que deben ser tratados antes de ser vertidos al medio. La Directiva europea 1999/31/CE define lixiviado como *“cualquier líquido que percole a través de los residuos y que sea emitido o esté contenido en un vertedero”*. Los lixiviados de vertedero deben ser adecuadamente tratados para evitar problemas medioambientales debidos a la contaminación de las aguas superficiales y/o subterráneas. En los lixiviados existe un elevado número de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como ácidos húmicos, metales pesados, nitrógeno amoniacal y sales inorgánicas. Concretamente, los ácidos húmicos son materia orgánica refractaria, es decir, sustancias resistentes a la degradación química y microbiológica. Su eliminación puede hacerse mediante métodos fisicoquímicos como oxidación avanzada y la adsorción con carbón

activado, ultrafiltración, nanofiltración, osmosis inversa o con una combinación de coagulación-floculación (Sánchez, 2013).

El empleo de nanomateriales engloba muchos campos tanto químicos, físicos como biológicos, entre otros. Estos materiales cada vez se están usando más en el tratamiento de las aguas residuales como catalizadores heterogéneos para la eliminación de diferentes tipos de contaminantes. Los nanomateriales son más efectivos que los catalizadores convencionales por su tamaño extremadamente pequeño (80-100 nm) y por su mayor reactividad (Chávez-Lizárraga, 2018). Las nanopartículas exhiben una buena eficiencia de adsorción, especialmente debido a una mayor área de superficie y a la presencia de mayor cantidad de sitios activos. Además, se han desarrollado adsorbentes con grupos funcionales específicos para mejorar la capacidad de adsorción (Farghali et al., 2013). El cobre y el hierro son los metales más empleados en la bibliografía para el desarrollo de nanopartículas con el objetivo de ser utilizadas en el tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, se ha demostrado que el CuO es un buen adsorbente para eliminar arsénico porque no requiere ajustes de pH o la oxidación de As(III) a As(V) (Martinson & Reddy, 2009). También se puede eliminar el arsénico de las aguas de consumo utilizando nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (Pérez & Campos, 2015). Asimismo, las nanopartículas de hierro también pueden utilizarse en la eliminación de Cr(VI) en aguas residuales (Zhang et al., 2010).

Este proyecto de fin de máster está orientado a la revalorización de la cáscara de huevo empleándola como catalizador para el tratamiento de aguas residuales. Para ello, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el uso de la cáscara de huevo como soporte para la preparación de catalizadores heterogéneos de cobre y hierro.
- Caracterizar los catalizadores heterogéneos sintetizados en términos de composición, estructura, textura, morfología y estabilidad térmica.
- Analizar el efecto de los catalizadores heterogéneos de cobre y hierro para la oxidación húmeda de ácido húmico a fin de mejorar su degradación.

## **2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS**

### **2.1. El sector avícola y la industria de ovoproductos**

El huevo es un alimento ampliamente consumido a nivel mundial, siendo la producción global superior a las 60.000.000 toneladas por año. En Europa se producen anualmente más de 6.500.000 toneladas y, a nivel de la UE, España ocupa el cuarto lugar en cuanto a producción de huevos, constituyendo aproximadamente el 11% de la producción europea (WEB 1).

Durante los últimos diez años, la producción mundial de huevos ha aumentado un 45% y se prevé que continúe incrementándose durante los próximos veinte años. Concretamente en España, en 2017 el censo ascendió hasta los 46,7 millones de gallinas ponedoras, lo que supone un incremento de más del 7% respecto al año anterior (WEB 2). Paralelamente al incremento en la producción de huevos, la producción y el comercio de los derivados del huevo también ha progresado rápidamente (WEB 3) adquiriendo cada vez un carácter más relevante el papel que ocupa dentro del sector agroalimentario la industria de ovoproductos (confitería, panadería, productos lácteos, charcutería, platos preparados, bebidas, salsas, alimentos infantiles...), a ella va destinada casi la cuarta parte de la producción total de huevos. En concreto, la proporción de los huevos destinados a la industria es en Europa del 27% y en España del 15% (WEB 1).

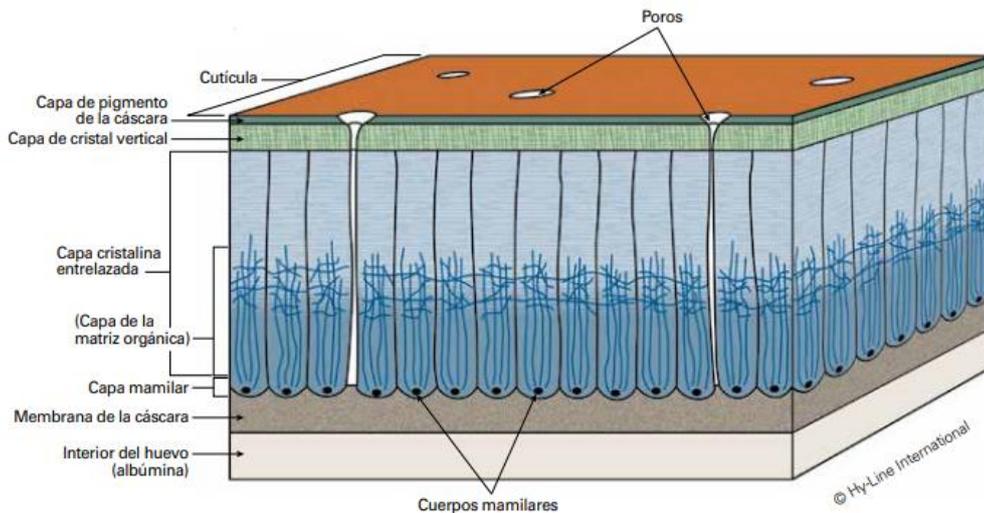
La cáscara constituye aproximadamente el 10% del peso del huevo, de manera que en las industrias de ovoproductos se producen grandes cantidades de este residuo sólido (en España unas 17.000 toneladas anuales) que habitualmente se depositan en vertederos sin ningún tipo de tratamiento previo, siendo, por tanto, una importante fuente de contaminación orgánica (Laca et al., 2017).

### **2.2. La cáscara de huevo**

#### **2.2.1. Estructura física**

La cáscara (Figura 1) es una matriz cálcica que se encuentra separada de la clara por las membranas testáceas. Se trata de una matriz de fibras y esferitas proteicas y de mucopolisacáridos, con cristales de calcita en los intersticios. En la matriz hay una zona inferior, la cual está en contacto con las membranas, y una superior, donde las fibras se encuentran paralelas a la superficie de la cáscara. Presenta una estructura porosa con 7000-17000 poros distribuidos por la superficie de la cáscara que permiten que a su través

se realice un intercambio gaseoso de vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Está rodeada por una cutícula de un grosor de 10-20 µm que cubre casi todos los poros, permitiendo el paso de los gases pero impidiendo el de microorganismos. El grosor de la cáscara es muy importante desde un punto de vista comercial, 1/3 mm garantiza menos del 50% de roturas durante la manipulación. La pigmentación y la resistencia de la cáscara disminuyen con la edad de la gallina (Stadelman, 1986).



**Figura 1.** Estructura física de la cáscara (WEB 4).

### 2.2.2. Composición química

Está formada mayoritariamente por calcio y en menor medida de sodio, magnesio, zinc, manganeso, hierro, cobre, aluminio y boro. Además, contiene mucopolisacáridos y proteínas que favorecen la formación de la estructura de la matriz y algunos pigmentos responsables del color. La cáscara está constituida por: carbonato cálcico (94%), carbonato de magnesio (1%), fosfato cálcico (1%) y materia orgánica (4%) (p/p). El color se debe a los pigmentos porfirinas. La cutícula está formada por proteínas (90%) con alto contenido en glicina, ácido glutámico, usina, cistina y tirosina. Los poros se encuentran rellenos de fibras proteicas y las membranas están formadas por proteínas duras, como la queratina, y son ricas en arginina, metionina, histidina, cistina y prolina, también contienen glicina, pero en menor cantidad que la cutícula (Stadelman, 1986).

### 2.2.3. Aplicaciones de la cáscara

Diversas aplicaciones han sido llevadas a cabo con el objetivo de revalorizar la cáscara y sus membranas, tales como fertilizante para el suministro de calcio y como enmienda para suelos ácidos. Asimismo, han sido utilizados como material de partida para la elaboración

de materiales médicos para la osteoporosis y las afecciones de la motilidad articular, así como en ortopedia y odontología como auxiliar de tratamiento y en cirugía de quemaduras (King' Ori, 2011).

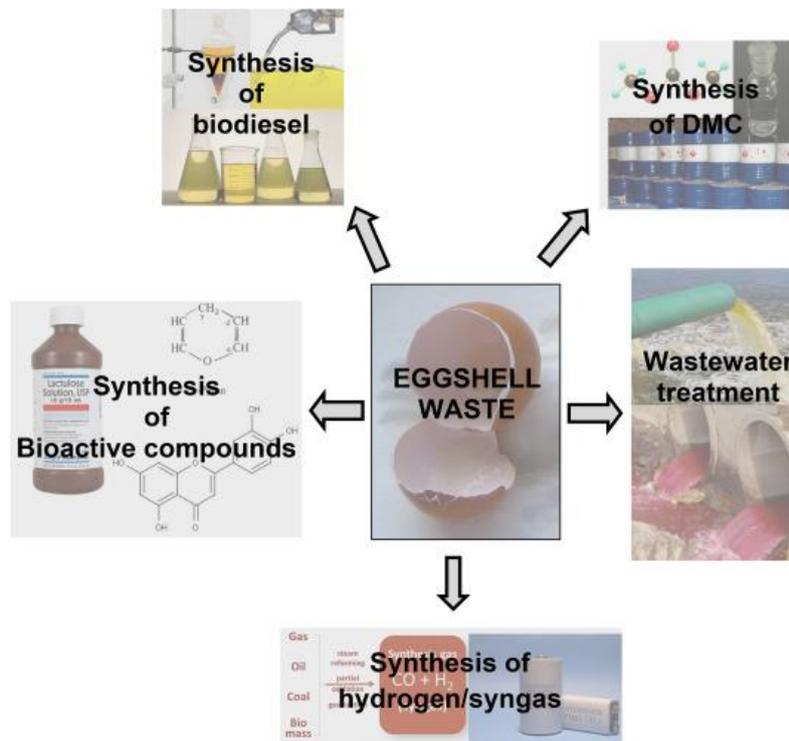
### **2.2.3.1. Usos como catalizador heterogéneo**

Recientemente, se ha comenzado a investigar el uso de los residuos de cáscara de huevo como material de partida para elaborar distintos catalizadores respetuosos con el medio ambiente que puedan ser empleados en la obtención de diferentes compuestos (Figura 2). Uno de estos compuestos es el biodiesel. El biodiesel se sintetiza a partir de una transesterificación de triglicéridos con metanol utilizando un catalizador homogéneo. Sin embargo, es mejor utilizar catalizadores heterogéneos, ya que tienen más ventajas que los homogéneos. Entre ellas, los heterogéneos son menos contaminantes, tienen una preparación más sencilla y no son tóxicos ni corrosivos. Normalmente se utiliza CaO como catalizador, el cual se puede obtener de residuos como es la cáscara de huevo (Laca et al., 2017).

La síntesis de hidrógeno/gas de síntesis, se puede favorecer mediante la utilización de un catalizador de cáscara de huevo. El dióxido de carbono es considerado el mayor gas de efecto invernadero, por ello, últimamente se está dando gran importancia al hidrógeno como alternativa de combustible. Este gas se obtiene mediante procesos avanzados de gasificación de material carbonoso como son la madera o el carbón (Mostafavi et al., 2016). La gasificación de la madera se puede favorecer mediante la adición de un catalizador de CaO derivado de la cáscara de huevo.

El carbonato de dimetilo (DMC) es un importante agente de metilación y carbonización por su biodegradabilidad, su baja bioacumulación y persistencia y por su baja toxicidad. Por ello, se trata de un compuesto de gran atractivo en la “química verde”. Se puede utilizar para remplazar dimetilsulfato y haluros de metilo en reacciones de metilación. El único estudio enfocado al uso de la cáscara de huevo como catalizador para la síntesis de DMC fue desarrollado por Gao & Xu (2012). En él se estudia esta síntesis química por transesterificación de carbonato de propileno y metanol empleando la cáscara como catalizador.

Este tipo de catálisis empleando residuos de cáscara, también se ha utilizado en la síntesis de distintos compuestos bioactivos como piranos y lactulosa, entre otros.



**Figura 2.** Resumen de las aplicaciones de la cáscara de huevo como catalizador (Laca et al., 2017).

### 2.3. Tratamiento de aguas residuales

En las últimas décadas, se ha ido incrementando cada vez más la preocupación por los problemas medioambientales y, en concreto, con aquellos relacionados con los vertidos de aguas residuales. El vertido de estas aguas sin ser previamente tratadas provoca daños medioambientales, afectando a la vegetación y a los ecosistemas acuáticos, además de suponer riesgos para la salud pública. Por tanto, en la actualidad la legislación vigente obliga a que las aguas residuales sean tratadas adecuadamente antes de ser vertidas al entorno.

La FAO define el agua residual como “*agua que no tiene valor inmediato para el fin para el que se utilizó ni para el propósito para el que se produjo debido a su calidad, cantidad o al momento en que se dispone de ella. No obstante, las aguas residuales de un usuario pueden servir de suministro para otro usuario en otro lugar. Las aguas de refrigeración no se consideran aguas residuales*”.

Los tratamientos consisten en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como objetivo reducir los contaminantes, hasta el valor permitido, y así poder verter los efluentes depurados, disminuyendo los daños para el medio ambiente y para las

personas. Los distintos tratamientos se realizan en las estaciones de tratamiento o de depuración de aguas residuales (EDAR).

Hay varios tipos de aguas residuales. Según el Real Decreto-Ley 11/95 de 28 de diciembre, se pueden clasificar como sigue:

- Aguas residuales urbanas: las aguas residuales domésticas o la mezcla de éstas con aguas residuales industriales o con aguas de escorrentía pluvial.
- Aguas residuales domésticas: las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- Aguas residuales industriales: todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

En el grupo de las aguas residuales industriales, se puede incluir un tipo específico de aguas que son los lixiviados de vertedero. El depósito de los residuos sólidos urbanos (RSU) en los vertederos controlados genera lixiviados como resultado de la degradación de los residuos y de la filtración del agua de lluvia a través de ellos. Este es uno de los grandes problemas que generan los vertederos, de manera que la gestión habitual de los lixiviados consiste en su recogida y almacenamiento en balsas impermeables para posteriormente aplicar un método de tratamiento adecuado (Figura 3). Estos lixiviados contienen gran cantidad de componentes en disolución procedentes de los residuos depositados en el vertedero, por lo que su composición es muy compleja, dificultando su tratamiento (Alonso, 2013).

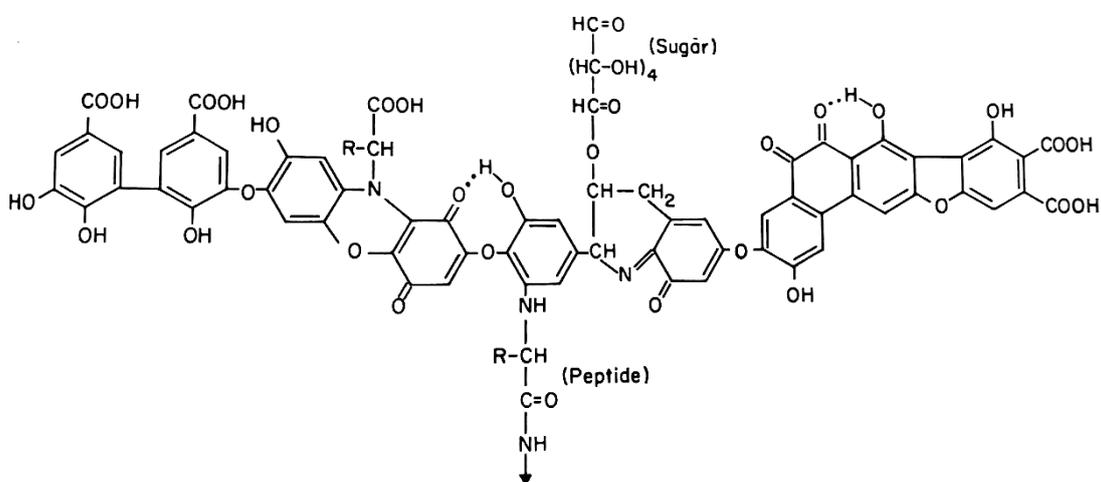


**Figura 3.** Balsa de lixiviados en COGERSA (WEB 5).

## 2.4. Sustancias húmicas

Las sustancias húmicas son una serie de moléculas de alto peso molecular que van de un color marrón a negro y son formadas por reacciones de síntesis secundarias, a partir de procesos bioquímicos de restos orgánicos en descomposición (Stevenson, 1982). Estas reacciones se dan, por ejemplo, en los lixiviados de vertederos. En la bibliografía también se denomina a estas sustancias materia orgánica refractaria, debido a su resistencia a la degradación química y microbiológica. Hay varias teorías sobre la formación bioquímica de las sustancias húmicas, como por ejemplo a partir de lignina. Estas sustancias están compuestas por ácidos húmicos, ácido fúlvicos y huminas, las cuales se diferencian por su distinta solubilidad. La solubilidad está relacionada con la composición química, ramificación estructural, polaridad y masa molecular (Senesi & Loffredo, 1999).

El ácido húmico está formado por macromoléculas (Figura 4) que contienen grupos OH fenólicos libres y unidos, estructura de quinona, nitrógeno y oxígeno formando puentes y grupos COOH situados de diversas maneras en anillos aromáticos. Son insolubles en medio ácidos y son los principales componentes de las sustancias húmicas.



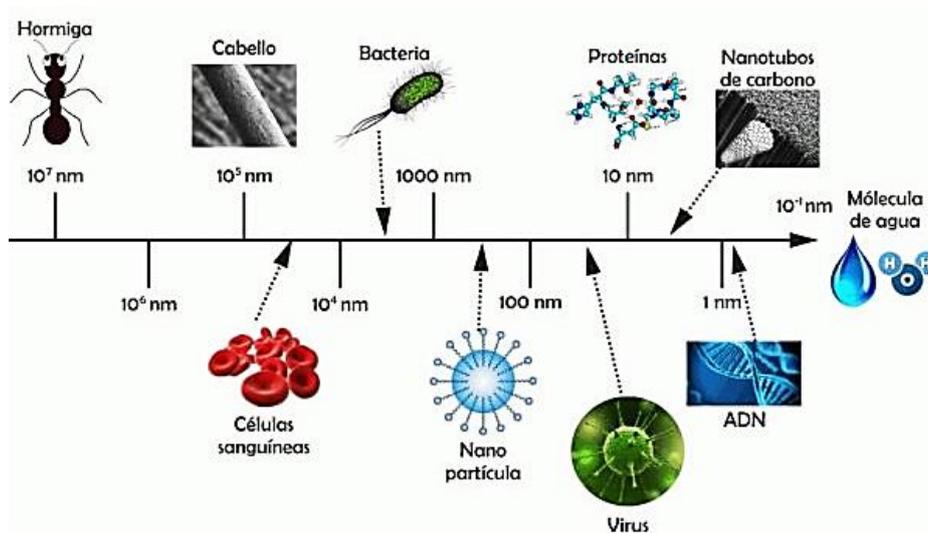
**Figura 4.** Estructura modelo del ácido húmico (Stevenson, 1982).

## 2.5. Nanotecnología

La ciencia de la nanotecnología manipula la materia hasta una escala cercana a la atómica para generar nuevos materiales y estructuras. Por ello, las nanopartículas son partículas en la dimensión de 1-100 nm (Figura 5). Los nanomateriales tienen propiedades diferentes a las que tienen a nivel macroscópico, debido a su mayor área de superficial, a la proporción de volumen y a los efectos cuánticos. Estas nuevas condiciones en el

material pueden modificar las propiedades catalíticas, la reactividad, las características eléctricas y la fuerza mecánica. Por ejemplo, materiales aislantes se convierten en conductores (silicona), algunos sólidos se transforman en líquidos a temperatura ambiente y aumentan su actividad catalítica (oro), sustancias opacas se convierten en transparentes (cobre) y materiales estables pasan a ser combustibles (aluminio) (Chávez-Lizárraga, 2018).

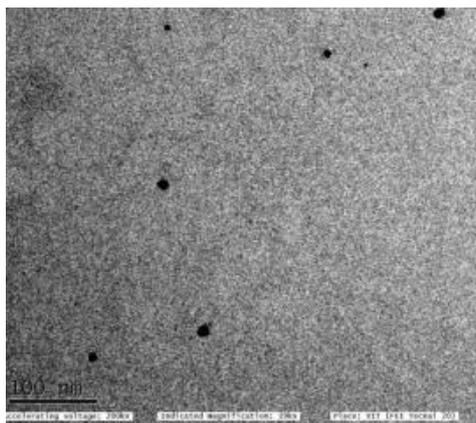
En los últimos años, se ha propuesto la utilización de nanomateriales para el tratamiento de las aguas contaminadas, ya que es una alternativa respetuosa con el medio ambiente, eficiente y rentable, en comparación con los métodos ya existentes (Xu et al., 2012). La nanotecnología es eficaz para tratar aguas residuales, ya que el uso de nanomateriales ayuda a desarrollar procesos de descontaminación más útiles y avanzados en agua.



**Figura 5.** Escala nanométrica (WEB 6).

### 2.5.1. Aplicaciones de nanopartículas cobre

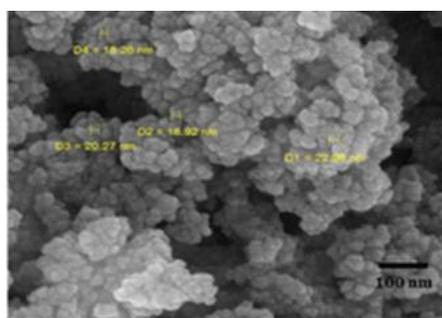
El cobre, tiene la ventaja de ser más abundante que los materiales catalíticos más comunes (platino u oro) y tener un menor coste. Además es relativamente poco tóxico para los mamíferos, aunque si lo es para algunos microorganismos (Aguilar, 2017). El uso nanopartículas de cobre está enfocado al sector farmacéutico, pero su campo de aplicación es muy amplio pudiendo emplearse, por ejemplo, para eliminar tintes orgánicos en aguas contaminadas (Figura 6) (Sengan & Veerappantratar, 2019).



**Figura 6.** Nanopartículas de cobre empleadas como catalizador para eliminar tintes orgánicos de aguas contaminadas, imagen de TEM (Sengan & Veerappantratar, 2019).

### 2.5.2. Aplicaciones nanopartículas de hierro

Las nanopartículas de hierro tienen una gran eficacia por sus propiedades magnéticas, su baja toxicidad y, al tener un área de superficie grande, elevados sitios activos. Se pueden utilizar en campos como la física, medicina, biología y ciencias de los materiales. Además, diversos estudios demuestran su potencial, por ejemplo, en mejorar la imagen de resonancia magnética, separación de células y ADN, liberación de medicamentos guiados magnéticamente, hipertemia y eliminación de metales pesado. Al ser nanopartículas superparamagnéticas, pueden absorber iones metálicos para ser retirados rápidamente de la matriz donde se encuentran, con la ayuda de un campo magnético, y posteriormente ser reusados sin perder sus sitios activos (Gregorio-Jaúregui et al., 2012), pudiendo ser empleadas en el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales (Figura 7) (Nezhadheydari et al., 2019). Las nanopartículas de óxido de hierro también son eficaces en la nanoadsorción y fotocatalisis para la retirada de metales pesados (arsénico, zinc, cadmio, mercurio, plomo) (Lu & Astruc, 2017).



**Figura 7.** Nanopartículas de hierro empleadas en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la acuicultura, imagen de SEM (Nezhadheydari et al., 2019).

## **2.6. Oxidación húmeda catalítica**

La presencia de contaminantes persistentes es una de las características comunes de diversos tipos de aguas residuales industriales. Dichos contaminantes resisten los tratamientos biológicos convencionales, inhibiéndolos incluso en algunos casos. La necesidad de eliminar los contaminantes persistentes ha motivado el desarrollo de procesos oxidativos de degradación, básicamente procesos de oxidación avanzada entre los que se encuentra la oxidación húmeda (WEB 7).

La oxidación húmeda es un tratamiento hidrotérmico para el tratamiento de aguas residuales orgánicas. En algunos casos se puede llevar a cabo una oxidación húmeda con catalizadores para así acelerar la velocidad de degradación de la materia orgánica. Este método puede mineralizar la totalidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Precisa de una fuente de aire u oxígeno como agente oxidante. Al utilizar un catalizador, las condiciones de operación (temperatura y presión) son más suaves que sin catalizador. Normalmente los catalizadores son metales u óxidos metálicos soportados en sistemas homogéneos o heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite la oxidación de materia orgánica en agua a presiones moderadas (15-50 bar) y a temperaturas entre 120-250°C, lo cual depende del tipo de catalizador. En cuanto a valores de demanda química de oxígeno, puede reducirlos entre 75% y 99% respecto a la oxidación húmeda sin catalizador debido a que el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con tiempos de residencia menores a eficacia reducida (Fernández, 2010).

Los procesos de oxidación húmeda catalítica son considerados como tratamientos eficaces para la degradación de un amplio espectro de compuestos refractarios, entre otros los contenidos en los lixiviados de vertedero. Durante el tratamiento, los compuestos orgánicos pueden ser mineralizados o transformados en compuestos oxidados de menor peso molecular, susceptibles de ser eliminados mediante tratamientos biológicos (Alonso, 2013).

## **2.7. Técnicas de caracterización de materiales**

A continuación, se describen los fundamentos básicos de algunas de las técnicas más comunes empleadas en la caracterización de materiales.

### 2.7.1. Análisis elemental

Esta técnica permite determinar de forma cualitativa y cuantitativa el contenido total de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre (C, N, H y S). El análisis elemental consiste en una volatilización por combustión total en atmósfera de oxígeno puro de la muestra. Se libera CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>x</sub>, y tras una reducción, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, se transforman en N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Cuando todos los compuestos están en forma gas son analizados cuantitativamente por un detector de conductividad térmica que muestra una señal proporcional a la concentración de cada compuesto individual presente en la muestra (WEB 8).

### 2.7.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta. Las longitudes de onda están entre 10<sup>-5</sup>Å y 100 Å pero en espectroscopía se limita entre 0.1 Å y 25 Å (Skoog, 1993). La fluorescencia de rayos X se basa en el análisis químico elemental de los elementos situados entre el flúor y el uranio. Es un análisis tanto cualitativo como cuantitativo.

La técnica consiste en el estudio de la fluorescencia emitida posterior a una excitación provocada a la muestra mediante el uso de rayos X. Esta radiación excita los átomos de la muestra y estos emiten su radiación característica. La radiación emitida incide sobre un cristal analizador que la difracta un ángulo dependiendo de su longitud de onda. Este efecto sigue la ley de Bragg (Figura 8):

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

Donde:  $\theta$ = ángulo difractado

$\lambda$ =longitud de onda

$d$ = espacio interatómico

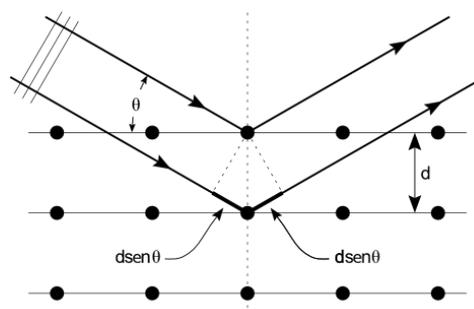


Figura 8. Esquema ley de Bragg (WEB 9).

El detector utilizado se mueve en un determinado rango del ángulo. Mide la intensidad de radiación para un ángulo concreto para una longitud de onda específica, la cual es función lineal de la concentración del elemento que produce tal radiación de fluorescencia en la muestra (WEB 10).

### **2.7.3. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es una técnica cualitativa que permite identificar las fases cristalinas presentes en los materiales. Al igual que en el anterior método de radiación electromagnética, cuando la radiación atraviesa la muestra el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos para producir difusión. Los rayos X son difundidos por un cristal ordenado, en el cual hay interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de este fenómeno es la difracción (Skoog, 1993). La difracción de rayos X sigue también la ley de Bragg (ecuación 1).

Los resultados se muestran en difractogramas que son una representación de la intensidad de la radiación en función del ángulo de incidencia ( $2\theta$ ). Los difractogramas son característicos de cada cristal.

### **2.7.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier es una técnica cualitativa que permite identificar grupos funcionales presentes en las muestras. Se utiliza para obtener información sobre la estructura de sustancias o determinar la pureza de un compuesto conocido. Se basa en el uso de la región infrarroja del espectro electromagnético que se divide en tres regiones: cercana ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ), media ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) y lejana ( $400-10\text{ cm}^{-1}$ ). La región más utilizada es la del infrarrojo medio.

Las moléculas tienen frecuencias a las que rotan y vibran. Los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía (modos normales de vibración). Las frecuencias vibracionales están determinadas por la estructura de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y por el acoplamiento vibracional asociado (Grandez, 2016).

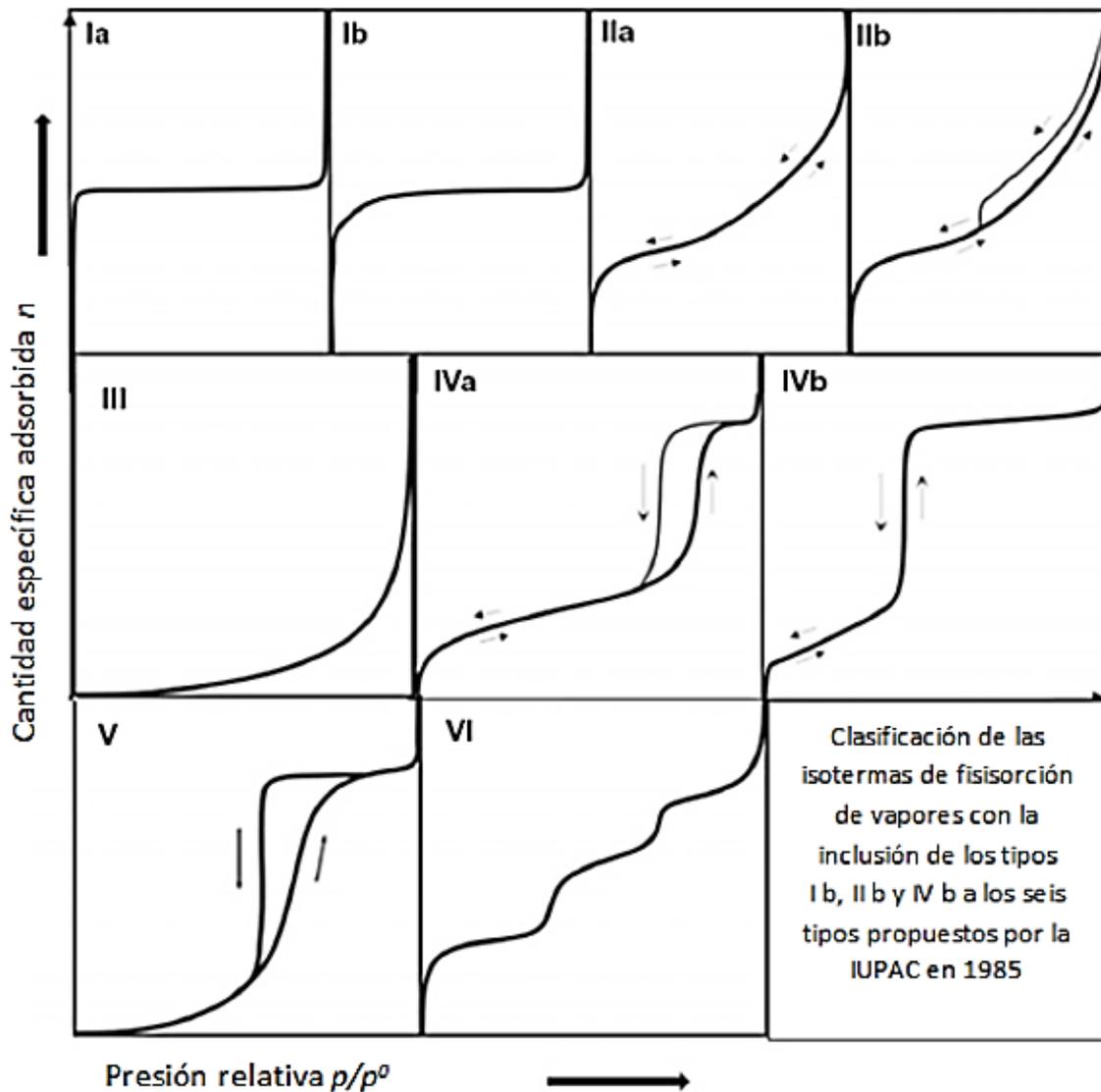
### **2.7.5. Termogravimetría (TGA)**

La termogravimetría es un análisis térmico que estudia la descomposición y estabilidad térmica de una muestra. La técnica se basa en los cambios producidos en la masa en función de la temperatura en una atmósfera controlada. La variación en la masa puede ser debido a una pérdida o ganancia de masa. Proporciona información cuantitativa, pero está limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción. Una de las aplicaciones más importantes son el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes (Skoog, 1993).

### **2.7.6. Adsorción/desorción**

Las técnicas de adsorción/desorción se utilizan para conocer parámetros como el área superficial o la distribución del tamaño de poros en materiales porosos. Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida algunas de las moléculas gaseosas son adsorbidas y otras “rebotan”. Este proceso de adsorción física es reversible. Inicialmente, la superficie está libre de moléculas por lo que hay una rápida adsorción, a medida que se van colocando sobre la superficie, la velocidad de adsorción disminuye dando lugar a un aumento de la desorción. Transcurrido un tiempo se llega a un equilibrio dinámico, donde el número de moléculas adsorbidas es igual al de desorbidas. Llegado a este momento, el sólido se encuentra en equilibrio de adsorción con el gas (Faba, 2013).

Para conocer la cantidad de gas adsorbida se emplean isotermas. La isoterma de adsorción es la representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión relativa ( $p/p_0$ ), donde  $p_0$  es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de análisis. Hay varios tipos de isotermas dependiendo de la naturaleza del adsorbente y el adsorbato. La clasificación más aceptada viene establecida por la IUPAC (Sing, 1985), pero se le han añadido 3 tipos más (Figura 9).



**Figura 9.** Isothermas de adsorción de gases (Rouquerol, 2013).

- Tipo Ia: son propias de procesos de quimisorción, llenado de microporos, o adsorción física en superficies homogéneas. Sigue la ecuación de Langmuir, es cóncava respecto al eje x y a presiones relativas bajas aumenta rápidamente hasta llegar a un valor constante.
- Tipo Ib: en esta incorporación los microporos son anchos, por lo que la concavidad está más marcada pero sigue llegando a un valor constante.
- Tipo IIa: es característica de la adsorción en mono-multicapas en sólidos no porosos o macroporosos, que tienen una superficie heterogénea. Para valores bajos de presión relativas son cóncavas pero convexas para valores mayores. La isoterma de desorción se superpone a la de adsorción, por tanto el proceso adsorción-desorción es completamente reversible.

- Tipo IIb: esta adaptación es representativa de agregados no rígidos (cemento o pigmentos). En este caso la desorción, a valores altos de presión relativa, genera un ciclo de histéresis y aparece un bucle tipo H debido a la condensación interparticular.
- Tipo III: es típica en sólidos macroporosos o no porosos donde la interacción adsorbato/adsorbente tiene un carácter débil. Su estudio es difícil porque no hay una interacción superficial sólido-gas.
- Tipo IVa: es propia de los sólidos mesoporosos y presentan ciclos de histéresis. A presiones relativas medias empieza la condensación capilar en los mesoporos. La extensión y la forma del bucle de histéresis depende del adsorbente y adsorbato.
- Tipo IVb: esta modificación es característica en sólidos mesoporosos ordenados, no presentan bucle, en su lugar tienen un solo escalón en la adsorción y en la desorción.
- Tipo V: está presente en la adsorción de vapor de agua en carbones activados o vidrios, entre otros. La adsorción al principio es débil y está seguida de la condensación capilar. Son poco comunes y su estudio es complicado porque hay poca afinidad entre en adsorbente y adsorbato.
- Tipo VI: este tipo de isoterma no es habitual. Se relaciona con procesos de adsorción multicapa de gases nobles con superficies homogéneas. Las capas comienzan a crearse cuando la anterior está completa. Cada una de ellas se adsorbe en un rango de presiones, donde cada escalón hace referencia al llenado de una capa hasta llegar a un total de 2 o 3 capas. La formación de la siguiente capa esta favorecida por la interior debido a las interacciones laterales de las propias moléculas.

### **2.7.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)**

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica, estructural y composicional de las muestras. Se basa en el bombardeo de la superficie del material con un haz de electrones y la interacción superficie-electrón da lugar a señales que dan la información deseada en forma de fotografías. El microscopio electrónico de barrido tiene acoplado un equipo de microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX). Los átomos, después de haber sido bombardeados, vuelven al estado de equilibrio emitiendo

fotones de rayos X. La energía de los fotones está relacionada con el peso atómico del elemento emisor. La diferencia de energía entre orbitales aumenta a la vez que lo hace el peso atómico por el aumento del número de protones. Con un detector adecuado se puede determinar el elemento que lo produce (energía de cada fotón) y la cantidad relativa de cada elemento (número de fotones emitido por cada energía) (WEB 11).

### **2.7.8. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)**

La microscopía de transmisión electrónica permite determinar la morfología, ordenación y las dimensiones de los materiales. En este caso, se irradia una muestra delgada, previamente tratada, con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. El haz de electrones divergente pasa por unas lentes condensadoras convirtiéndose en un haz convergente. Esto permite una radiación intensa del objeto e imágenes planas (2D). El microscopio da la posibilidad de identificar partículas con un tamaño mayor a 10 Å.



### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1. Reactivos**

##### **3.1.1. Preparación de las nanopartículas**

Los reactivos empleados para la obtención de las nanopartículas de cobre y hierro fueron  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Ambos reactivos tienen una pureza mayor al 98% y fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

##### **3.1.2. Ensayos de oxidación húmeda**

El agua sintética empleada en los ensayos de oxidación húmeda se preparó con ácido húmico comercial de grado técnico (95%) suministrado por Sigma-Aldrich.

##### **3.1.3. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Se emplea una solución ácida que actúa como catalizador (reactivo A) y una solución digestora de dicromato que actúa como oxidante (reactivo B).

- Reactivo A: disolución de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) a una concentración de 6.6 g/L. Se prepara diluyendo la disolución comercial de 60 g/L con ácido sulfúrico al 96%.
- Reactivo B: disolución de dicromato potásico. Para preparar esta disolución se necesita  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0.25 N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 95%,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (60 g/L) y  $\text{HgSO}_4$  (200 g/L).

Todos los reactivos fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

#### **3.2. Técnicas de caracterización**

El análisis elemental (carbono, azufre, nitrógeno e hidrógeno) se realizó con el analizador Perkin Elmer 2400.

Para analizar la composición química de los catalizadores se utilizó el espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) Philips PW2404. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se determinaron empleando un difractómetro, PANalytical X'Pert Pro (Figura 10), usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador secundario de grafito. Los datos son registrados para valores de  $2\theta$  desde  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  a una velocidad de 1 segundo por paso.



**Figura 10.** Equipo para análisis XRD (PANalyticalX'Pert Pro) (WEB 12).

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier de los catalizadores se realizó en modo de reflectancia total atenuada (ATR), usando el espectrofotómetro Varian 620-IR en el rango de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Las medidas de termogravimetría fueron llevadas a cabo en un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Estos experimentos se realizaron desde temperatura ambiente hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ , calentando con una rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La cantidad de muestra introducida fue  $20\text{ mg}$  y los gases portadores empleados fueron nitrógeno  $99.999\%$  (v/v) y oxígeno  $99.999\%$  (v/v).

El equipo ASAP 2020 Micromeritics (Figura 11) se utilizó para realizar el análisis de adsorción-desorción con nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  con el objetivo de determinar el área superficial, así como el tamaño de poro de los catalizadores. Antes de realizar la medida, fue necesario desgasificar la muestra a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas. La mesoporosidad fue evaluada empleando el modelo BJH.



**Figura 11.** Equipo para análisis adsorción/desorción ASAP 2020 Micromeritics.

La microestructura de los catalizadores y el análisis de energía de dispersión de rayos X (EDX) fue determinada usando el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JMS-6610LV (Figura 12) con una aceleración de voltaje entre 0.3 y 30 kV. Previamente al análisis del SEM, las muestras fueron recubiertas por pulverización con una fina capa de oro (Sputtering Balzers SCD 004).



**Figura 12.** Microscopio electrónico de barrido (JEOL JMS-6610LV).

Las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) fueron obtenidas utilizando el microscopio MET JEOL-2000 EX-II (Figura 13) con un voltaje de operación de 160 kV. Antes del análisis, las muestras fueron dispersadas en etanol, sonicadas durante dos minutos y depositadas sobre unas rejillas de cobre.



**Figura 13.** Microscopio de transmisión electrónica (JEOL-2000 EX-II).

### 3.3. Preparación del material de partida (cáscara de huevo)

Primeramente, se lavan con agua destilada las cáscaras y se eliminan las membranas testáceas de manera manual. A continuación, se trocean y se introducen en una estufa a 105°C durante 8 horas para su secado. Una vez transcurrido este tiempo, las cáscaras se trituran en un mortero hasta conseguir trozos de pequeño tamaño (<2 mm). Finalmente, se calcinan durante 12 horas a 700°C (Figura 14a), se tamiza con un tamiz con un tamaño de luz de malla de 355 µm y se introduce nuevamente en estufa (Figura 14b) a 105°C durante 8 horas a fin de eliminar la posible humedad que el material haya adquirido durante esta fase del proceso de preparación. El material obtenido se muestra en la Figura 15.



**Figura 14.** Mufla Heraeus (a) y estufa P Selecta (b).



**Figura 15.** Cáscara de huevo calcinada (material de partida para la síntesis de las nanopartículas).

### 3.4. Síntesis de las nanopartículas de cobre

En un matraz esférico de 250 mL, con un imán en su interior, se añaden 10 g de cáscara calcinada y la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Para el catalizador Cu 5% se añade 1.92 g de sal y para el de Cu 15% 5.76 g, en ambos casos, disueltos en 30 mL de agua destilada. Cuando la sal en disolución entra en contacto con la cáscara se produce una reacción

exotérmica. Por ello, primero es conveniente mezclar la cáscara con 30 mL de agua destilada para que el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se transforme en hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$ . De esta forma se elimina el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) generado, evitando la oxidación de las partículas.

Se deja agitando a  $70^\circ\text{C}$ , en un baño de aceite de silicona, hasta sequedad (Figura 16). Una vez que el agua ha sido evaporada, se introduce en la estufa durante 24 horas a  $105^\circ\text{C}$  (Figura 14b) y finalmente se calcina nuevamente a  $300^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Las partículas obtenidas se muestran en la Figura 17.



**Figura 16.** Montaje para la impregnación de los metales.

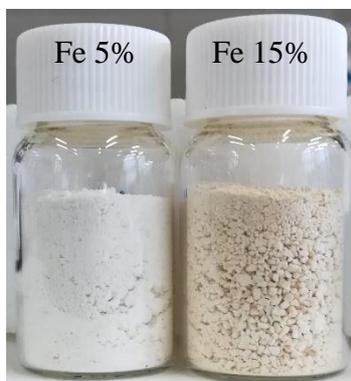


**Figura 17.** Catalizadores Cu 5% y 15% sin calcinar.

### 3.5. Síntesis de las nanopartículas de hierro

El procedimiento seguido para la elaboración de las nanopartículas de hierro es similar al descrito anteriormente para las nanopartículas de cobre. En este caso, en un matraz esférico de 250 mL, con un imán en su interior, se añaden 10 g de cáscara calcinada y la disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Para el catalizador Fe 5% se añade 3.69 g de sal y para el de Fe 15% 11.07 g en 30 mL de agua destilada.

Al igual que en el procedimiento anterior, se deja agitando a  $70^\circ\text{C}$ , en un baño de aceite de silicona (Figura 16), hasta sequedad y se introduce en la estufa durante 24 horas a  $105^\circ\text{C}$  (Figura 14b). Finalmente se calcina a  $300^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Las partículas obtenidas se muestran en la Figura 18.



**Figura 18.** Catalizadores de Fe 5% y 15% sin calcinar.

### 3.6. Preparación del agua sintética

Para realizar los ensayos de oxidación húmeda se preparó una disolución de 400 ppm de ácido húmico. Previa adición del ácido es necesario añadir NaOH para alcalinizar el agua debido a que el ácido húmico necesita que el medio tenga un pH básico para su total disolución. Una vez disuelto el ácido húmico se ajusta el pH a 7.5 empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M.

### 3.7. Ensayos de oxidación húmeda

Se utilizó un reactor semicontinuo (Parr T316SS) (Figura 19) para la realización de la oxidación húmeda de ácido húmico tanto en presencia como en ausencia de catalizador. A pesar de tener una capacidad de 1 L, por seguridad, se introducen 0.7 L del agua sintética que contiene ácido húmico. En el interior del reactor hay un agitador turbina que mantiene la mezcla continuamente agitada durante las 6 horas. Tiene una válvula de alivio y un disco de ruptura como sistemas de seguridad por si la presión sobrepasa los 120 bar. También presenta un regulador de flujo, para controlar el caudal de oxígeno, un sistema

de refrigeración, un condensador, situado a la salida de la muestra, un controlador para la velocidad de agitación y para la presión, dos termopares, uno para controlar la temperatura del reactor y el otro la del humidificador, y finalmente un manómetro para conocer la presión dentro del reactor. El reactor tiene en su exterior una manta calefactora para calentarlo hasta la temperatura deseada.



**Figura 19.** Reactor Parr T316SS.

Finalmente, se establecen los parámetros de temperatura, agitación, presión y caudal, a los que se va a desarrollar el experimento, en el panel de control. Las condiciones de operación empleadas en todos los ensayos se indican en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de operación en los ensayos de oxidación Húmeda

Temperatura reactor	150°C
Temperatura vaporizador	150°C
Agitación	400 rpm
Presión	40 bar
Caudal	1800 mL/min

Los análisis que se describen a continuación se realizan a todas las muestras obtenidas en los ensayos de oxidación húmeda. Previo análisis, es necesario centrifugar y filtrar las muestras con un filtro de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$ .

### 3.8. Métodos analíticos

#### 3.8.1. pH

Antes de medir el pH de las muestras es necesario calibrar el pH-metro (Figura 20). Para ello se utilizan disoluciones tampón de pH 4.00, 7.00 y 10.00.



**Figura 20.** pH-metro Basic 20 (Crison Instruments).

El electrodo, previamente lavado con agua destilada y secado, se introduce en la muestra y se mide por estabilidad.

#### 3.8.2. Color

La determinación de color se realizó mediante el uso de un espectrofotómetro SPEKOL 1500 de Analytik Jena (Figura 21) seleccionando las longitudes de ondas 254, 436, 525 y 620 nm.



**Figura 21.** Espectrofotómetro SPEKOL 1500 (Analytik Jena).

Antes de introducir las muestras, se emplea agua destilada como blanco. Se agita la muestra para su homogenización y se añade a la cubeta de cuarzo.

Una vez realizadas las medidas se halla el índice de color con la siguiente fórmula (Urrea et al., 2017):

$$\text{Índice de color} = \frac{(Abs_{436})^2 + (Abs_{525})^2 + (Abs_{620})^2}{Abs_{436} + Abs_{525} + Abs_{620}} \quad (2)$$

Donde *Abs* son los valores de absorbancia obtenidos para las diferentes longitudes de onda analizadas.

### 3.8.3. DQO

En tubos de vidrio se introduce, en el orden que se indica a continuación:

- 3 mL de muestra
- 2 mL reactivo B (solución digestora de dicromato)
- 4 mL reactivo A (solución ácida)

Los tubos se tapan y se agitan para mezclar bien los reactivos con la muestra y se introducen en el digestor (Figura 22a) a 150°C durante 2 horas. Los tubos se dejan enfriar durante 30 min y finalmente se mide la absorbancia con un espectrofotómetro (Figura 22b) a una longitud de onda de 600 nm.



**Figura 22.** Digestor COD Reactor Hach (a) y Espectrofotómetro Hach DR/2400 (ib)

### 3.8.4. DBO<sub>5</sub> (Demanda Biológica de Oxígeno)

La DBO se determinó empleando el método de Warburg. Se determina midiendo directamente la variación de presión en un volumen constante. El procedimiento es el siguiente:

- Ajustar el pH de las muestras entre 6.5 y 7.5 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5 M.
- Medir 94 mL con probeta. Añadir el agitador magnético en la botella y la muestra.

- Añadir 3 gotas de inhibidor de nitrificación.
- Al haber sometido la muestra a oxidación es necesario inocularla. Para ello, se añade 1 mL de sobrenadante biológico de una depuradora.
- El blanco se prepara con 94 mL de agua de dilución, 3 gotas de inhibidor de nitrificación y 1 mL de inóculo. Esta medida de DBO hay que restarla a las medidas de DBO de las muestras, para ver la DBO que aporta el inóculo.
- Se añaden 3 gotas de una disolución KOH al 45% en el carcaj seco para captar el CO<sub>2</sub>. Debe evitarse que entre en contacto con la muestra.
- Se coloca el cabezal (sensor), se aprieta ligeramente y se coloca en el incubador (20°C) durante 30 min para que la muestra estabilice a esa temperatura.
- Transcurrido el tiempo, se aprieta el cabezal para que el sistema quede bien cerrado y se coloca en la base de agitación (Figura 23).



**Figura 23.** Equipo Lovibond Oxidirect para la determinación de la DBO<sub>5</sub>.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se va a llevar a cabo la caracterización de los materiales y, posteriormente, se analizarán los resultados obtenidos de la oxidación húmeda de aguas sintéticas con ácido húmico.

### 4.1. Caracterización de los materiales

#### 4.1.1. Análisis elemental

El análisis elemental muestra la cantidad de nitrógeno, carbono, hidrógeno y, en menor medida, azufre de los materiales. Los datos obtenidos se indican en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Análisis elemental de los catalizadores sintetizados.

	%N	%C	%S	%H
Cáscara calcinada	0.42	1.12	0.25	1.63
Cu 5%	1.66	2.69	0.22	1.63
Cu 5% calcinado	1.66	1.28	0.25	1.46
Cu 15%	3.66	1.13	0.29	2.08
Cu 15% calcinado	4.61	2.48	0.27	1.65
Fe 5%	3.09	1.24	0.27	2.42
Fe 5% calcinado	2.90	2.79	0.27	1.65
Fe 15%	6.31	1.09	0.28	2.45
Fe 15% calcinado	6.99	2.23	0.26	1.21

A la vista de los resultados obtenidos, cabe indicar que todos los catalizadores preparados presentan un contenido en nitrógeno apreciable, entre el 1.7 y el 7%, aproximadamente. Ello es debido al empleo de nitrato de hierro y de cobre como precursores para la síntesis.

#### 4.1.2. EDX

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X nos permite determinar, de manera semicuantitativa, la composición a nivel elemental de los materiales obtenidos.

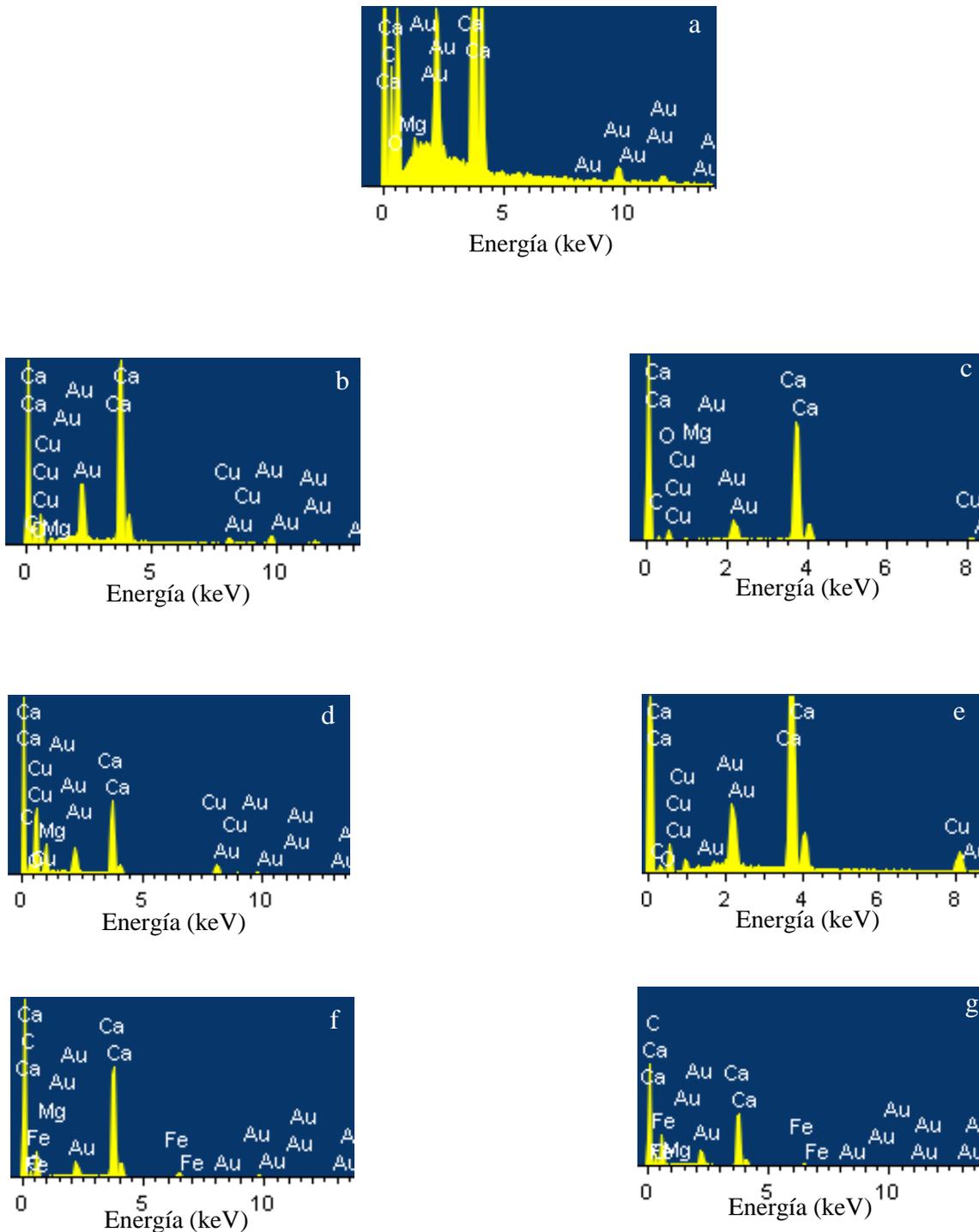
Para realizar esta caracterización se realizó un mapeo completo de la superficie del material y se hizo la media de los distintos valores.

**Tabla 3.** Composición elemental de los catalizadores sintetizados mediante EDX.

	Porcentaje en peso					
	Carbono	Oxígeno	Magnesio	Calcio	Cobre	Hierro
Cáscara calcinada	10.82	56.95	0.35	31.89	-	-
Cu 5%	18.19	40.49	0.12	36.06	5.14	-
Cu 5% calcinado	8.66	38.98	0.23	47.86	4.27	-
Cu 15%	12.06	61.38	0.34	15.82	10.41	-
Cu 15% calcinado	8.43	35.86	0.00	41.82	13.89	-
Fe 5%	9.12	53.37	0.28	33.91	-	3.32
Fe 5% calcinado	19.63	59.70	0.43	18.19	-	2.06
Fe 15%	2.37	23.82	0.09	53.14	-	15.83
Fe 15% calcinado	18.36	65.92	0.00	12.46	-	3.26

En la Tabla 3, se puede observar que los porcentajes en peso no coinciden exactamente con los teóricos pero se aproximan bastante a ellos, a excepción del Fe15% calcinado. Ello puede ser debido a que el análisis EDX no se realiza a toda la muestra, sino que se seleccionan distintas partes de ella, por tanto, puede ser que en otras zonas no analizadas se encuentre la mayor parte del hierro y no haya quedado homogéneo en toda la superficie. Por ello, a fin de conocer la composición elemental de los materiales de manera exacta (a nivel cuantitativo) se emplea la técnica XRF.

En las Figuras 24 y 25, se muestran los distintos espectros donde se pueden observar la magnitud de las distintas líneas. La presencia de oro es debida al tratamiento previo de la muestra para que se vuelva conductora y así sea posible su análisis.



**Figura 24.** Espectro EDX de la cáscara calcinada (a) y los catalizadores: Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e), Fe 5% (f), Fe 5% calcinado (g).



**Figura 25.** Espectro EDX de los catalizadores Fe 15% (a) y Fe 15% calcinado (b).

#### 4.1.3. XRF

La fluorescencia de rayos X nos permite conocer, de forma cuantitativa, la composición elemental de los distintos catalizadores preparados (Tabla 4).

**Tabla 4.** Composición química de la cáscara y catalizadores de hierro medida mediante XRF.

Elemento (%)	Cáscara	Fe 5%	Fe 5% calcinado	Fe 15%	Fe 15% calcinado
Si	0.01	0.00	0.13	0.00	0.00
Fe	0.00	5.76	5.42	15.32	14.96
Mg	0.92	0.83	0.85	0.68	0.68
Ca	98.48	92.81	92.93	83.41	83.81
Na	0.25	0.28	0.33	0.30	0.25
K	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06
Ti	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
P	0.29	0.26	0.27	0.24	0.23

Este análisis ha permitido comprobar que el catalizador de Fe 5%, tanto calcinado como sin calcinar, tiene alrededor de un 5% de hierro. Además, los catalizadores de Fe 15% también tienen aproximadamente un 15% de hierro. Por tanto, estos catalizadores han sido adecuadamente sintetizados, ya que tienen la cantidad de hierro impregnada coincide con la deseada. .

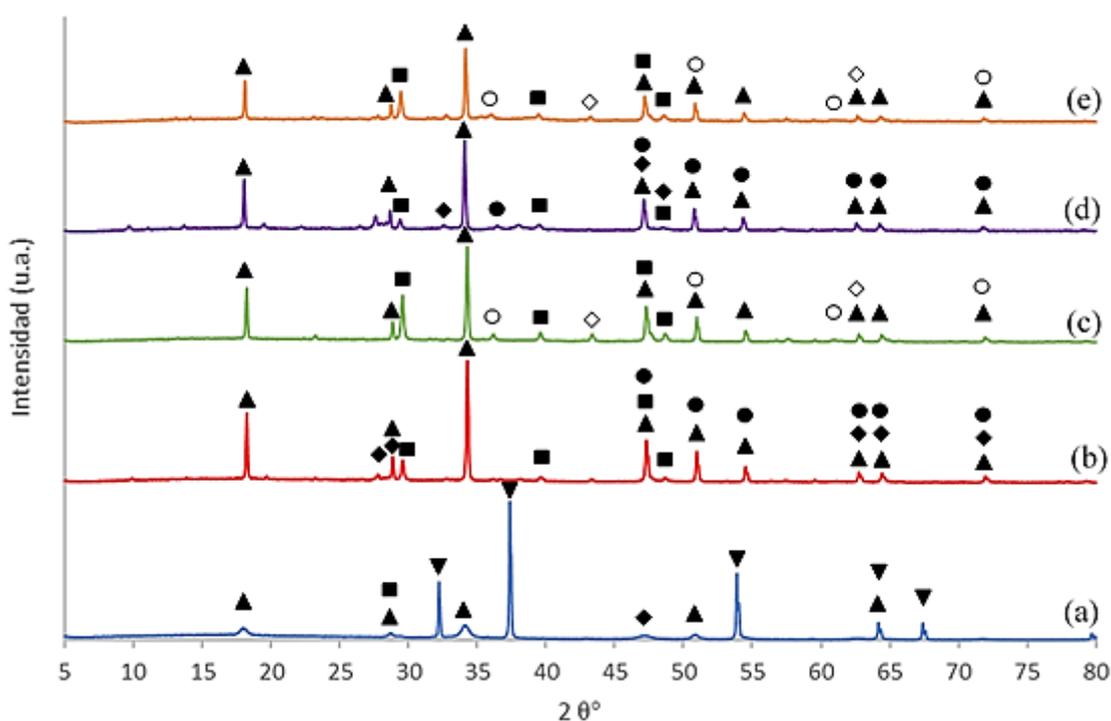
Los catalizadores Cu 5% y Cu 15% calcinados y sin calcinar no se pudieron analizar debido a problemas técnicos con la muestra. En consecuencia, dado que el porcentaje en peso de Cu medido por EDX, resultó estar en torno al 4.7% (valor medio) en el catalizador

de Cu 5%, tanto calcinado como sin calcinar, y en torno al 12% (valor medio) en el catalizador de Cu 15%, tanto calcinado como sin calcinar, se considera que los catalizadores de cobre también han sido adecuadamente preparados.

#### 4.1.4. XRD

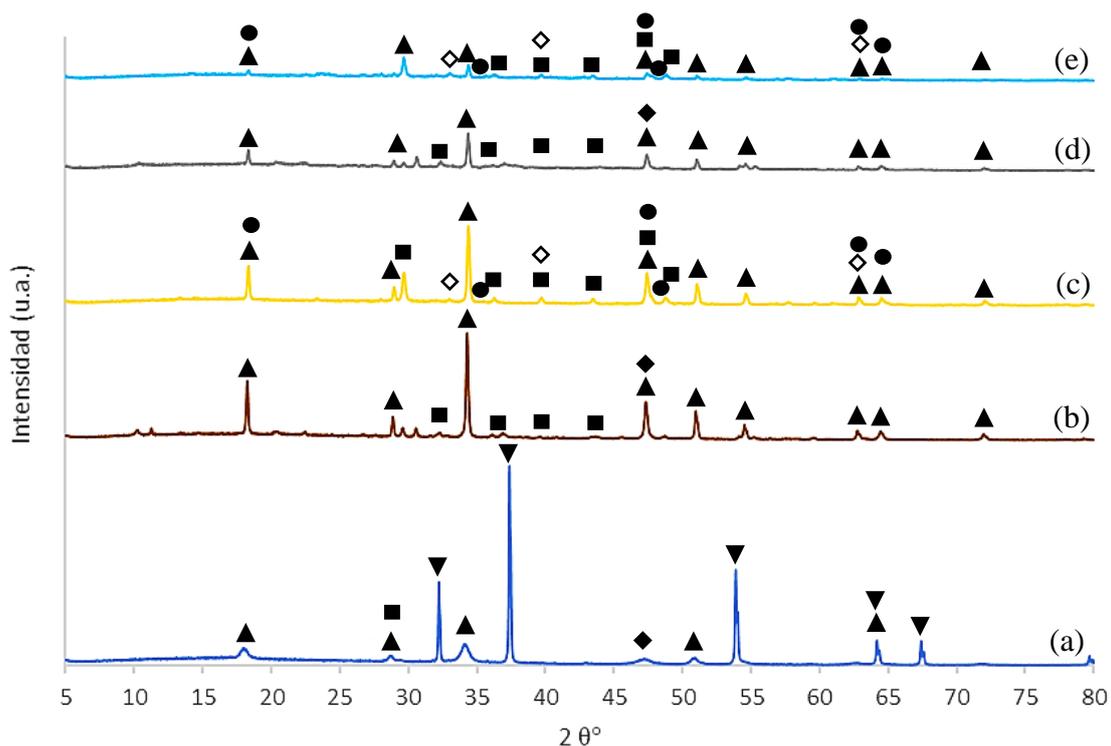
La difracción de rayos X es una técnica de tipo cualitativo que permite la identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra. Los datos obtenidos son procesados por el software Malvern Panalytical's HighScore, el cual permite asignar las posibles fases en función de la distribución de intensidades y las posiciones en el difractograma.

La cáscara calcinada (Figura 26a y 27a) nos muestra la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CaCO}_3$ . Cabe indicar que el compuesto  $\text{CaO}$  solo se encuentra presente en la cáscara calcinada y presenta picos de difracción en  $32.2^\circ$ ,  $37.4^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $64.2^\circ$  y  $67.4^\circ$ . Además, se observan picos en  $18.3^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $47.3^\circ$ ,  $51.0^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $64.4^\circ$  y  $72.0^\circ$ , que son característicos del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Asimismo, los picos obtenidos en  $29.4^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $47.3^\circ$  y  $48.7^\circ$ , se atribuyen al  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 26.** Difractogramas XRD de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e). Símbolos:  $\text{Ca(OH)}_2$  (▲),  $\text{CaCO}_3$  (■),  $\text{CaO}$  (▼),  $\text{MgCO}_3$  (◆),  $\text{MgO}$  (◇),  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (●) y  $\text{CuO}$  (○).

En la Figura 26, se muestran los difractogramas para los catalizadores de cobre. En los catalizadores no calcinados (Figura 26b y d) encontramos los picos característicos de la sal de cobre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , los cuales se encuentran en  $36.5^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,  $51.0^\circ$ ,  $53.2^\circ$ ,  $62.6^\circ$  y  $64.3^\circ$ . En los calcinados (Figura 26c y e) ya no aparece la sal debido a su transformación en  $\text{CuO}$ , cuyo pico característico se sitúa en  $35.5^\circ$ . Además, el óxido de cobre presenta otros picos en  $50.8^\circ$ ,  $60.8^\circ$  y  $72.0^\circ$ .



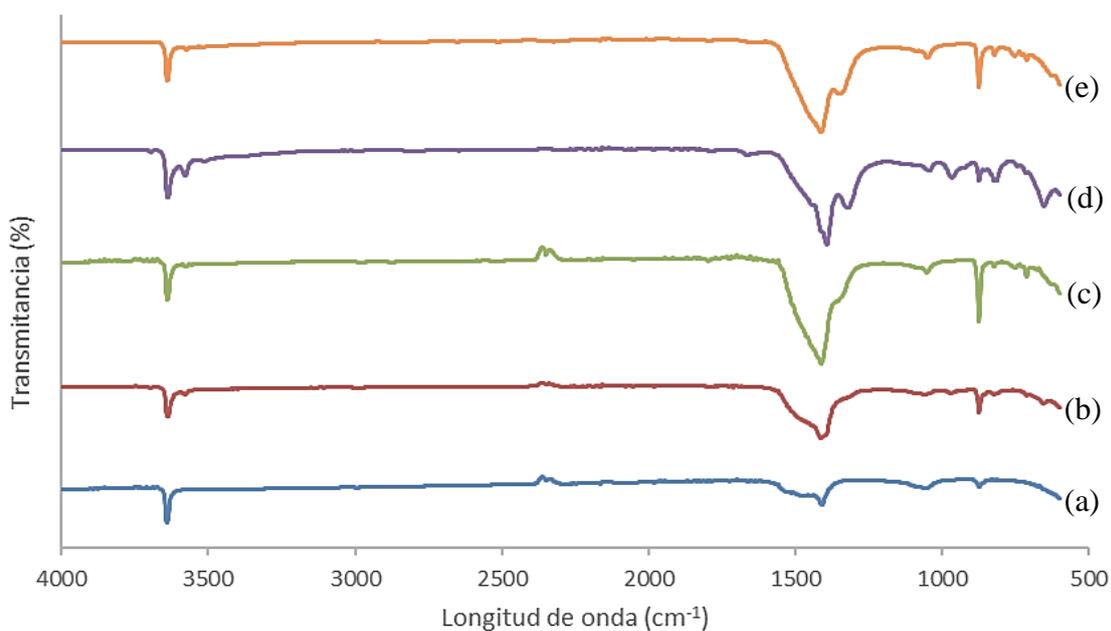
**Figura 27.** Difractogramas XRD de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d), Fe 15% calcinado (e). Símbolos:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (▲),  $\text{CaCO}_3$  (■),  $\text{CaO}$  (▼),  $\text{MgCO}_3$  (◆),  $\text{MgO}$  (◇) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (●).

El difractograma de los catalizadores de hierro se muestra en la Figura 27. En el caso de los catalizadores sin calcinar (Figura 27b y d) no aparecen por separado los picos debidos a la sal,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a causa de su solapamiento con los picos del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En cambio, en los catalizadores calcinados (Figura 27c y e) se puede observar la presencia de los picos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esto nos indica que la sal se ha transformado a óxido debido a la calcinación. El pico característico de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se encuentra en  $35.6^\circ$ . Asimismo, presenta otra serie de picos en  $18.3^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $47.4^\circ$ ,  $48.8^\circ$  y  $64.5^\circ$  que se atribuyen también al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

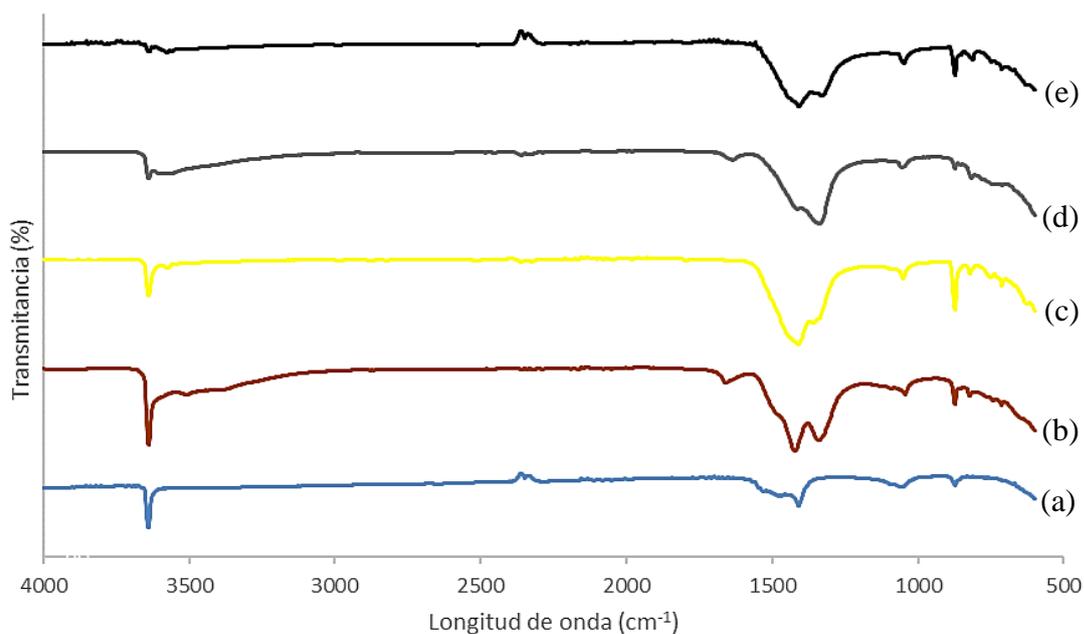
Como se puede ver en los difractogramas (Figura 26 y 27) hay presencia de magnesio. Este elemento está en pequeñas cantidades en forma de  $MgCO_3$  en los catalizadores sin calcinar y como  $MgO$  en los catalizadores calcinados.

#### 4.1.5. FTIR

La espectroscopía de absorción infrarrojo por transformada de Fourier permite conocer la estructura básica de los compuestos presentes en una muestra en función de cómo absorben sus enlaces la energía infrarroja a frecuencias determinadas.



**Figura 28.** Espectro infrarrojo (FTIR) de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d) y Cu 15% calcinado (e).



**Figura 29.** Espectro infrarrojo (FTIR) de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d) y Fe 15% calcinado (e).

La región del espectro a  $3639\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la vibración de tensión del enlace OH asociado al  $\text{Ca(OH)}_2$  (Rodas et al., 2018, Gergely et al., 2010). Este pico puede observar claramente en todos los materiales, a excepción del catalizador de Fe 15% calcinado en el presenta muy poca intensidad (Figura 29e).

La banda a  $2360\text{ cm}^{-1}$  es debida al dióxido de carbono presente en el ambiente. A pesar de realizar un análisis en blanco para eliminar el fondo, en ocasiones se observa levemente.

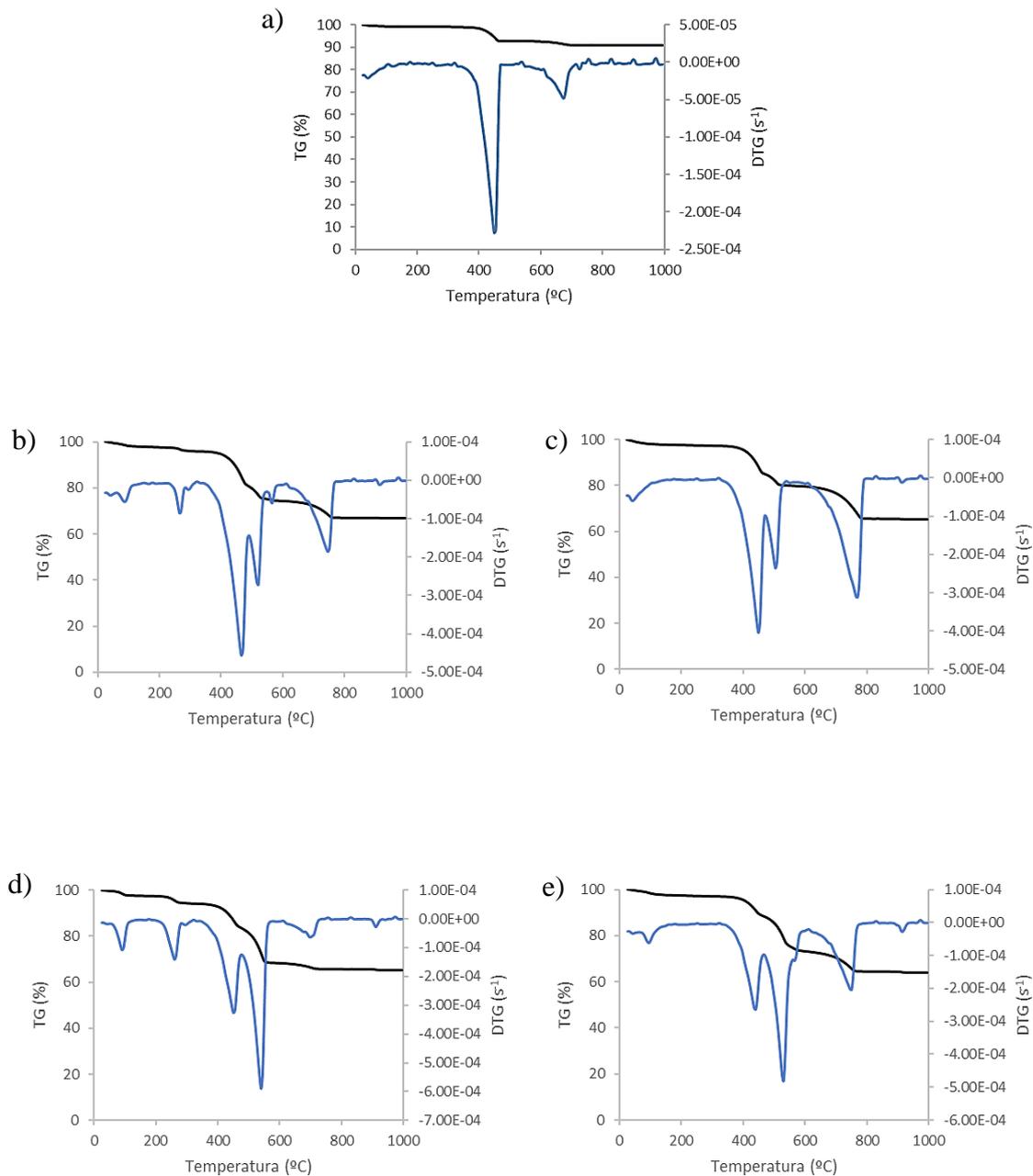
Las bandas obtenidas en  $1400$ ,  $873$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse al grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  presente en el  $\text{CaCO}_3$ . En  $1050\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda que corresponde con el enlace C-O (Rodas et al., 2018). La banda situada en  $1340\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los nitratos (Hodjati et al., 1998).

Los enlaces de los óxidos son difíciles de apreciar, ya que se encuentran en la región inferior a  $600\text{ cm}^{-1}$  y el equipo utilizado no mide en dicha región. El enlace CaO aparece a  $500\text{ cm}^{-1}$  (Galván-Ruiz y Rodríguez-García, 2008). Los modos de vibración característicos del CuO se encuentran en  $597$  y  $473\text{ cm}^{-1}$  (Román et al., 2017), mientras que los del enlace FeO salen a  $581$  y  $397\text{ cm}^{-1}$  (Gao et al., 2009).

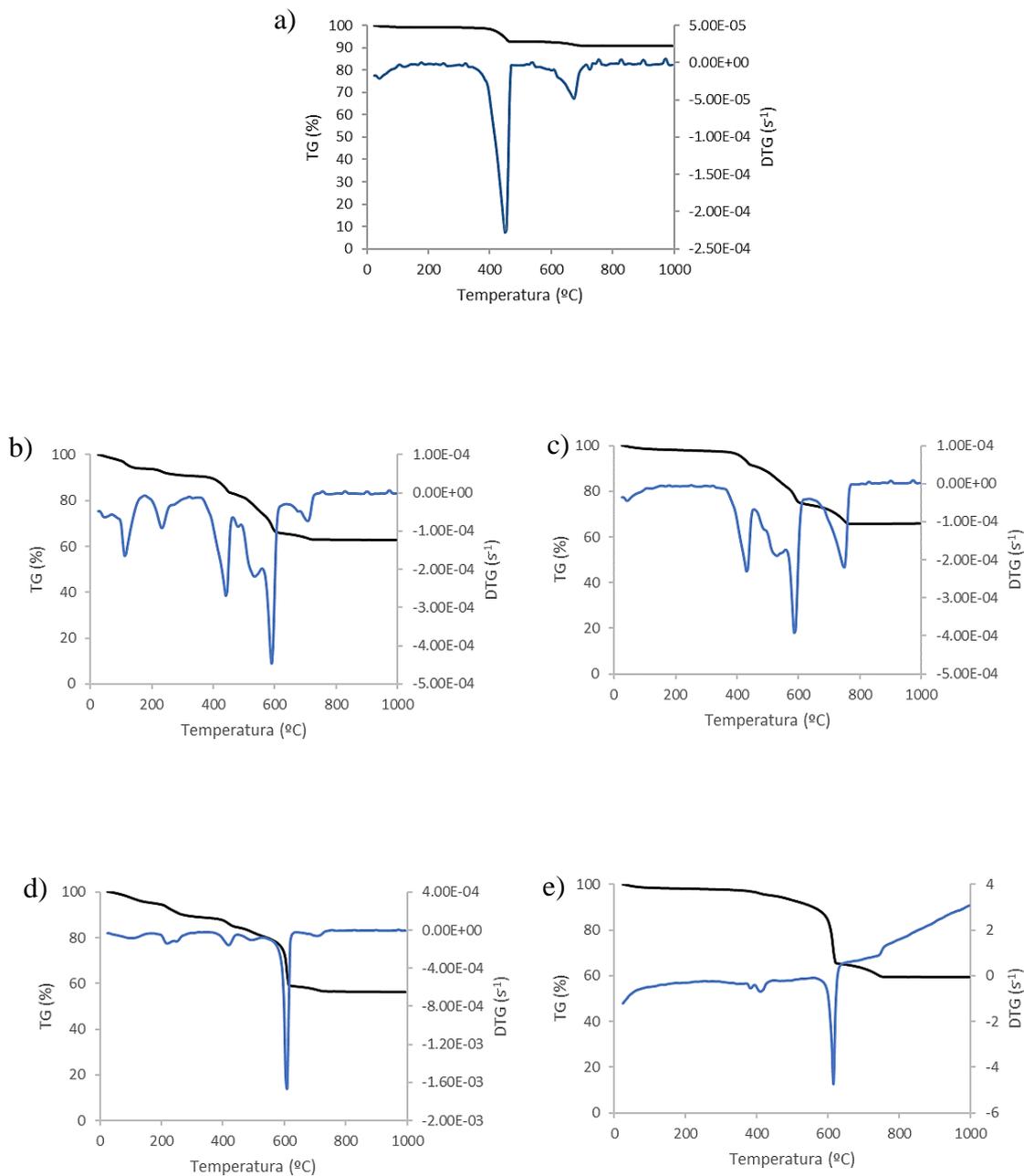
Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos mediante XRD.

#### 4.1.6. TGA

La estabilidad térmica de la cáscara calcinada y los catalizadores fue determinada a partir de un análisis termogravimétrico. En las gráficas que se muestran en la Figura 30 se representa el porcentaje de masa perdida (TG) y la derivada de la pérdida de masa (DTG) desde temperatura ambiente hasta 1000°C.



**Figura 30.** TGA (—) y curvas DTG (—) de la cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e).



**Figura 31.** TGA (—) y curvas DTG (—) de la cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d) y Fe 15% calcinado (e).

A la vista de los datos obtenidos, se observa una disminución en la masa (entre un 1% y un 4%) alrededor de los 100°C, la cual es debida a la pérdida de agua. Por otro lado, tal y como se ha comentado anteriormente, los compuestos mayoritarios de la cáscara calcinada son el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$ , así se observan pérdidas de masa alrededor de 450°C y 700°C, respectivamente, resultantes de la transformación de ambos compuestos a  $\text{CaO}$ . En el caso del hidróxido de calcio dicha transformación implicaría la liberación de agua

y en el caso de los carbonatos la liberación de  $\text{CO}_2$  (Coldrey & Purton, 1968). Estas descomposiciones tienen lugar en todos los catalizadores.

En los catalizadores de cobre (Figura 30 b, c, d y e), a parte de las transformaciones ya comentadas, se produce la descomposición de la sal de cobre, en los no calcinados, y la de los nitratos que aún quedan en el catalizador tras la calcinación. La transformación de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figura 31b y d) se produce en los catalizadores no calcinados, Cu 5% y Cu 15%, a  $260^\circ\text{C}$  (Keely & Maynor, 1963). En los catalizadores calcinados, ya no se encuentra la sal, debido a su transformación a  $\text{CuO}$  en la calcinación, pero sí quedan nitratos. Éstos se descomponen a  $530^\circ\text{C}$ , tanto en los catalizadores calcinados como en los no calcinados, dando lugar a la liberación de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NO}$  (Hodjati, 1998).

En cuanto a los catalizadores de hierro (Figura 31b, c, d y e), se producen las mismas transformaciones que en los de cobre, lo único que cambian son las temperaturas a las que se producen dichas transformaciones. Así, la sal de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) se descompone a  $230^\circ\text{C}$  (Keely & Maynor, 1963) y los nitratos alrededor de  $600^\circ\text{C}$ .

La pérdida de masa total en la cáscara calcinada es, aproximadamente, del 10% del material y en los catalizadores del 30%. Cabe destacar que a la temperatura a la que se realiza la oxidación húmeda del ácido húmico,  $150^\circ\text{C}$ , no hay cambios significativos en el material, lo cual indica que es estable a la temperatura de trabajo.

#### **4.1.7. Adsorción/desorción**

Las isotermas de adsorción-desorción con  $\text{N}_2$  de la cáscara calcinada y de los catalizadores preparados se muestran en las Figuras 32 y 33. La forma de las isotermas indica que pueden clasificarse como de tipo IIa de acuerdo con la Unión internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC). Este tipo de isoterma es característica de sólidos macroporosos. Los parámetros texturales de la cáscara calcinada y de los catalizadores se muestran en la Tabla 5. Las áreas superficiales se determinaron a partir del método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Los valores del diámetro medio de poro son, en general, superiores a 50 nm, lo que indica que se trata materiales fundamentalmente macroporosos, lo que está en concordancia con el tipo de isoterma obtenido.

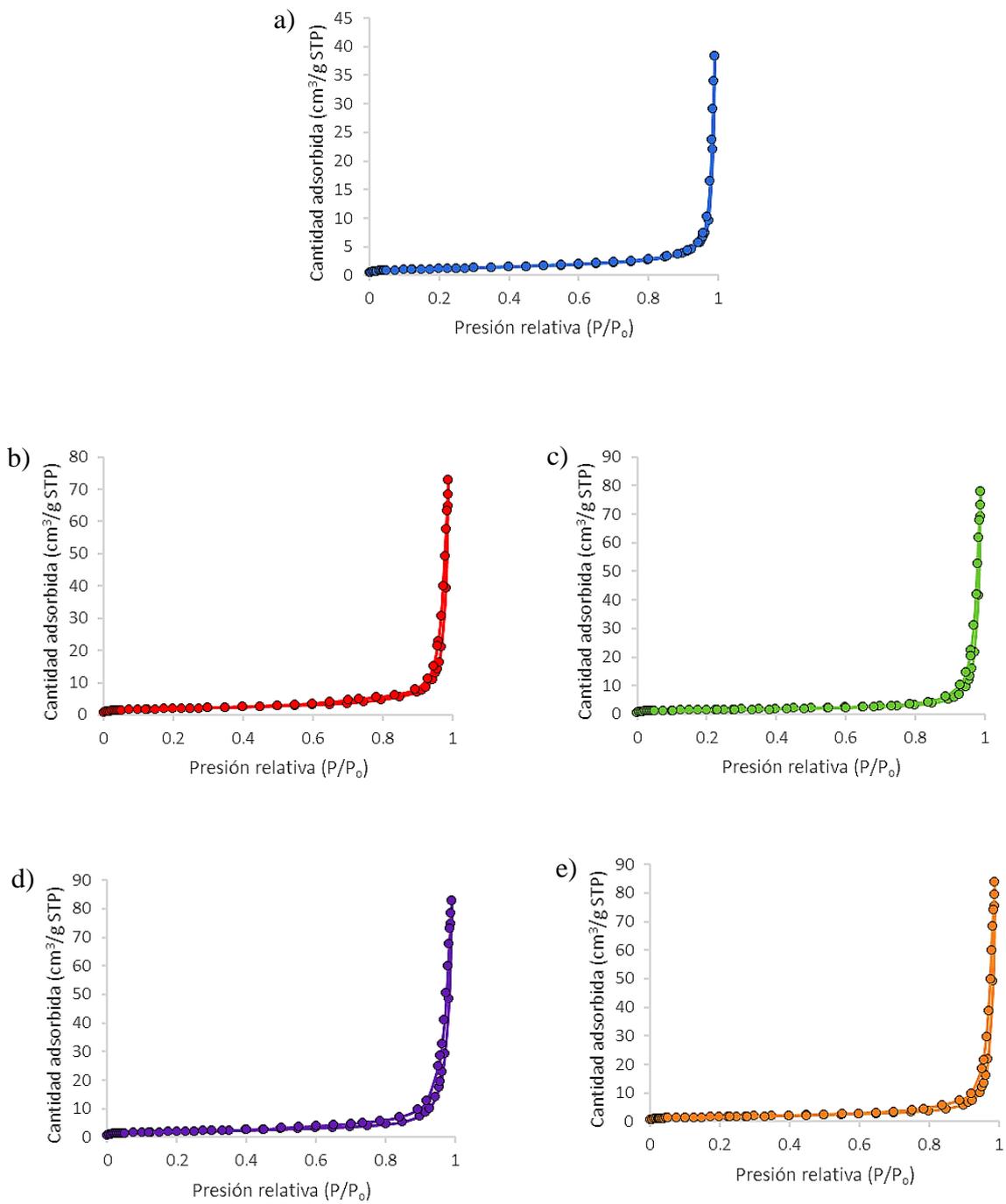
**Tabla 5.** Propiedades texturales de la cáscara calcinada y de los catalizadores de hierro y cobre determinadas mediante adsorción-desorción con N<sub>2</sub> a -196°C.

Catalizador	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro medio poro <sup>a</sup> (nm)	Diámetro medio poro <sup>b</sup> (nm)
Cáscara calcinada	3.99	0.059	53.59	47.94
Cu 5%	6.67	0.113	59.44	46.35
Cu 5% calcinado	5.32	0.120	73.87	56.23
Cu 15%	7.15	0.128	61.45	42.43
Cu 15% calcinado	5.84	0.129	78.81	52.47
Fe 5%	7.96	0.105	48.31	41.68
Fe 5% calcinado	6.05	0.085	52.57	45.97
Fe 15%	3.32	0.104	82.88	63.22
Fe 15% calcinado	1.94	0.171	92.06	62.80

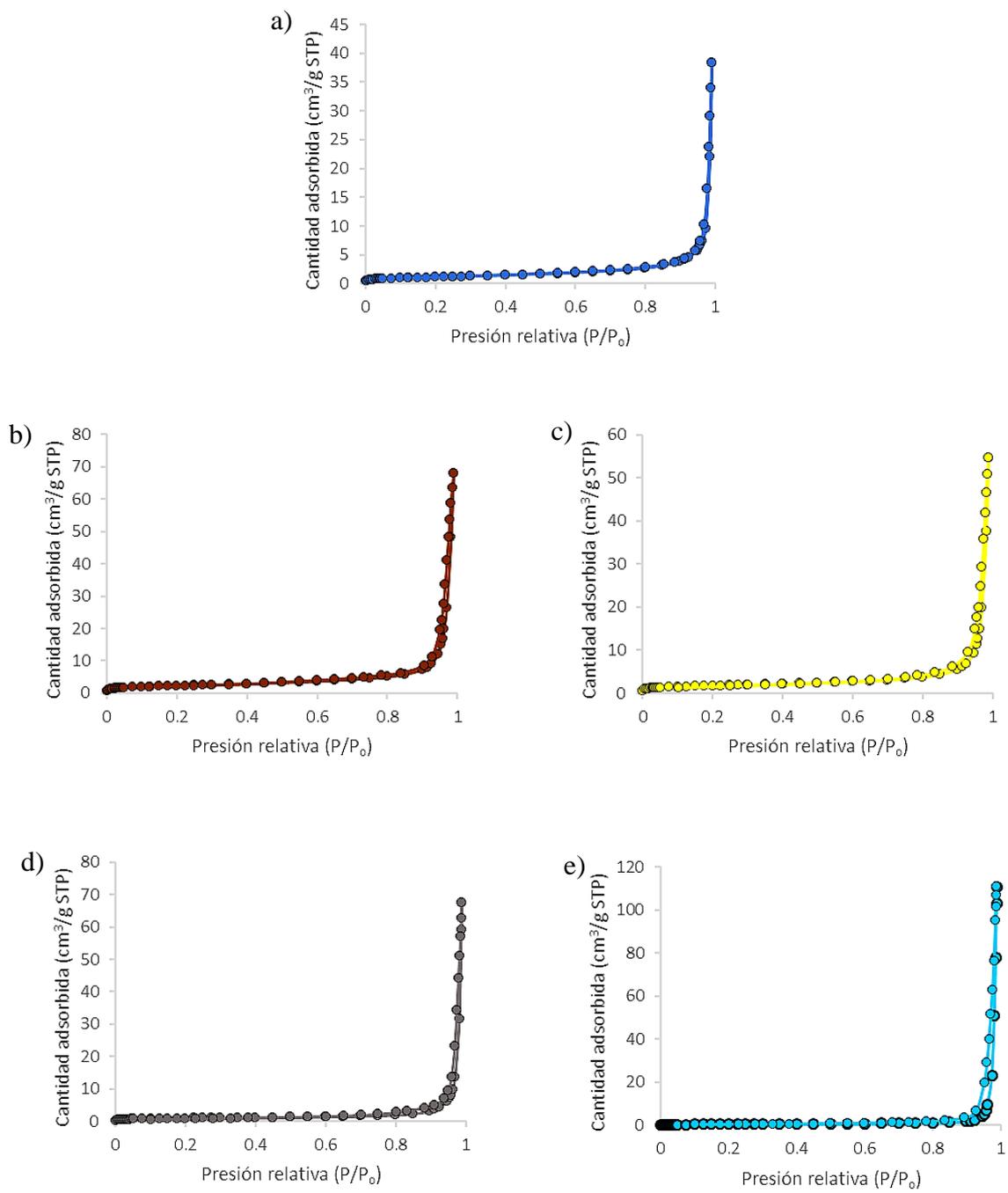
<sup>a</sup>:a partir de datos de adsorción; <sup>b</sup>:a partir de datos de desorción

Los valores obtenidos para la cáscara calcinada son similares a los reportados por otros autores en los que el valor del área superficial fue de 3.26 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poro de 0.056 cm<sup>3</sup>/g cuando se empleó una temperatura de calcinación de 600°C (Gao & Xu, 2012).

Los datos obtenidos para los catalizadores de cobre y hierro muestran que la impregnación aumentó, el área superficial BET y el volumen de poro. Así, el catalizador con mayor área BET resultó ser el Fe 5%, siendo su valor prácticamente el doble del que presentaba la cáscara calcinada. Por otro lado, en todos los casos, la calcinación reduce el área superficial, aun así, salvo para el Fe15% calcinado, sus valores resultaron superiores a los de la cáscara calcinada.



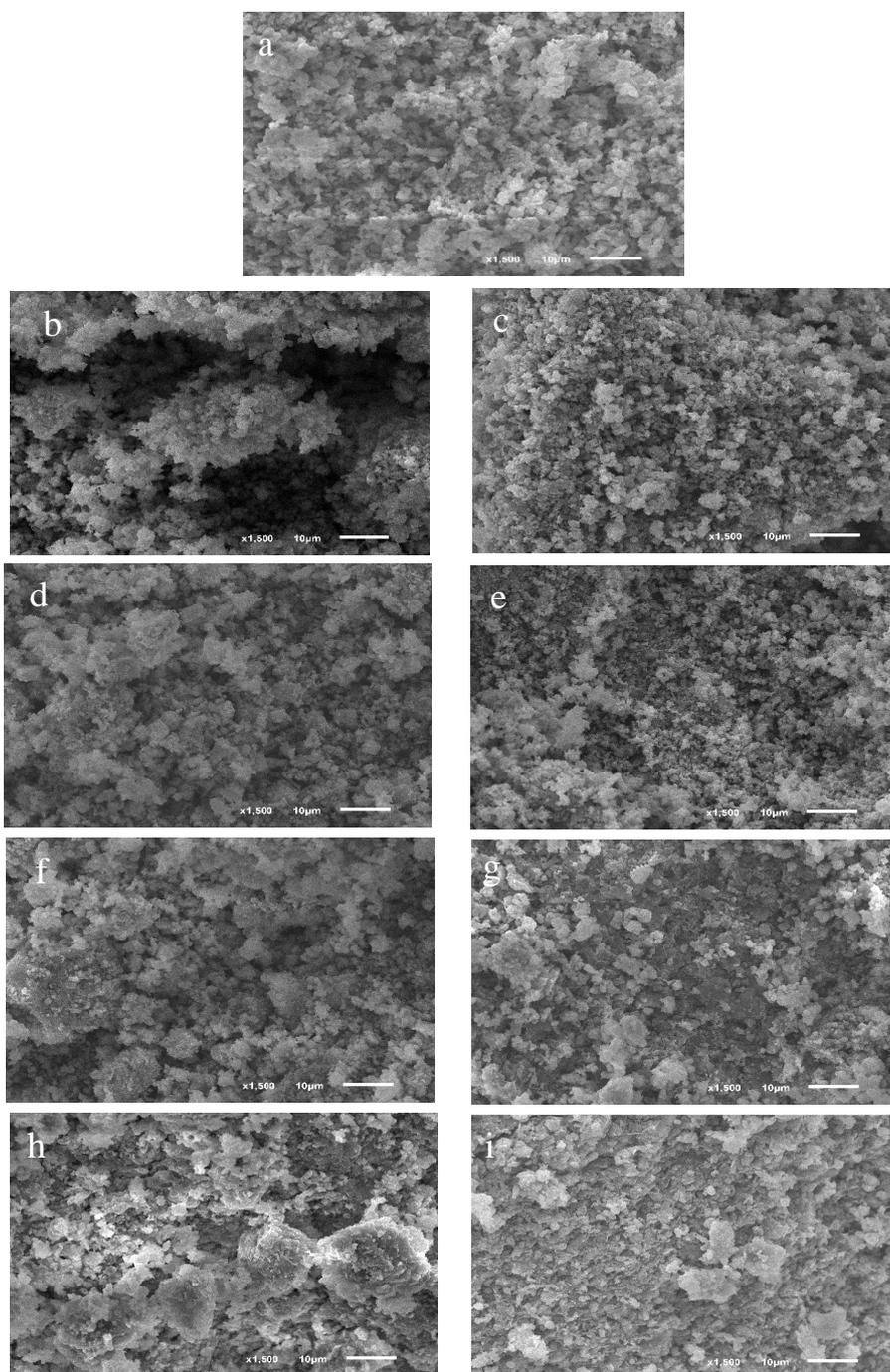
**Figura 32.** Isotherma N<sub>2</sub> adsorción-desorción de cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e).



**Figura 33.** Isotherma N<sub>2</sub> adsorción-desorción de cáscara calcinada (a), Fe 5% (b), Fe 5% calcinado (c), Fe 15% (d), Fe 15% calcinado (e).

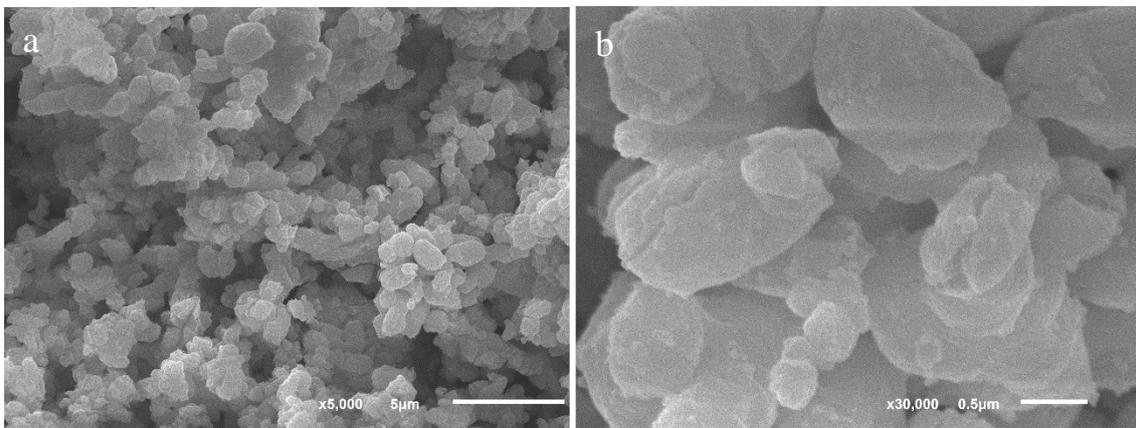
#### 4.1.8. SEM

Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM del inglés *Scanning Electron Microscopy*) nos permiten conocer la microestructura de los catalizadores y, por tanto, los cambios morfológicos en su superficie.

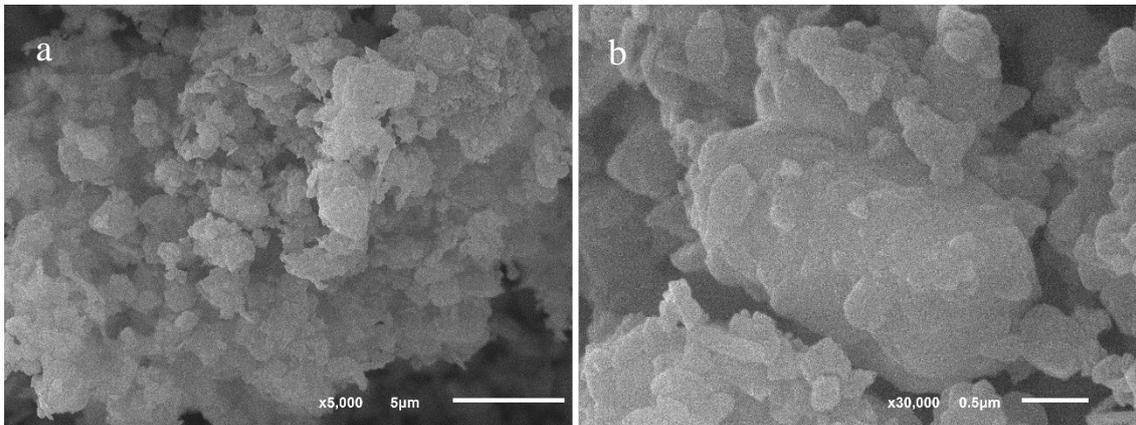


**Figura 34.** Micrografías obtenidas mediante SEM de la cáscara calcinada (a), Cu 5% (b), Cu 5% calcinado (c), Cu 15% (d), Cu 15% calcinado (e), Fe 5% (f), Fe 5% calcinado (g), Fe 15% (h), Fe 15% calcinado (i). En todos los casos, la magnificación es  $\times 1500$ .

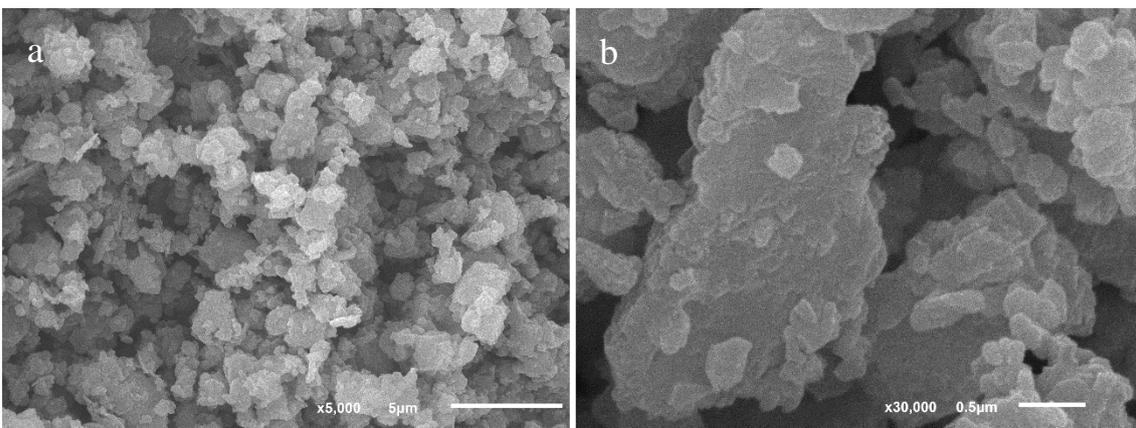
A continuación, se muestran las imágenes de la cáscara y los distintos catalizadores a magnificaciones superiores ( $\times 5000$  y  $\times 30000$ ) para realizar una mejor comparación.



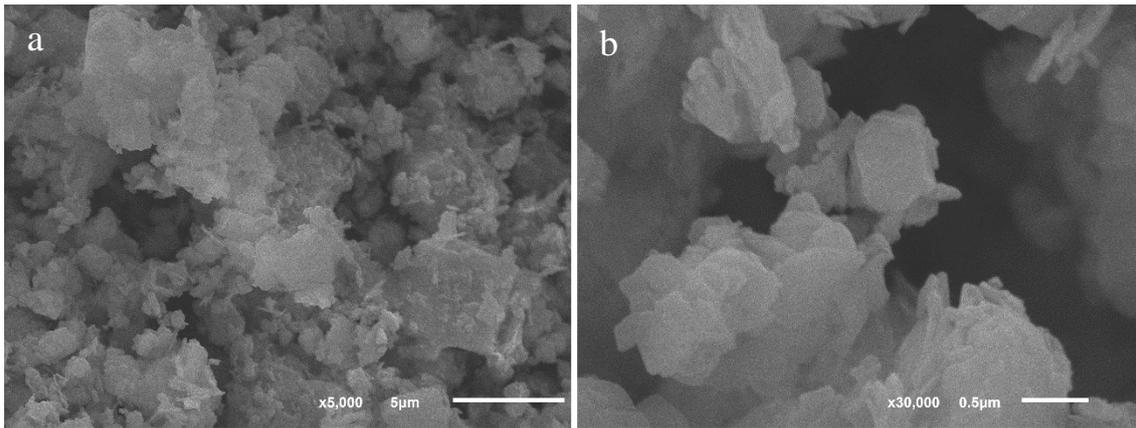
**Figura 35.** Micrografías obtenidas mediante SEM de la cáscara calcinada: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



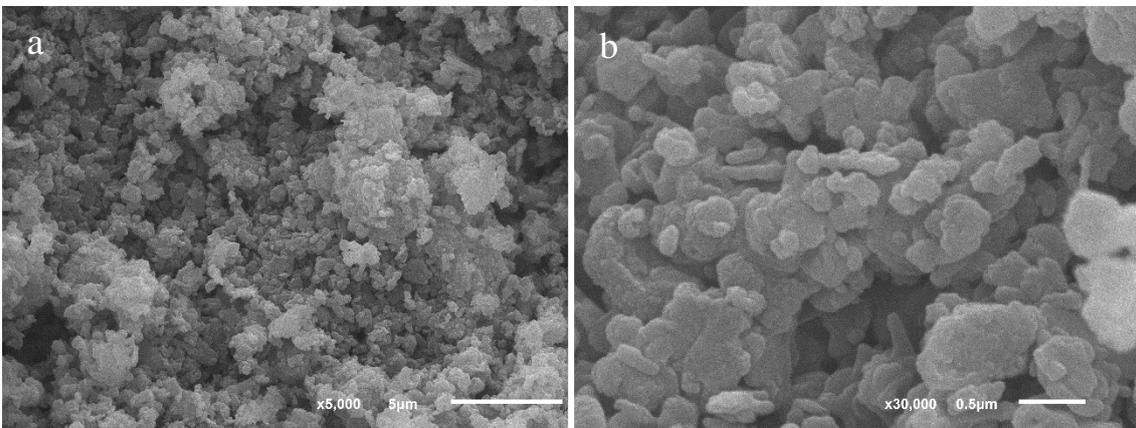
**Figura 36.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 5%: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



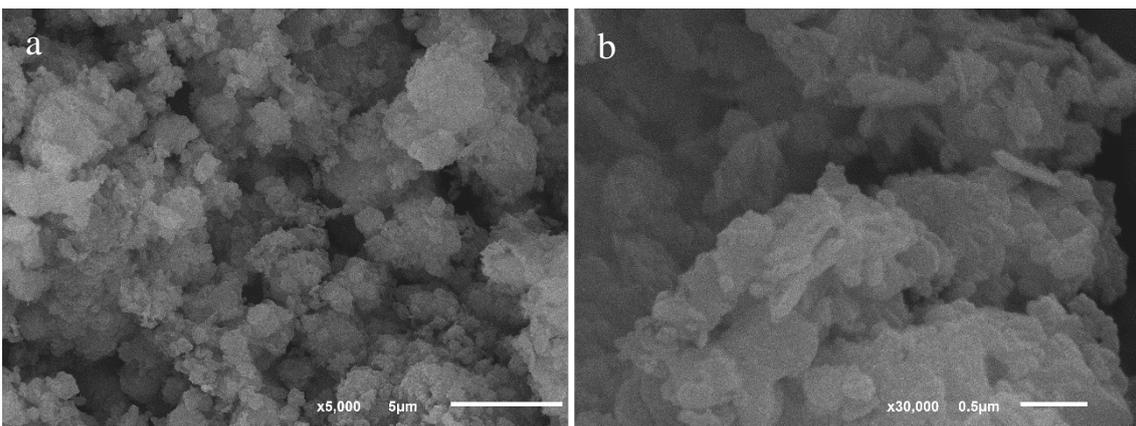
**Figura 37.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 5% calcinado: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



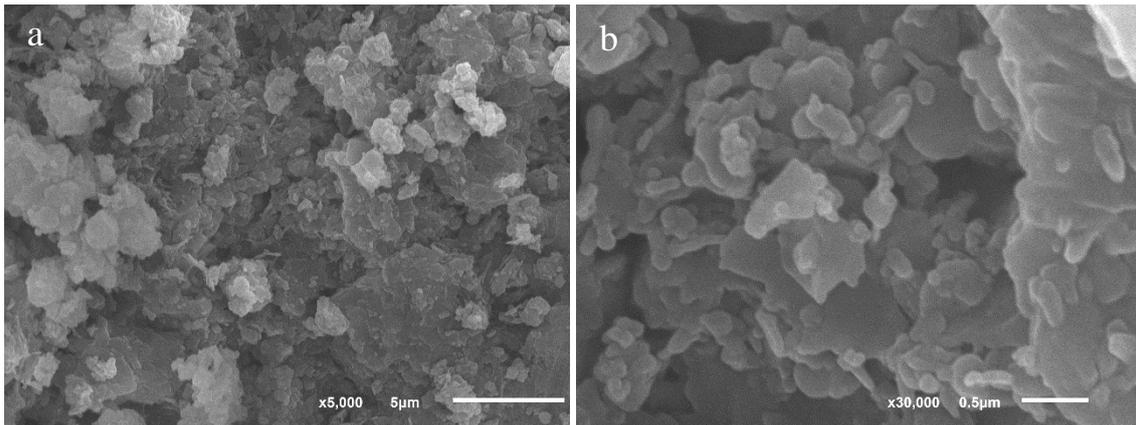
**Figura 38.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 15%: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



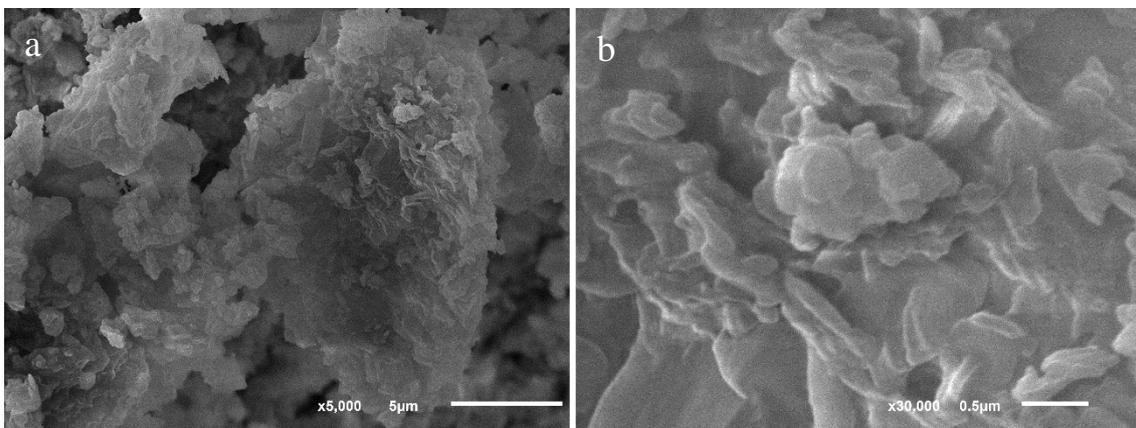
**Figura 39.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Cu 15% calcinado: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



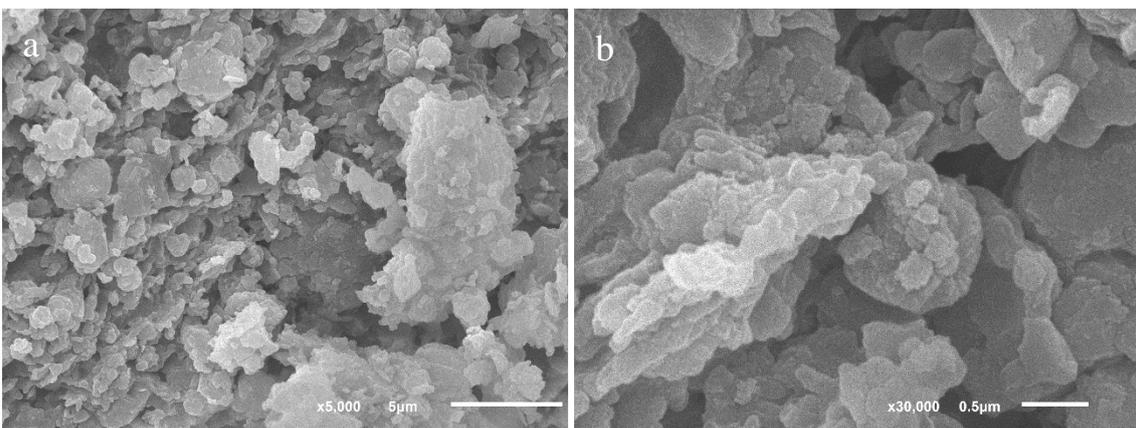
**Figura 40.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 5%: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



**Figura 41.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 5% calcinado: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



**Figura 42.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 15%: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .



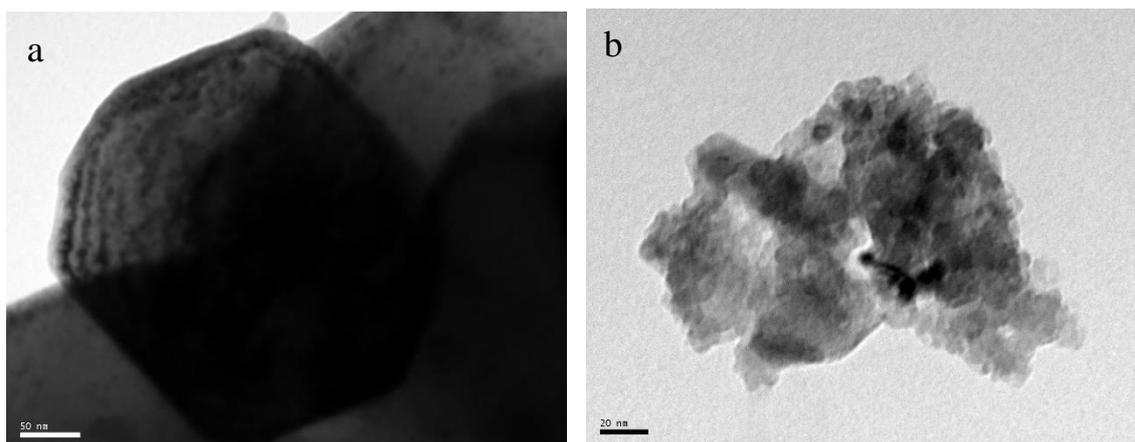
**Figura 43.** Micrografías obtenidas mediante SEM del Fe 15% calcinado: a) magnificación  $\times 5000$ , b) magnificación  $\times 30000$ .

Se puede observar un cambio en la morfología de la cáscara de huevo con respecto a los catalizadores impregnados. Así, se observa que se produce una aglomeración de las partículas que presentan tamaños heterogéneos. En el caso de los catalizadores

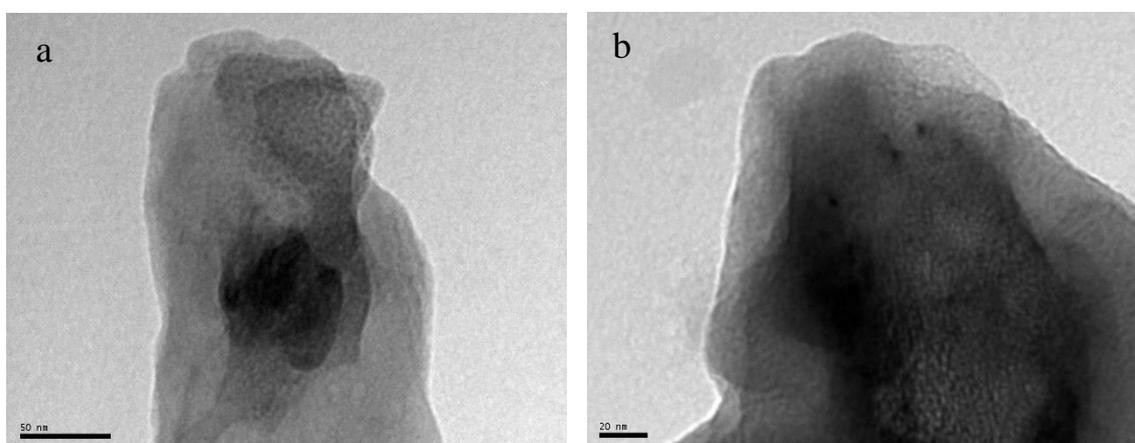
calcinados, la aglomeración es mayor y se aprecian partículas con tamaños comprendidos entre 80 y 200 nm.

#### 4.1.9. TEM

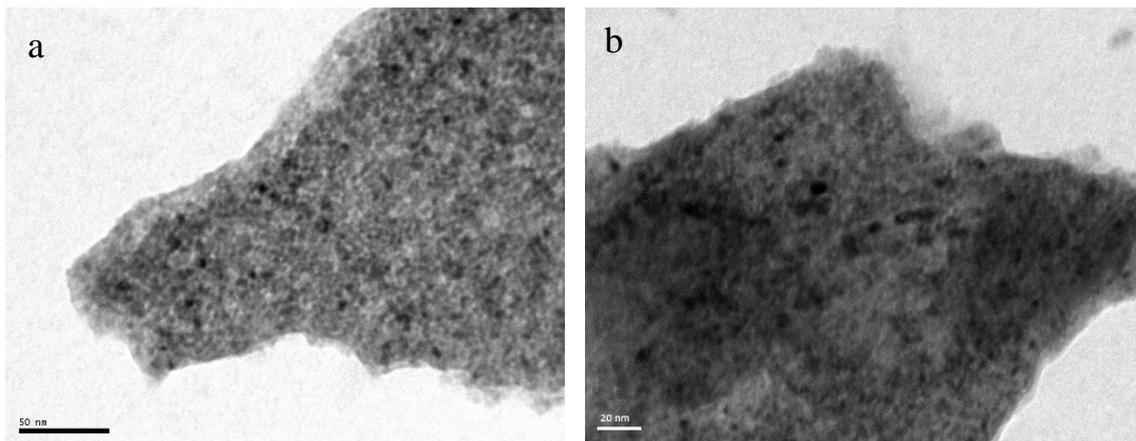
Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) permiten conocer en profundidad la microestructura de los catalizadores.



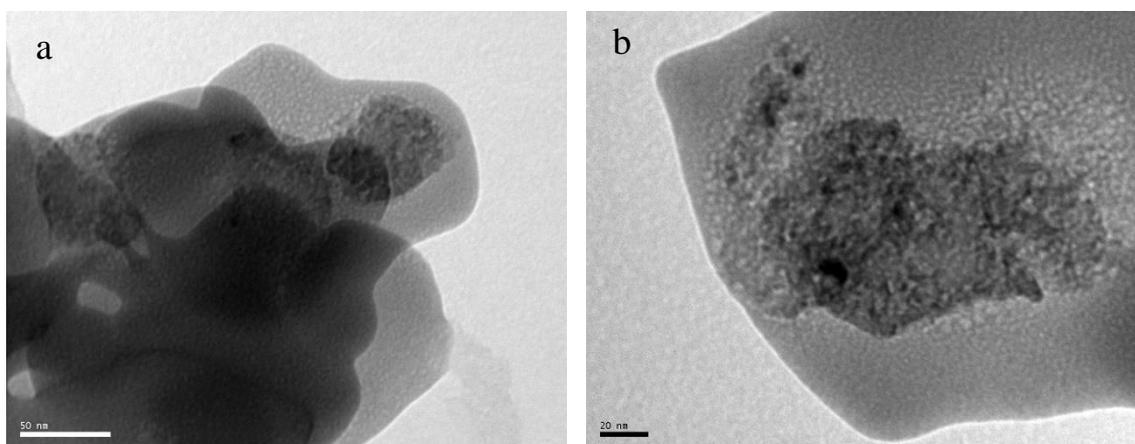
**Figura 44.** Micrografías obtenidas mediante TEM de la cáscara calcinada: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



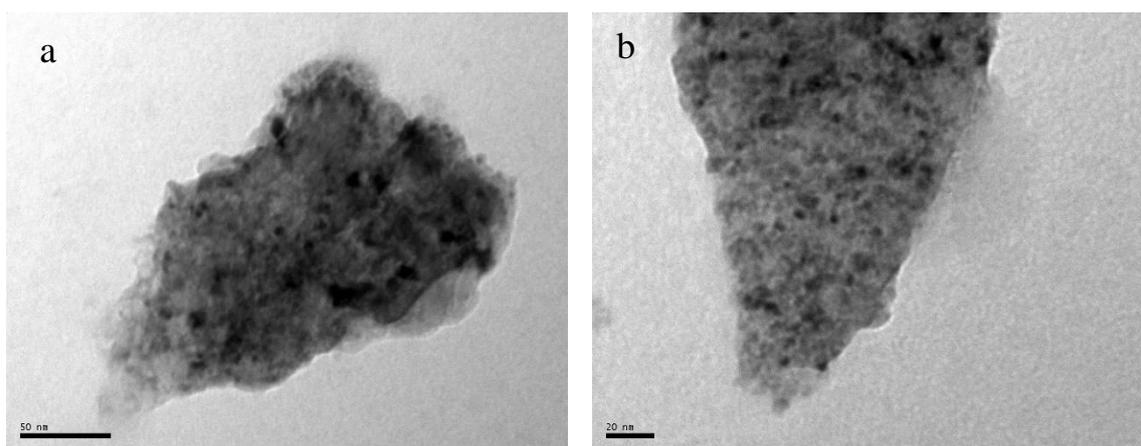
**Figura 45.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 5%: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



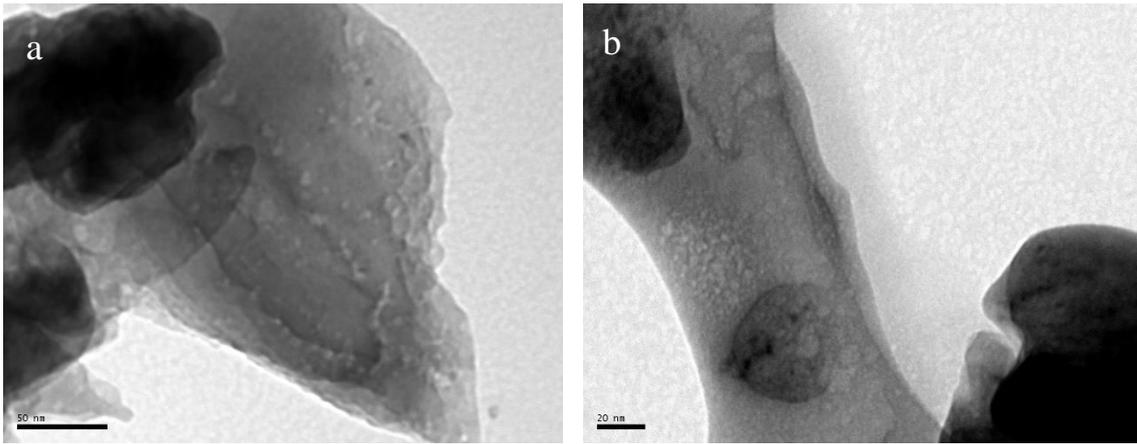
**Figura 46.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 5% calcinado: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



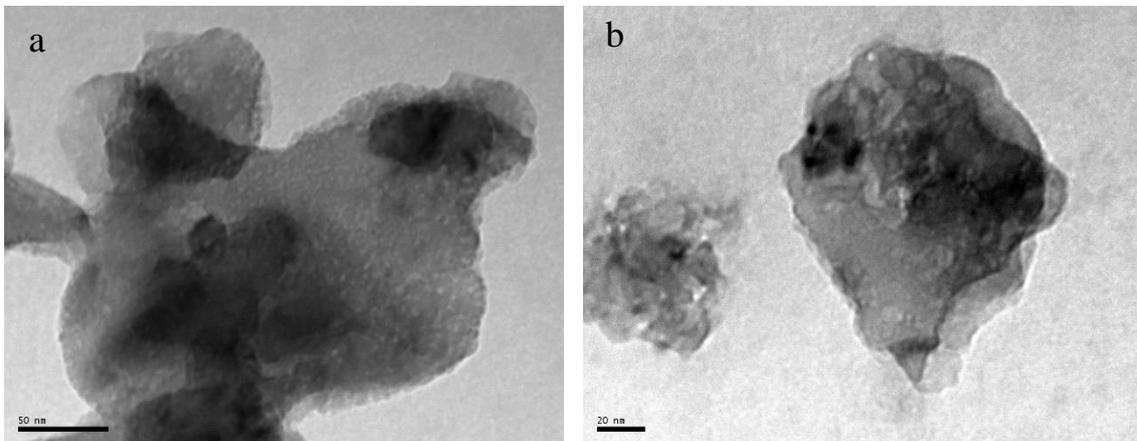
**Figura 47.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 15%: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



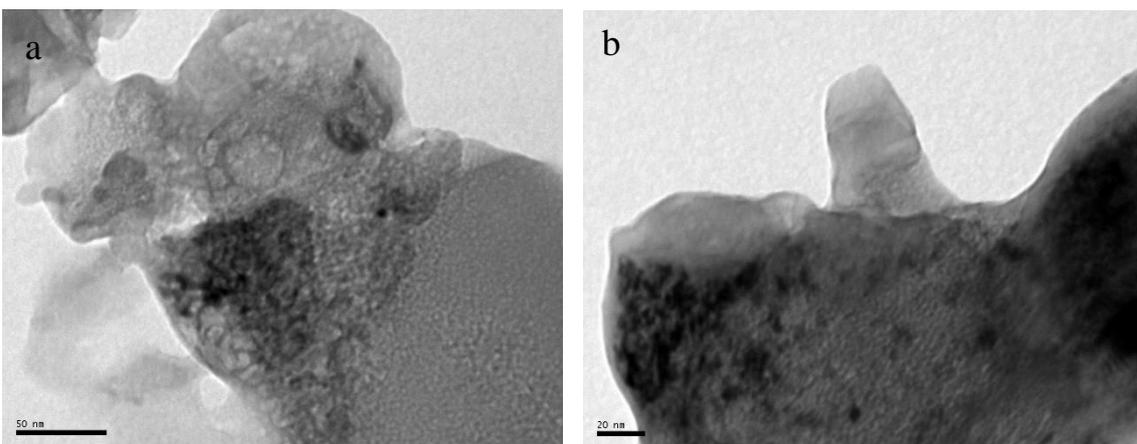
**Figura 48:** Micrografías obtenidas mediante TEM del Cu 15% calcinado: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



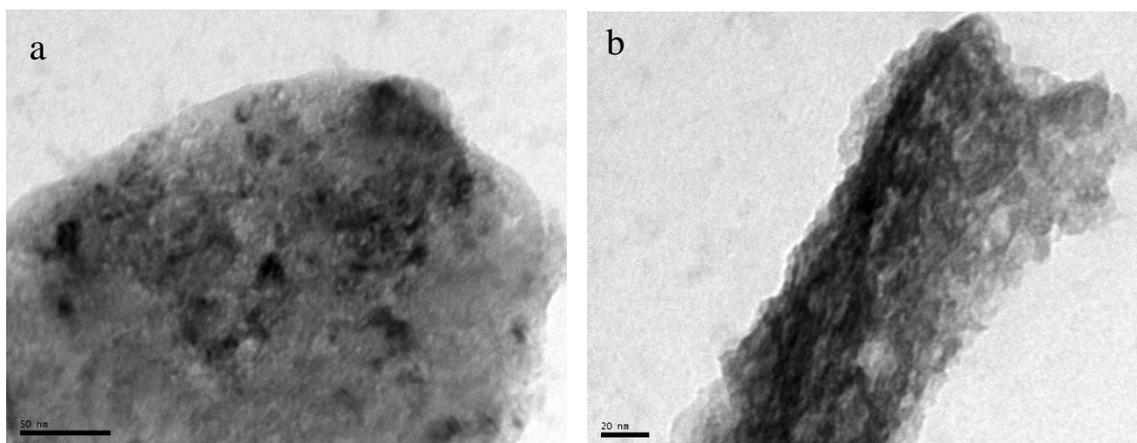
**Figura 49.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 5%: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



**Figura 50.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 5% calcinado: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



**Figura 51.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 15%: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .



**Figura 52.** Micrografías obtenidas mediante TEM del Fe 15% calcinado: a) magnificación  $\times 300000$ , b) magnificación  $\times 400000$ .

En la cáscara calcinada (Figura 44b) se pueden apreciar una cierta estructura porosa en el material. Al calcinar la cáscara, la morfología de las partículas de óxido de calcio se vuelve más regular (Tan et al., 2015).

Además, se observa una mayor irregularidad en la superficie de los materiales la cual es debida a la impregnación de los metales. Asimismo, es posible distinguir un ligero aumento en la estructura porosa.

Se cree que las zonas de la micrografía más lisas y claras son partes en las que no hay presencia de hierro ni cobre, mientras que las zonas más oscuras son donde se encuentran impregnados los mismos. En los catalizadores calcinados se puede observar que es más intensa la impregnación del material, ya que la calcinación favorece la aglomeración de las partículas.

## 4.2. Oxidación húmeda catalítica y no catalítica de ácido húmico

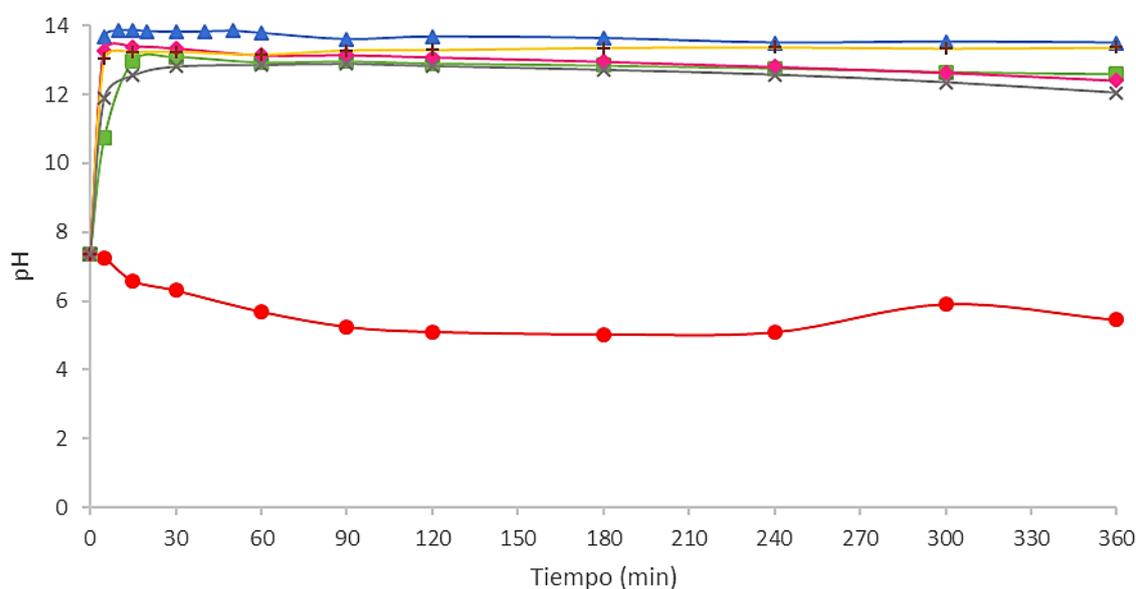
Los ensayos de oxidación húmeda se realizaron con un agua residual sintética que contenía ácido húmico como compuesto recalcitrante modelo presente en los lixiviados de vertedero. Los ensayos llevados a cabo fueron los siguientes: i) oxidación húmeda de ácido húmico sin catalizador ii) oxidación húmeda de ácido húmico con cáscara calcinada y iii) oxidación húmeda de ácido húmico con los catalizadores de hierro y cobre calcinados.

En primer lugar, se van a mostrar los resultados obtenidos durante la degradación de ácido húmico en ausencia catalizador, en presencia de cáscara calcinada, Cu 5% calcinado, Cu 15% calcinado, Fe 5% calcinado y Fe 15% calcinado. Posteriormente, se comparará el catalizador con el que mayor degradación de ácido húmico se ha obtenido con su respectivo catalizador sin calcinar, para ver el posible efecto de la calcinación.

Las determinaciones analíticas se han realizado al menos por duplicado y en todos los casos las desviaciones obtenidas fueron menores del 1%.

### 4.2.1. Determinación del pH

Los datos de pH obtenidos en los diferentes experimentos se muestran en la Figura 53.



**Figura 53.** Evolución del pH frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

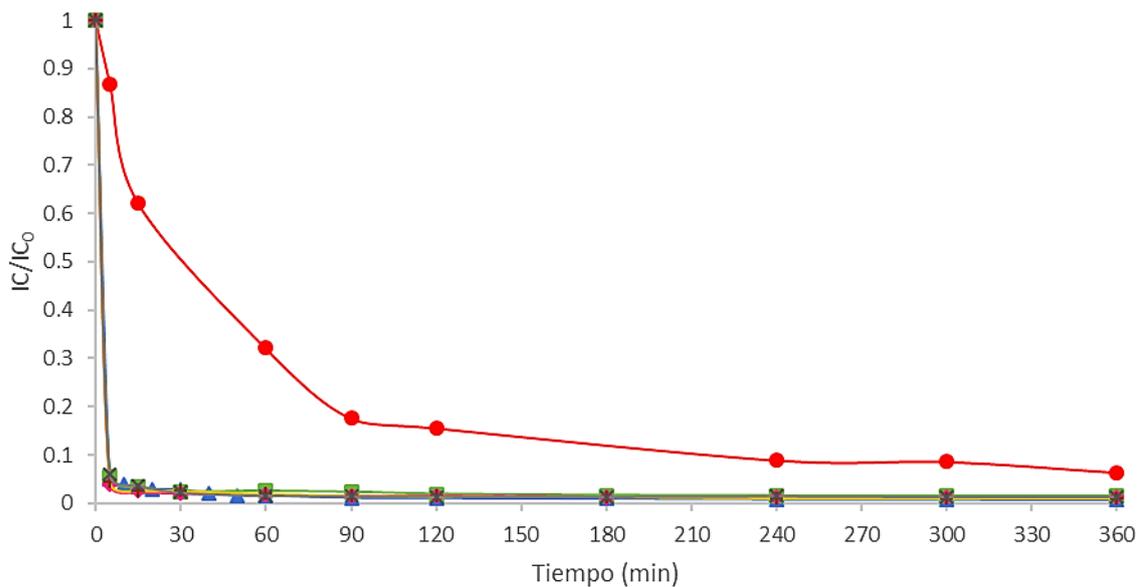
Inicialmente el pH de la muestra sintética está a en 7.5 pero al añadir la matriz cálcica sube rápidamente a un valor entre 12-13. El pH aumenta debido a la adición de una base ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), lo cual demuestra cómo se comporta el ácido húmico, ya que se trata de un polielectrolito ácido débil (Stevenson, 1982).

#### 4.2.2. Determinación del color

Haciendo uso de la ecuación (3) se hayan los valores de índice de color (IC) para cada tiempo. Para conocer la cantidad de color eliminada se emplea la ecuación 3.

$$IC_{\text{eliminado}}(\%) = \frac{(IC_0 - IC_t)}{IC_0} \cdot 100 \quad (3)$$

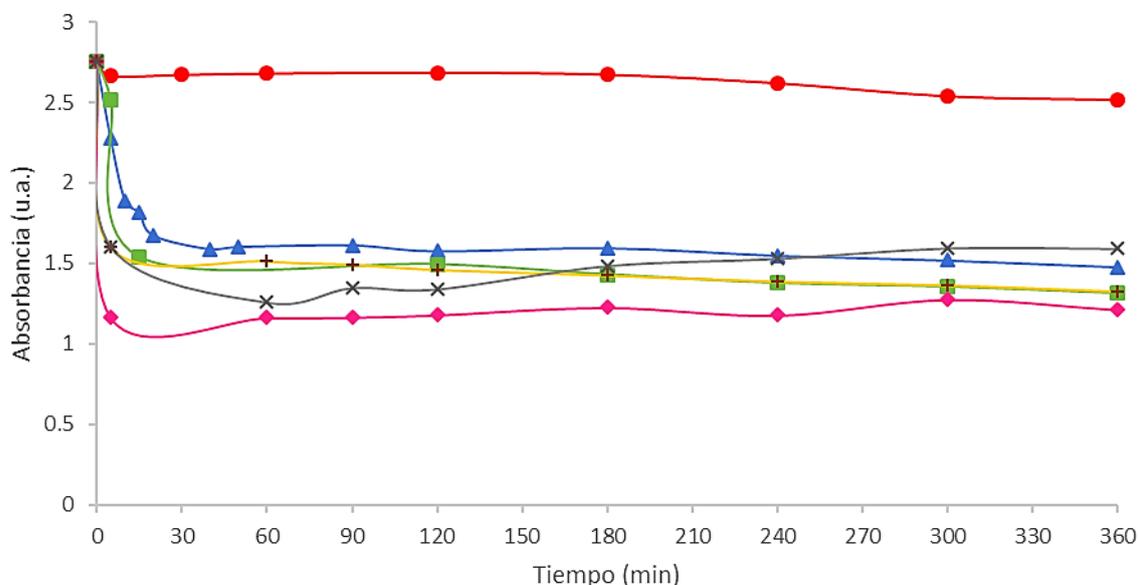
Donde:  $IC_0$ , es el índice de color a tiempo cero e  $IC_t$  es el índice de color a tiempo t.



**Figura 54.** Evolución del índice de color frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cascara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos:  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $P = 40 \text{ bar}$ ,  $\text{pH} = 7.5$  y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

La Figura 54 nos muestra que el tratamiento por oxidación húmeda del ácido húmico en ausencia de catalizador (únicamente en presencia de oxígeno), requiere en torno a 90 minutos para conseguir una eliminación importante del color (82%). Sin embargo, la adición de la cascara calcinada o los catalizadores calcinados hace que esta eliminación se produzca de forma casi inmediata, obteniéndose eliminaciones en torno al 95% tras 5 minutos reacción.

La intensidad de color en el ácido húmico está relacionada con la aromaticidad, la cual se puede observar analizando la absorbancia a 254 nm. La reducción de la absorbancia a esta longitud de onda (Figura 55) se debe a las disminuciones en las transiciones p-p\* de los bencenos. Esto sucede por el ataque del radical hidroxilo a los anillos aromáticos para formar el radical hidroxiciclohexadienilo, el cual lo más probable es que transforme los grupos insaturados (grupos vinílicos y aromáticos) en saturados y anillos abiertos (Herrera, 2011).



**Figura 55.** Representación de la absorbancia (254 nm) frente tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

Según la Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, el color del agua debe ser inapreciable en una dilución 1/40. Las muestras se diluyeron 1/10 y el color era inapreciable.

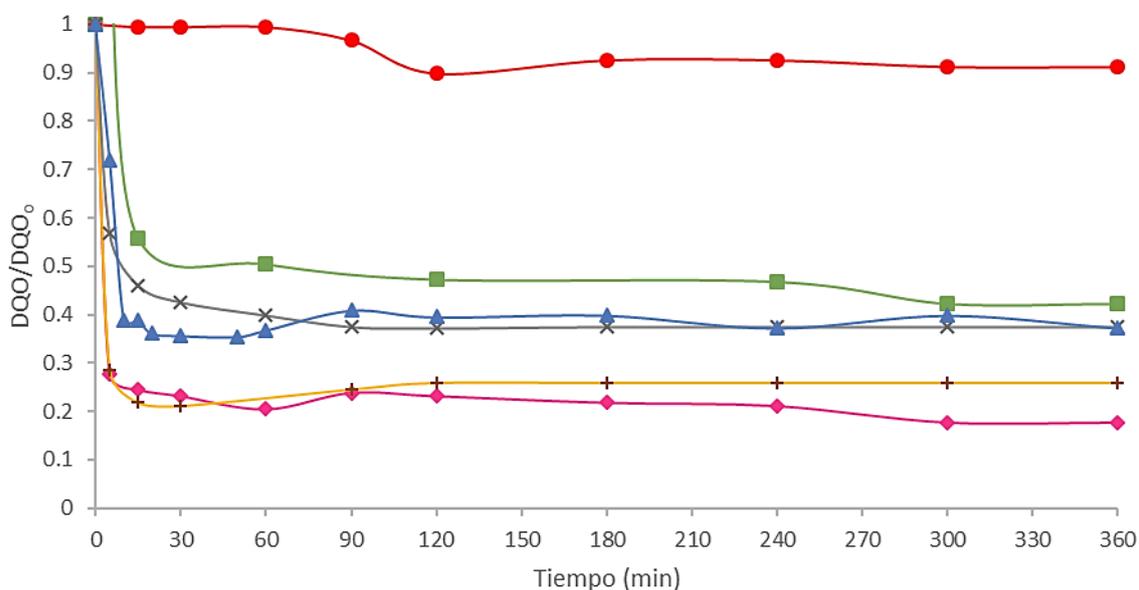
#### 4.2.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

Para comprobar la eliminación del ácido húmico presente en el agua sintética se analizó la demanda química de oxígeno de todas las muestras. La eliminación se determina mediante la ecuación 4

$$DQO_{eliminado}(\%) = \frac{(DQO_0 - DQO_t)}{DQO_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde:  $DQO_0$  es el valor de DQO a tiempo cero y  $DQO_t$ , es el valor de DQO a tiempo  $t$ .

En todos los casos, se va a comentar la eliminación de ácido húmico obtenida a tiempo final (6 horas de reacción). Los resultados se muestran en la Figura 56.



**Figura 56.** Evolución de la DQO frente al tiempo para el agua residual sintética (●), cáscara calcinada (▲), Cu 5% calcinado (■), Cu 15% calcinado (◆), Fe 5% calcinado (+), Fe 15% calcinado (×). En todos los casos:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 40$  bar,  $\text{pH} = 7.5$  y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

El agua sintética en ausencia de matriz cálcica (ver Figura 56●) presenta una eliminación de ácido húmico del 8% a las 6 horas. Ello pone de manifiesto el carácter refractario del ácido húmico (Chaing et al., 2000), de ahí que sea necesario adicionar un catalizador para favorecer su eliminación.

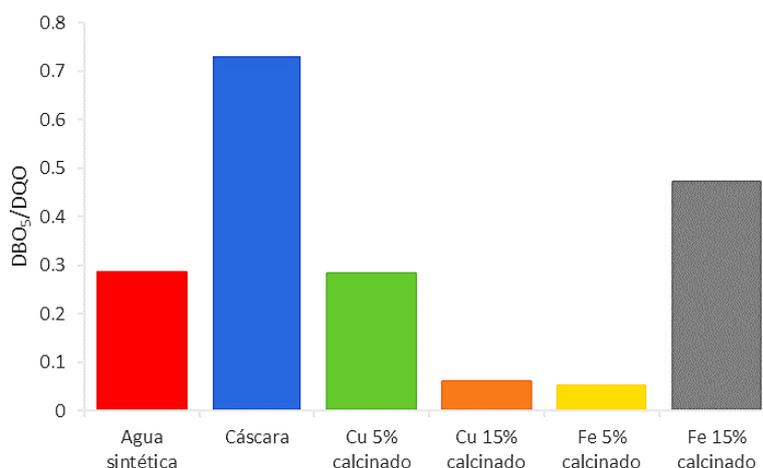
Tanto la adición de cáscara calcinada como de catalizador de cobre o hierro da lugar a una mayor eliminación. Así, el catalizador con el que más degradación se consigue es el Cu 15% calcinado, siendo ésta del 82%, seguido del Fe 5% calcinado con un 74% de eliminación. El Cu 15% calcinado elimina más debido a que hay más cantidad de metal impregnado a pesar de tener menor área superficial que el Fe 5% calcinado. Este hecho también ha sido reportado por otros autores durante la oxidación de fenol a  $140^{\circ}\text{C}$  y 8 bar en presencia de un óxido mixto de cobre soportado sobre  $\text{CeO}_2$ . Así, se consiguió una eliminación del 70% cuando se empleó una concentración de catalizador de 1 g/L, mientras que resultó ser del 82% cuando se emplearon 5 g/L (Garg et al., 2010).

Por otro lado, el empleo de Fe 15% calcinado, cáscara calcinada y Cu 5% calcinado da lugar a una degradación muy parecida de, aproximadamente, el 60%. El hecho de que el Fe 15% calcinado degrade menos que el Fe 5% calcinado es debido al área superficial. El Fe 15% calcinado tiene 3.1 veces menos área que el Fe 15% calcinado, por lo que tiene menos sitios activos para reaccionar y, por ello, la degradación es menor.

Dado que con el catalizador de Cu 15% calcinado se consigue una mayor eliminación, posteriormente, se comparará con su catalizador sin calcinar.

#### 4.2.4 Determinación de la biodegradabilidad (DBO<sub>5</sub>/DQO)

La biodegradabilidad de un efluente viene dada por la relación entre la demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno: DBO<sub>5</sub>/DQO. En la Figura 57, se muestra el índice de biodegradabilidad obtenido tras la oxidación húmeda de ácido húmico sin catalizador, en presencia de cáscara y de los diferentes catalizadores de hierro y calcio calcinados, tras 6 h de reacción.



**Figura 57.** Biodegradabilidad del ácido húmico tratado para los diferentes materiales estudiados.

Asimismo, también se analizó la DBO<sub>5</sub> de la disolución de ácido húmico inicial, obteniéndose un valor de cero. Por tanto, este compuesto resultó ser no biodegradable. A la vista de los resultados obtenidos, cabe indicar que el empleo de la oxidación húmeda permitió mejorar la biodegradabilidad del ácido húmico tratado en todos los casos. Así, el empleo de cáscara y de Fe 15% calcinado permitió obtener un efluente tratado biodegradable (DBO<sub>5</sub>/DQO > 0.4), mientras que los efluentes tratados en ausencia de catalizador o con Cu 5% calcinado resultaron ser moderadamente biodegradables (Tabla

6). El empleo de Cu 15% calcinado y Fe 5% calcinado dio lugar a los efluentes tratados menos biodegradables ( $DBO_5/DQO < 0.1$ ).

**Tabla 6.** Grado de biodegradabilidad

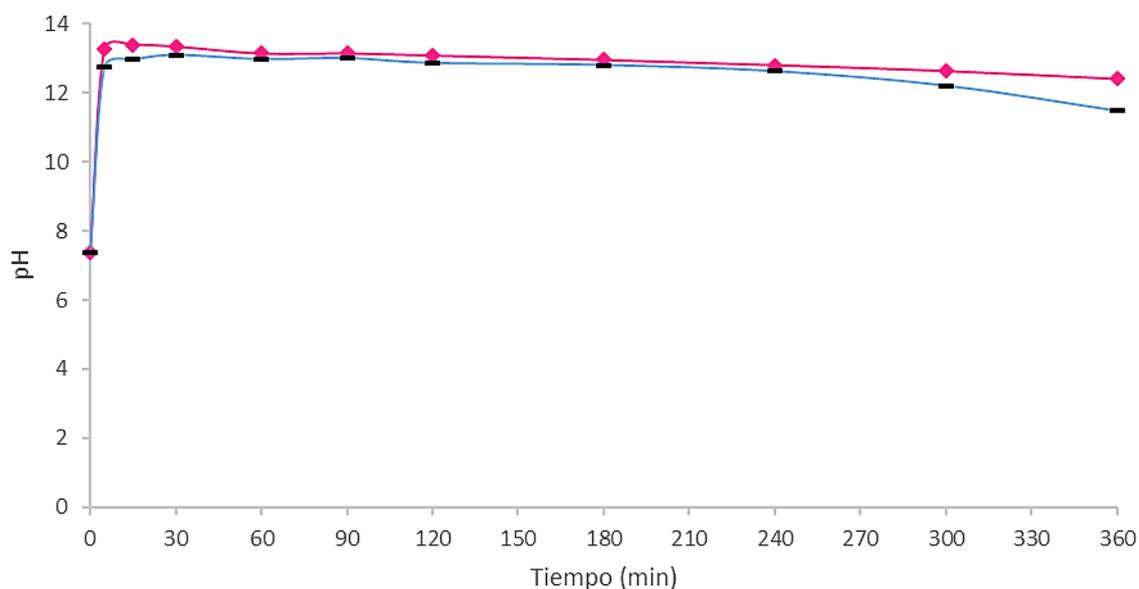
$DBO_5/DQO$	Biodegradabilidad
0	Nula
0-0.2	Poca
0.2-0.4	Moderada
>0.4	Biodegradable

#### 4.2.5. Efecto de la calcinación: Cu 15%

Las mayores eliminaciones de ácido húmico se obtuvieron empleando Cu 15% calcinado como catalizador. Por ello, se va a analizar el comportamiento de Cu 15% sin calcinar.

##### 4.2.5.1. Determinación pH

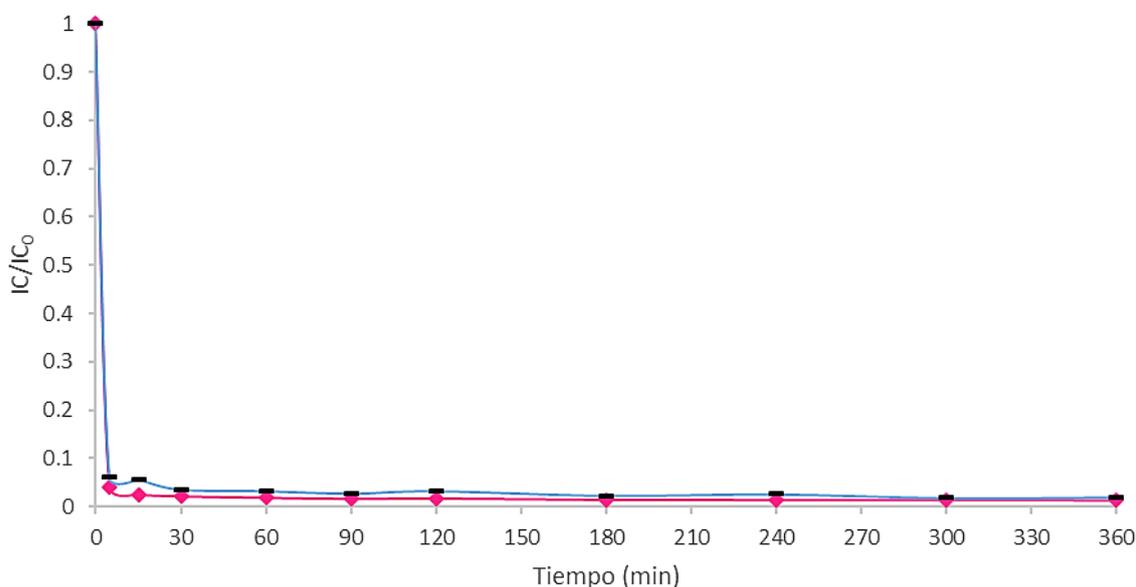
Respecto al pH, ambos catalizadores se comportan de manera muy similar, no apreciándose prácticamente diferencias (Figura 58).



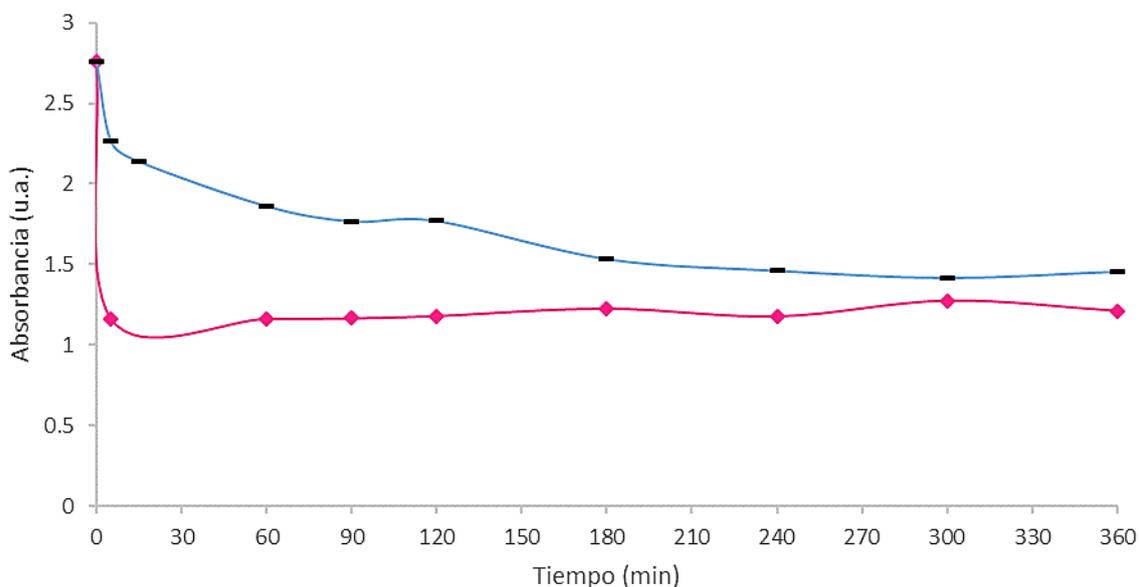
**Figura 58.** Evolución del pH frente al tiempo para Cu 15% (—) y Cu 15% calcinado(♦). En todos los casos:  $T = 150^{\circ}C$ ,  $P = 40$  bar,  $pH = 7.5$  y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

##### 4.2.5.2. Determinación del color

En cuanto a la eliminación del color ocurre lo mismo que con el resto de los catalizadores estudiados. A los pocos minutos de añadir la matriz cálcica se produce prácticamente la completa eliminación de color (Figura 59). El color de las diluciones 1/10, en este caso también era completamente incoloro.



**Figura 59.** Evolución del índice de color frente al tiempo para Cu 15% (■) y Cu 15% calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

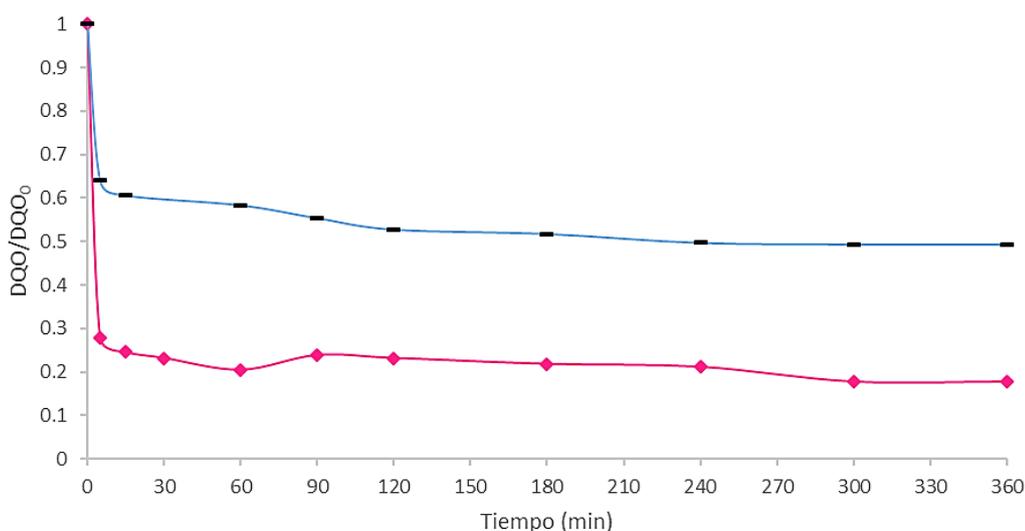


**Figura 60.** Evolución de la absorbancia (254 nm) frente al tiempo para Cu 15% (■) y Cu 15% calcinado (◆). En todos los casos: T= 150°C, P = 40 bar, pH = 7.5 y concentración de ácido húmico = 400 ppm.

En la Figura 60, se muestra la disminución de la absorbancia a 254 nm. En base a los resultados obtenidos, cabe indicar que el Cu 15% calcinado permite una mayor transformación de los compuestos aromáticos que el Cu 15% sin calcinar.

#### 4.2.5.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

También se analizó la demanda química de oxígeno. Así, en la Figura 61, se observa claramente que la adición de Cu 15% calcinado permite obtener una mayor eliminación de ácido húmico que el Cu 15%. De ahí que tras de 6 horas de reacción se consiga una degradación del 82% para el Cu 15% calcinado y del 50% para el Cu 15% sin calcinar.



**Figura 61.** Evolución de la DQO frente al tiempo para Cu 15% (—) y Cu 15% calcinado (◆).

En consecuencia, el efecto de la calcinación fue despreciable en la eliminación de color, pero resultó muy positivo en lo relativo a DQO. Así, la eliminación de DQO resultó ser, aproximadamente, 1.7 veces superior en el catalizador Cu 15% calcinado que en el mismo sin calcinar. En este sentido, la especie oxidada (CuO) resultó ser catalíticamente más activa que la nitrogenada ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

## 5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo fueron las siguientes:

- La cáscara de huevo calcinada resultó adecuada como soporte para la preparación de catalizadores de hierro y cobre mediante el método de impregnación húmeda.
- El proceso de oxidación húmeda catalítica resultó eficaz para la degradación de aguas sintéticas que contienen ácido húmico, como compuesto modelo presente en los lixiviados de vertedero.
- El material que presentó mejores propiedades catalíticas fue el de Cu 15% calcinado, con el que se consiguió una eliminación de ácido húmico del 82% tras 6 horas de oxidación. En ausencia de catalizador, para ese mismo tiempo, la degradación fue solamente del 10%.
- La oxidación húmeda tanto catalítica como no catalítica permitió mejorar la biodegradabilidad del ácido húmico tratado. Así, el empleo de cáscara calcinada sin ningún metal impregnado y de Fe 15% calcinado permitió obtener un efluente tratado biodegradable ( $DBO_5/DQO > 0.4$ ).



## 6. LISTA DE SÍMBOLOS

ATR	Reflectancia total atenuada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Cu 5%	Catalizador de cobre 5%
Cu 5% calcinado	Catalizador cobre 5% calcinado
Cu 15%	Catalizador cobre 15%
Cu 15% calcinado	Catalizador cobre 15% calcinado
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DTG	Derivada de la pérdida de masa
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
Fe 5%	Catalizador de hierro 5%
Fe 5% calcinado	Catalizador de hierro 5% calcinado
Fe 15%	Catalizador de hierro 15%
Fe 15% calcinado	Catalizador de hierro 15% calcinado
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
IC	Índice de color
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TG	Porcentaje de la masa perdida
TGA	Análisis termogravimétrico
XRF	Fluorescencia de rayos X
XRD	Difracción de rayos X



## 7. BIBLIOGRAFÍA

### 7.1. Bibliografía escrita

Aguilar, L. (2017). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre (Cu) mediante la utilización de extractos de algas marinas para posibles aplicaciones Agroalimentarias* (Tesis doctoral). Universidad Tecnológica de la Selva.

Alonso, E. (2013). *Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada* (Tesis doctoral). Universidad de Cantabria.

Chaing, L.C., Chang, J.E., & Wen, T.C.N. (2000) Destruction of refractory humic acid by electromechanical oxidation process. *Water Science and Technology* 42, 225-232.

Chávez-Lizárraga, G. (2018). Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas. *J. Selva Andina Res. Soc* 9(1): 52-61.

Coldrey, J. M., & Purton, M. J. (1968). Application of thermal analysis in investigations on calcium silicate bricks. *Journal of Applied Chemistry*, 18(12), 353-360.

Directiva 1999/31/CE del consejo, de 26 de abril, relativa al vertido de residuos. Diario oficial de las Comisiones Europeas, 182, de 16 de julio de 1999. Recuperado de: <https://www.boe.es/doue/1999/182/L00001-00019.pdf>

Faba, L. (2013). *Transformación de derivados de la biomasa en combustibles líquidos mediante procesos de aldolización-hidrogenación catalítica* (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo.

Farghali, A. A., Bahgat, M., Allah, A. E., & Khedr, M. H. (2013). Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures. Beni-Suef University *Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(2), 61-71.

Fernández Oreja, A. (2010). *Tratamiento de aguas residuales mixtas para más de 100.000 habitantes equivalentes* (Trabajo fin de grado). Universidad Politécnica de Barcelona.

Galván-Ruiz, M., Hernández, J., Baños, L., Noriega-Montes, J., & Rodríguez-García, M. E. (2009). Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21(11), 694-698.

- Gao, Q., Chen, F., Zhang, J., Hong, G., Ni, J., Wei, X., & Wang, D. (2009). The study of novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanomaterials with improved properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(8), 1052-1057.
- Gao, Y., Xu, C. (2012). Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst. *Catal. Today* 190, 107-111.
- Garg, A., Mishra, I. M., & Chand, S. (2010). Oxidative Phenol Degradation Using Non-Noble Metal Based Catalysts. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38(1), 27-34.
- Gergely, G., Wéber, F., Lukács, I., Tóth, A. L., Horváth, Z. E., Mihály, J., & Balázs, C. (2010). Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*, 36(2), 803-806.
- Grandez, F., (2016). *Síntesis, caracterización estructural y actividad antimicrobial de nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@Ag) obtenidas por electroless plating* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Gregorio-Jáuregui, K.M. Rivera-Salinas, J.E., Saade-Caballero, H., López-Campos, R., Martínez-Hernández, J.L., Iliina, A. (2012). *Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones*. Repositorio Institucional de CIQA.
- Gupta, K., & Ghosh, U.C. (2009). Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III) titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 161, 884-892.
- Herrera, K.L. (2011). *Degradación de materia orgánica por medio del proceso fotofenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad. efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua* (Trabajo fin de grado).Universidad del Valle.
- Hodjati, S., Bernhardt, P., Petit, C., Pitchon, V., & Kiennemann, A. (1998). Removal of NO<sub>x</sub>: Part I. Sorption/desorption processes on barium aluminate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19(3-4), 209-219.
- Hodjati, S., Bernhardt, P., Petit, C., Pitchon, V., & Kiennemann, A. (1998). Removal of NO<sub>x</sub>: Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19(3-4), 221-232.

Keely, W. M., & Maynor, H. W. (1963). Thermal Studies of Nickel, Cobalt, Iron and Copper Oxides and Nitrates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8(3), 297-300.

King' Ori, A. M. (2011). A review of the uses of poultry eggshells and shell membranes. *International Journal of Poultry Science*, 10(11), 908-912.

Laca, A., Laca, A., & Díaz, Mario. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of Environmental Management*, 197, 351-359.

Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento. Boletín Oficial del Estado, 170, de 17 de julio de 2002. Recuperado de: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2002/BOE-A-2002-14187-consolidado.pdf>

Lu, F., & Astruc, D. (2018). Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 356, 147-164.

Martinson, C. A., & Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 406-411.

Mostafavi, E., Mahinpey, N., Rahman, M., Sedghkerdar, M.H., & Gupta, R. (2016). Highpurity hydrogen production from ash-free coal by catalytic steam gasification integrated with dry-sorption CO<sub>2</sub> capture. *Fuel*, 178, 272-282.

Nezhadheydari, H., Tavabe, K.R., Mirvaghefi, A., Heydari, A., & Frinsko, M. (2019). Effects of different concentrations of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT magnetic nanoparticles separately and in combination on aquaculture wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100414.

Osman, A.I., Abu-Dahrieh, J.K., Laffir, F., Curtin, T., Thompson, J.M., & Rooney, D.W. (2016). A bimetallic catalyst on a dual component support for low temperature total methane oxidation. *Appl. Catal. B: Environ*, 187, 408-418.

Pérez, R. S., & Campos, V. M. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Tecnología en Marcha*, 28(3), 45-54.

Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Boletín Oficial del Estado, 312,

de 30 de diciembre de 1995. Recuperado de:  
<https://www.boe.es/boe/dias/1995/12/30/pdfs/A37517-37519.pdf>

Reyero, I., Bimbela, F., Navajas, A., Arzamendi, G., & Gandía, L. M. (2015). Issues concerning the use of renewable Ca-based solids as transesterification catalysts. *Fuel*, 158, 558-564.

Rodas, J., Ribeiro, A. A., & Monteiro, M. (2018). Producción y caracterización de óxido de calcio a partir de fuentes alternativas para uso como un precursor en la síntesis de hidroxiapatita. Trabajo presentado en el *XIII Congreso Brasileño de Ingeniería y Ciencia de Materiales*, Foz de Iguazu, Brasil.

Román, L. E., Castro, F., Maúrtua, D., Condori, C., Vivas, D., Bianchi, A. E., Paraguay-Delgado, F., Solis, J.L., & Gómez, M. M. (2017). Nanopartículas de CuO y su propiedad antimicrobiana en cepas intrahospitalarias. *Revista Colombiana de Química*, 46(3).

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.

Sánchez, M. G. (2013). *Coagulación-floculación y separación de sólidos disueltos y suspendidos en un lixiviado estabilizado de vertedero* (Trabajo fin de máster). Universidad de Oviedo.

Senesi, N., & Loffredo, E. (1999). *The chemistry of soil organic matter. Soil physical chemistry*, 2, 239-370. CRC Press

Sengan, M., & Veerappan, A. (2019). N-myristoyltaurine capped copper nanoparticles for selective colorimetric detection of Hg<sup>2+</sup> in wastewater and as effective chemocatalyst for organic dye degradation. *Microchemical Journal*, 148, 1-9.

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.

Stadelman, W. J., Newkirk, D., & Newby, L. (2017). *Egg science and technology*. CRC Press.

Stevenson, F. J. (1982). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, Nueva York.

Tan, Y. H., Abdullah, M. O., & Nolasco-Hipolito, C. (2015). The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 589-603.

Urrea, J.L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M., 2017. Wet oxidation of the structural sludge fractions. *J. Clean. Prod.* 168, 1163–1170.

Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.

Zhang, D., Wei, S., Kaila, C., Su, X., Wu, J., Karki, A. B., Young, D.P., & Guo, Z. (2010). Carbon-stabilized iron nanoparticles for environmental remediation. *Nanoscale*, 2(6), 917-919.

Zhang, G., Ren, Z., Zhang, X., & Chen, J. (2013). Nanostructured iron (III)-copper (II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. *Water Research*, 47(12), 4022-4031.

Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P., & Wu, R.C., (2007a). Preparation and evaluation of a novel FeMn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research* 41, 1921-1928.

Zhang, Y., Yang, M., Dou, X.M., He, H., & Wang, D.S. (2005). Arsenate adsorption on an FeCe bimetal oxide adsorbent: role of surface properties. *Environmental Science & Technology* 39, 7246-7253.

## **7.2. Bibliografía web**

WEB 1 (junio, 2019): <https://www.mapa.gob.es/es/>

WEB 2 (junio, 2019): <https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/temas/trazabilidad-animal/registro/default.aspx> SITRAN 2019

WEB 3 (junio, 2019): <https://www.institutohuevo.com/>

WEB 4 (junio, 2019): [https://www.hyline.com/userdocs/pages/TU\\_EQ\\_SPN.pdf](https://www.hyline.com/userdocs/pages/TU_EQ_SPN.pdf)

- WEB 5 (junio, 2019): <https://www.cogersa.es/metaspacesportal/14498/19173>
- WEB 6 (junio, 2019): <https://www.sothis.tech/el-internet-de-las-nano-cosas-iot-internet-of-nanothings/>
- WEB 7 (junio, 2019):<https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/12/03/108530>
- WEB 8 (junio, 2019): <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-elemental>
- WEB 9 (junio, 2019):<https://eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/>
- WEB 10 (junio, 2019): <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-de-fluorescencia-de-rayos-x>
- WEB 11 (junio, 2019): <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
- WEB 12 (junio, 2019): <http://www.sct.uniovi.es/unidades>